

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Propriedades Térmicas do Modelo de Ising com Competição Dipolar

Mateus Fontana Michelon

Dissertação realizada sob orientação do Professor Dr. Daniel Adrián Stariolo e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.*

Porto Alegre
Abril de 2005.

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e publicado em Phys. Rev. B 73, 184425 (2006).

Este trabalho é dedicado, com amor, à Carol

Agradecimentos

Agradeço antes de tudo a Deus

Agradeço à pessoa que foi fundamental para a realização deste trabalho: meu orientador, Daniel, pela dedicação, paciência e disposição em todos os momentos ao longo desses dois anos.

Ao colega Lucas, pelas idéias, discussões e sugestões.

A todos os colegas da sala M204: ao Marcos André, ao João, ao Thunder, ao Mário, à Márcia, ao Mauro, ao Evgeni, ao Magno, ao Marcelo e à Ana, pelo companheirismo e solicitude, e aos parceiros Fernando e Wilson.

À comunidade do IF-UFRGS, professores, colegas e funcionários (em especial ao Seu Valdomiro)

A todos os amigos

Ao CNPq pelo apoio financeiro

À minha família

“Ninguém, a não ser os que já a experimentaram, pode imaginar a sedução da ciência. Em outros tipos de estudos vai-se até onde os outros foram antes de nós, e nada mais há para se conhecer, mas quando se trata da ciência o terreno é inesgotável para as descobertas e as maravilhas.”

Frankenstein, Mary Shelley

Resumo

O modelo bidimensional de Ising com interações competitivas entre um termo ferromagnético, de curto alcance, e outro antiferromagnético, de longo alcance, é o modelo mais simples para descrever filmes finos e materiais magnéticos quase-bidimensionais. A frustração, introduzida pelo termo dipolar no Hamiltoniano, é responsável por uma dinâmica lenta e uma fenomenologia rica. Neste trabalho estudamos as propriedades de equilíbrio e fora de equilíbrio do modelo Ising-Dipolar para certos valores de δ (parâmetro que mede a intensidade de uma interação frente à outra). Calculamos várias quantidades termodinâmicas, como energia livre, entropia e calor específico, e determinamos a natureza da transição de fase para $\delta = 1$. Verificamos que a relaxação da função de autocorrelação spin-spin, acima da temperatura de transição, é do tipo *stretch exponential*. Além disso, realizamos experiências de não equilíbrio, como *coarsening*, em que verificamos a presença de uma fase metaestável, e histerese, em que conseguimos super-resfriar a fase desordenada para $\delta = 2$.

Abstract

The two-dimensional Ising model with competitive short-range ferromagnetic and long-range antiferromagnetic interactions, is the simplest model to describe thin films and quasi-two-dimensional magnetic materials. The frustration, introduced by the dipolar term in the Hamiltonian, is responsible for a slow down in the dynamics and a rich phenomenology. In this work we studied the equilibrium and off-equilibrium properties of the Ising-Dipolar model for certain δ values (parameter that measures the intensity between the two terms). We calculated several thermodynamical quantities, as free energy, entropy and specific heat, and checked the nature of the phase transition for $\delta = 1$. We verified that the relaxation of the spin-spin autocorrelation function, above the transition temperature, is stretch exponential. Moreover, we did out of equilibrium experiments, as coarsening, where we verified the presence of a metastable phase, and hysteresis, where we supercooled the disordered phase for $\delta = 2$.

Conteúdo

Introdução	1
1. O Modelo	2
1.1 Motivação	2
1.2 O Hamiltoniano para Filmes Finos Magnéticos	8
1.3 Transição de Reorientação dos Spins	9
1.4 O Estado Fundamental	12
1.5 O Diagrama de Fases	12
2. Mecânica Estatística e Método de Monte Carlo	18
2.1 Termodinâmica	18
2.2 Mecânica Estatística	22
2.3 Método Monte Carlo	23
2.3.1 Probabilidade de Aceitação e Algoritmo de Metrópolis	26
2.4 Esquema do Programa	27
3. Propriedades de Equilíbrio e Fora de Equilíbrio	34
3.1 Propriedades de Equilíbrio	34
3.1.1 Quantidades Termodinâmicas	34
3.1.2 Função de Autocorrelação	40
3.2 Propriedades Fora de Equilíbrio	47
3.2.1 Crescimento de Domínios e Nucleação	47
3.2.2 Histerese	55
Conclusões	62
A. Técnica das Somas de Ewald para Interação Dipolar em 2D	64
A.1 Introdução	64

A.2	Partição	66
A.3	Interação Dipolar de Curto Alcance	66
A.4	Interação Dipolar de Longo Alcance	67
A.5	Implementação	67
Referências	69

Introdução

O modelo de Ising é um dos mais importantes e universais da mecânica estatística. Inicialmente proposto por Ising para estudar a transição de fase em um ferromagneto, tem sido usado na descrição de sistemas tão diversos como ligas binárias, sistemas magnéticos desordenados e redes de neurônios, para citar alguns exemplos. Na física da matéria condensada é o modelo mais simples para sistemas com anisotropia magnética.

O modelo Ising-Dipolar descreve um material magnético quase-bidimensional, cujos momentos magnéticos apontam na direção perpendicular ao plano. Nesta direção, os spins se alinham em faixas de magnetizações com sinais opostos, formando um padrão macroscópico modulado. Qual deve ser a interação que quebra a homogeneidade da fase ferromagnética de Ising e forma o padrão modulado? É a interação competitiva dipolo-dipolo que, apesar de ser geralmente desprezada por sua pequena magnitude, em nosso sistema é responsável por uma rica fenomenologia.

Uma das propriedades básicas introduzidas pela interação dipolar é a frustração, pois não existe configuração que minimize simultaneamente a energia dipolar e a de Ising ferromagnética. Conseqüentemente, o sistema visita um grande número de estados até relaxar, a dinâmica é lenta e o espaço de fases rugoso.

Interessados em estudar o comportamento desse sistema, investigamos as propriedades termodinâmicas e dinâmicas. Simulamos e calculamos a energia interna, energia livre, entropia e calor específico e determinamos a ordem da transição de fase para $\delta = 1$. Medimos também a função de autocorrelação spin-spin para saber como o sistema relaxa para o equilíbrio. Estudamos a nucleação e o crescimento de domínios ao resfriarmos o sistema desde uma fase de alta temperatura até uma fase de baixa temperatura. Para finalizar, calculamos o parâmetro de ordem e a energia interna em experiências de histerese.

Capítulo 1

O Modelo

1.1 Motivação

Os filmes finos magnéticos descritos pelo Hamiltoniano Ising-Dipolar pertencem a uma classe muito grande de sistemas físicos e químicos que apresentam padrões e texturas similares [1].

Se analisarmos com cuidado cada um desses padrões, identificamos pequenas estruturas que se repetem. Em sistemas bidimensionais são, principalmente, faixas (*stripes*) e estruturas circulares (“bolhas”). Já em sistemas tridimensionais são camadas, tubos e estruturas esféricas imersas em um substrato homogêneo. A predominância dessas estruturas regulares leva ao surgimento de padrões muito similares em sistemas bastante distintos, independentemente de suas interações microscópicas. Por exemplo, na figura (1.1)(A) temos um filme de um material supercondutor do tipo I, em um estado de equilíbrio, e na figura (1.1)(C) temos uma mistura química fora de equilíbrio, ambos apresentando o mesmo tipo de padrões. Por outro lado, a escala característica, ou o período, desses padrões podem variar desde escalas mesoscópicas de centenas de angstroms em fases “encrespadas” de certos fosfolipídios [figura (1.1)(B)], passando por micrômetros em fases moduladas de filmes finos [figura (1.2)(A) e (B)], até centímetros em padrões gerados por instabilidades de Rayleigh-Bénard [figura (1.1)(D)].

As figuras (1.2) e (1.3) são exemplos de configurações em sistemas de duas e três dimensões. Temos estruturas de faixas e bolhas em filmes finos magnéticos [figura (1.2)(A) e (1.2)(B)] e em ferrofluidos [figura (1.2)(C) e (1.2)(D)]. As morfologias de faixas e bolhas também surgem em filmes de Langmuir, que são camadas moleculares insolúveis adsorvidas na interface ar-água. As camadas são compostas por moléculas anfifílicas, como fosfolipídios e ácidos graxos, cujos grupos polares formam momentos de dipolo elétrico [figura (1.3)(A) e (1.3)(B)]. De maneira análoga, lipídios e copolímeros (*diblock copolymers*) se organizam em estruturas lamelares [figura (1.3)(C)] ou em tubos cilíndricos [figura (1.3)(D)].

O aparecimento de padrões macroscópicos e mesoscópicos similares em sistemas tão

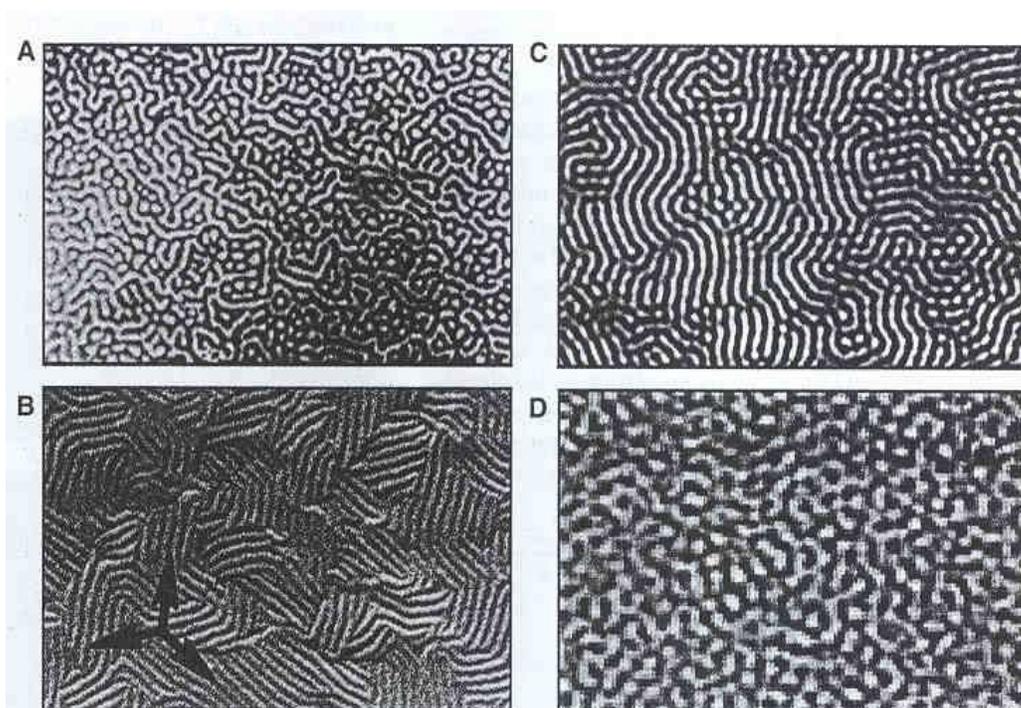


Fig. 1.1: Amostragem de padrões de domínios de faixas (stripes) em sistemas físicos e químicos (adaptado de [1]). (A) Regiões normais e supercondutoras alternadas, na superfície de um supercondutor do tipo I, em seu estado intermediário. O padrão foi induzido por um campo magnético; período $\sim 7\mu\text{m}$. (B) Fase “encrespada” em uma vesícula composta por fosfolipídios; período $\sim 240\text{Å}$. (C) Padrões estacionários em um sistema químico, período $\sim 0,25\text{ mm}$. (D) Fotografia de flutuações de um gás CO_2 sofrendo instabilidade de Rayleigh-Bénard; período 1cm .

distintos sugere um mecanismo universal de formação desses padrões. Em primeiro lugar interpretamos os padrões como sendo manifestações de fases moduladas. Sua organização espacial periódica é atribuída a interações *competitivas*, favorecendo o surgimento de inhomogeneidades espaciais em um estado fundamental homogêneo. Os domínios representam modulações no parâmetro de ordem, como a magnetização em filmes finos e a polarização em filmes ferroelétricos. O período de modulação é determinado pela relação entre as intensidades das interações competitivas e pode ser mudado pela variação de parâmetros como temperatura, número de monocamadas e campos magnéticos ou elétricos.

Veremos adiante que utilizamos todas essas idéias para descrever o modelo Ising-Dipolar. Portanto o estudo deste sistema em particular pode ser estendido de forma natural a uma grande classe de sistemas que apresentam a mesma fenomenologia.

Outra motivação é o grande potencial tecnológico dos sistemas descritos pelo Hamiltoniano Ising-Dipolar, como filmes ultrafinos e materiais magnéticos quase-bidimensionais [2]. Os exemplos mais comuns são filmes de Fe sobre um substrato de Cu, ou Co sobre Au [3], e camadas de terras-raras que ocorrem em estruturas de perovskita $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde RE representa um terra-rara da família dos lantanídeos [2]. Os filmes de metal sobre metal encontram aplicações tecnológicas em dispositivos eletrônicos, armazenamento de dados e processos que envolvem catálise. Os filmes moleculares, descritos anteriormente, têm aplicações em biotecnologia e farmacologia e ambos os filmes têm aplicações promissoras em nanotecnologia.

Outra motivação é a possibilidade do modelo de spin de rede Ising-Dipolar ser um bom modelo para a dinâmica de vidros estruturais bidimensionais. A competição entre a interação ferromagnética de curto alcance (que induz ordem) e a interação antiferromagnética dipolar (que frustra o sistema e introduz degenerescência nos estados) é responsável por uma dinâmica lenta, principalmente a temperaturas baixas. Essa dinâmica lenta também está presente em vidros estruturais, como os vidros de janela. Ela aparece quando um líquido super-resfriado entra em um regime de temperatura em que os tempos de relaxação crescem rapidamente até ultrapassar a escala de tempos acessível experimentalmente. Neste momento o sistema fica preso em uma fase desordenada chamada vidro estrutural, a difusão é praticamente nula e a dinâmica extremamente lenta. Os modelos propostos para descrever este comportamento possuem desordem imposta no Hamiltoniano, como no modelo SK, que possui acoplamentos J_{ij} aleatórios, ou o modelo de Ising com campos aleatórios.

O problema é que a desordem configuracional dos vidros estruturais não é causada por aleatoriedade no Hamiltoniano, mas por termos determinísticos.

Nos últimos anos houve considerável esforço em tentar encontrar um modelo de spins de rede capaz de descrever as propriedades termodinâmicas e dinâmicas dos vidros estruturais. O modelo Ising-Dipolar não possui desordem aleatória, mas termos determinísticos, que

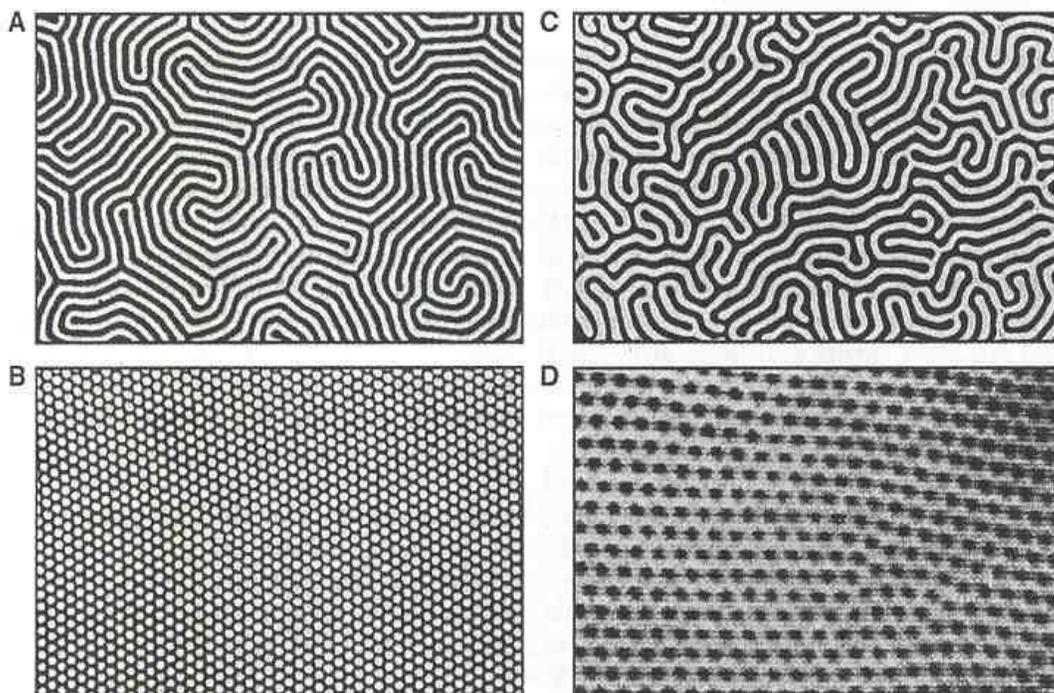


Fig. 1.2: Domínios em fluidos e sólidos magnéticos (adaptado de [1]). Fase de faixas (A) e bolhas (B) em um filme ferromagnético; período $\sim 10\mu\text{m}$. (C e D) Ferrofluido confinado entre duas placas de vidro, sujeito a um campo magnético perpendicular à camada de fluido exibindo fases labirínticas (C) e de bolhas (D); período $\sim 4\mu\text{m}$.

competem e frustram a ordem do sistema, gerando uma fenomenologia similar a de líquidos super-resfriados e vidros [4]. Além disso, acredita-se que todo o comportamento dinâmico dos vidros pode ser explicado em função da competição entre um termo repulsivo, de curto alcance, e um termo atrativo, de longo alcance, de um potencial molecular do tipo *Lennard Jones*. Resumindo queremos entender um pouco mais a fenomenologia do modelo Ising-Dipolar, porque é um bom candidato para descrever vidros estruturais bidimensionais.

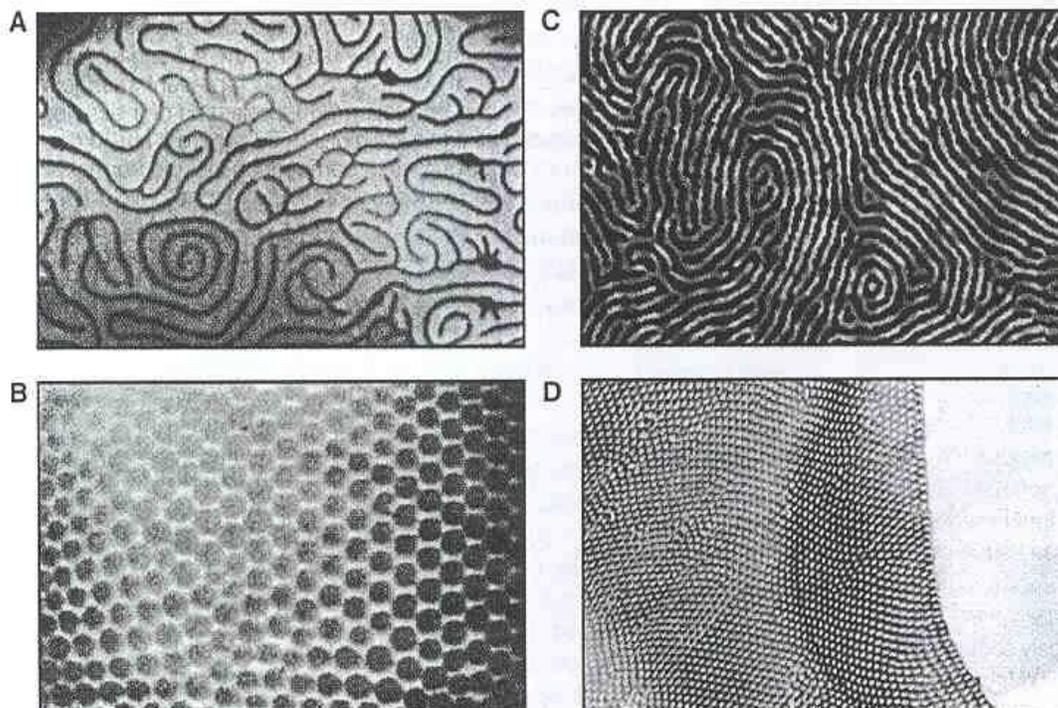


Fig. 1.3: *Fases de faixas e de bolhas em sistemas orgânicos 2D e 3D (adaptado de [1]). (A e B) Filme orgânico monomolecular (filme de Langmuir) confinado em uma interface ar-água exibindo fase de faixas (período $\sim 3,5\mu\text{m}$) e fase de bolhas (período $\sim 20\mu\text{m}$). (C e D) Filme de polímeros (diblock copolymers) exibindo fase de faixas (período $\sim 400\text{Å}$) e fase de bolhas (período $\sim 160\text{Å}$).*

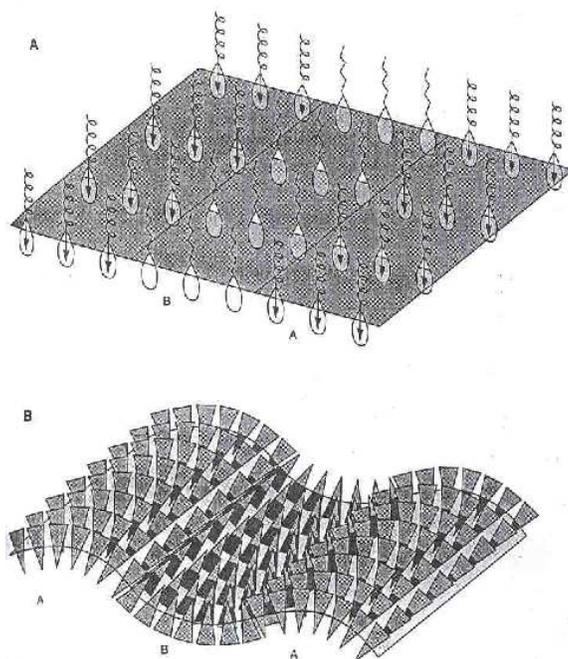


Fig. 1.4: *Interações competitivas em interfaces curva e plana (adaptado de [1]). (A) Representação esquemática de domínios de dipolo em uma interface ar-água. Interações dipolo-dipolo estabilizam arranjos periódicos de domínios A e B, os quais são moléculas que carregam momentos de dipolo $\mu_A \gg \mu_B \approx 0$. (B) Representação esquemática de uma membrana ondulada, composta por duas moléculas incompatíveis A e B. O empacotamento de triângulos regulares e invertidos favorece, respectivamente, distorções convexas e côncavas da membrana.*

1.2 O Hamiltoniano para Filmes Finos Magnéticos

Um ferromagneto tridimensional, abaixo da temperatura de *Curie*, geralmente possui magnetização zero, pois é formado por pequenas regiões onde a magnetização aponta em diferentes direções. Essas regiões são chamadas de domínios e possuem um tamanho linear típico de $10\mu\text{m}$. Elas são separadas por *paredes* ao longo das quais a magnetização varia continuamente, desde um domínio até outro.

A magnetização dentro de cada domínio é devida à interação de troca \mathcal{H}_{exc} (de origem quântica, mas descrita classicamente), que tende a alinhar os momentos magnéticos próximos. A existência de domínios é devida à energia dipolar \mathcal{H}_{dip} que, a rigor, é a verdadeira interação magnética entre os spins. Esta energia de longo alcance também é chamada de “energia magnetostática” ou “anisotropia da forma”, porque sua minimização depende fortemente da forma da amostra. Sabemos também que os domínios não apontam em direções aleatórias, mas em direções que dependem dos eixos, devido à energia magneto-cristalina \mathcal{H}_{an} . Finalmente devemos considerar a influência de um campo externo \mathcal{H}_{ext} na energia dos spins. Portanto, a configuração magnética do sistema tridimensional depende da minimização da energia total

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{exc}} + \mathcal{H}_{\text{dip}} + \mathcal{H}_{\text{an}} + \mathcal{H}_{\text{ext}}. \quad (1.1)$$

Vamos analisar a influência de cada uma das interações, no caso do sistema ser um filme fino, para justificar a escolha do Hamiltoniano do modelo Ising-Dipolar. Para começar, escrevemos cada um dos termos do Hamiltoniano (1.1) para um sistema magnético bidimensional, na aproximação contínua. O primeiro termo

$$\mathcal{H}_{\text{exc}} = \frac{J}{2} \int d\vec{x} (\nabla \vec{S})^2 \quad (1.2)$$

é a interação de troca de Heisenberg. O segundo termo

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \mathcal{H}_{\text{dip}}^{(1)} + \mathcal{H}_{\text{dip}}^{(2)} \quad (1.3)$$

é a energia dipolar, que pode ser convenientemente dividida na parte rotacionalmente invariante

$$\mathcal{H}_{\text{dip}}^{(1)} = \frac{\Omega}{8\pi} \int \frac{d\vec{x} d\vec{x}'}{|\vec{x} - \vec{x}'|^3} \vec{S}(\vec{x}) \cdot \vec{S}(\vec{x}') \quad (1.4)$$

e na parte anisotrópica

$$\mathcal{H}_{\text{dip}}^{(2)} = -\frac{3\Omega}{8\pi} \int \frac{d\vec{x} d\vec{x}'}{|\vec{x} - \vec{x}'|^3} (\vec{S}(\vec{x}) \cdot \vec{n})(\vec{S}(\vec{x}') \cdot \vec{n}), \quad (1.5)$$

onde $\vec{n} \equiv (\vec{x} - \vec{x}')/|\vec{x} - \vec{x}'|$ e $\Omega > 0$ é uma constante que mede a intensidade da energia dipolar. Na aproximação contínua devemos excluir a integração na região em torno de $\vec{x} = \vec{x}'$, pois cada spin não interage consigo mesmo.

O termo $\mathcal{H}_{\text{dip}}^{(1)}$ representa o acoplamento antiferromagnético de longo alcance, enquanto $\mathcal{H}_{\text{dip}}^{(2)}$ representa a anisotropia do plano cristalino. De fato, este termo se anula para um estado colinear perpendicular (estado \perp), porque $\vec{S} \cdot \vec{n} \equiv 0$, ao passo que para um estado colinear paralelo (estado \parallel) tem o valor negativo:

$$-\frac{3\Omega}{8\pi} \int \frac{d\vec{x}d\vec{x}'}{|\vec{x} - \vec{x}'|^3} (\vec{S} \cdot \vec{n})^2. \quad (1.6)$$

Portanto, a configuração \parallel é energeticamente favorecida em relação à \perp . O terceiro termo

$$\mathcal{H}_{\text{an}} = -\frac{K}{2} \int d\vec{x} S_z^2(\vec{x}) \quad (1.7)$$

é a anisotropia causada pelo campo cristalino. Ela aparece porque, em um filme fino, a direção \hat{z} (perpendicular ao filme) não é equivalente à direção do plano. Se a constante K for negativa, a configuração que minimiza (1.7) corresponde à projeção zero dos spins na direção \hat{z} e, portanto, à ausência de domínios. Consideramos, então, apenas o caso $K > 0$. Finalmente, o termo \mathcal{H}_{ext} é zero, porque não estudamos o sistema na presença de um campo.

A relação entre os termos do Hamiltoniano pode ser interpretada desta forma: uma estrutura de domínios modulada surge da competição entre a interação $\mathcal{H}_{\text{dip}}^{(1)}$ antiferromagnética, de longo alcance e fraca, e a interação \mathcal{H}_{exc} ferromagnética, de curto alcance e forte, para qualquer valor da constante dipolar. Além disso, a competição entre a interação $\mathcal{H}_{\text{dip}}^{(2)}$ anisotrópica \parallel (que favorece a orientação na direção do plano) e a interação \mathcal{H}_{an} anisotrópica \perp (que favorece a orientação perpendicular ao plano) pode produzir uma transição de fase na orientação dos spins, do estado \perp para o estado \parallel ¹.

1.3 Transição de Reorientação dos Spins

Na figura (1.5) mostramos o diagrama de fases qualitativo no espaço dos parâmetros K/Ω e J/Ω [5]. À medida que a razão K/Ω decresce, o sistema passa da configuração colinear \perp para a configuração colinear \parallel .

¹ Encontramos na literatura uma transição no sentido inverso. O filme fino Ni sobre Cu(001) tem orientação dos spins na direção do plano quando o número de camadas é menor que sete. Acima desta espessura crítica os momentos magnéticos passam a apontar na direção perpendicular ao plano. Este resultado é particularmente interessante para aplicações em armazenamento de dados, porque filmes mais espessos são mais fáceis de produzir e menos frágeis e a orientação desejada para os spins é a perpendicular ao plano [2].

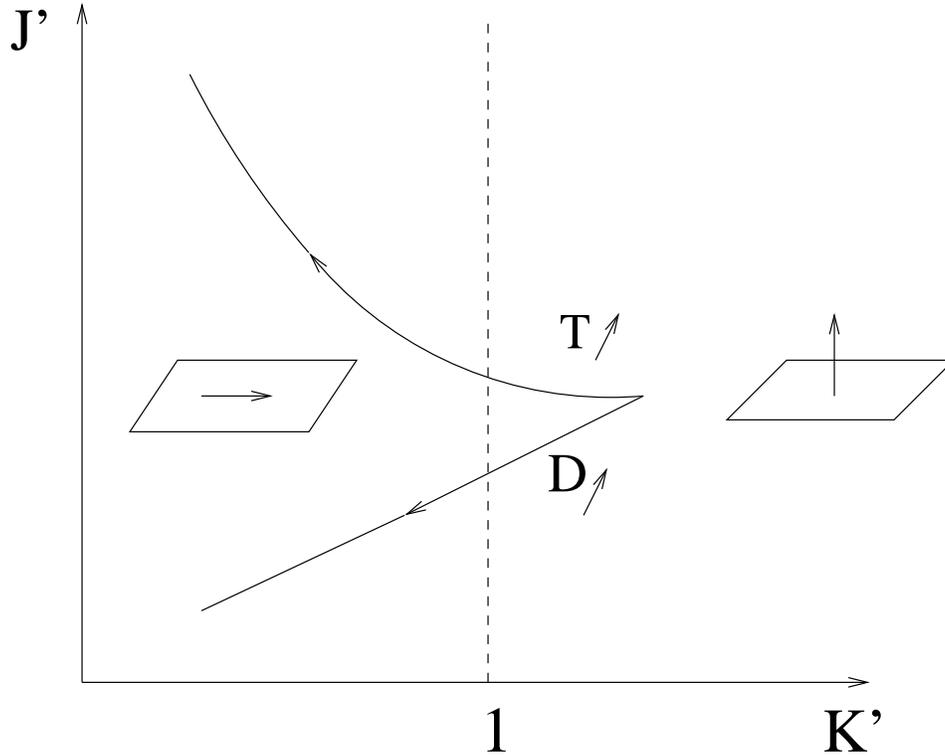


Fig. 1.5: Diagrama de Fases a $T = 0$ no plano (K', J') , onde $K' = K/\Omega$ e $J' = J/\Omega$ (adaptado de [5]). Os parâmetros não possuem unidades porque o diagrama é essencialmente qualitativo. A linha tracejada corresponde à separação entre as configurações \perp e \parallel . Partindo de um filme fino com magnetização \perp , observamos uma transição de fase de reorientação dos spins, ao aumentarmos a temperatura ou a espessura da amostra.

Experimentalmente, o diagrama de fases pode ser visitado ao variarmos a temperatura e/ou a espessura D .² No caso de variarmos a espessura, a anisotropia Ω - que favorece o alinhamento \parallel - cresce com D , enquanto a anisotropia K - que favorece o alinhamento \perp - se mantém constante (devido ao seu caráter de superfície). Isto significa que a razão K/Ω decresce à medida que D aumenta até que, na espessura crítica D_c , ocorre a transição do estado \perp para o estado \parallel . Esta transição é chamada Transição de Fase de Reorientação.

² Quando analisamos o efeito da espessura na orientação dos spins, devemos considerar, obviamente, a versão tridimensional do Hamiltoniano (1.1).

O mesmo fenômeno de reorientação pode ser observado ao aumentarmos a temperatura, antes que a transição ferro-paramagnética ocorra. Neste caso devemos levar em conta o efeito das flutuações térmicas, que efetivamente enfraquece os parâmetros (J, K, Ω) . Em outras palavras, a transição de reorientação ocorre devido a um significativo decaimento da anisotropia \perp em relação à anisotropia \parallel , à medida que a temperatura aumenta. Assim, quando $K(T) < \Omega(T)$ o estado \parallel será o de menor energia e a transição ocorrerá.

Em nosso trabalho estamos interessados em descrever filmes magnéticos ultrafinos, ou seja, filmes com espessura menor que D_c (geralmente da ordem de cinco monocamadas). Neste limite a configuração de spins que minimiza o Hamiltoniano (1.1) é a \perp . Mais especificamente, estudamos o sistema no limite em que o número de camadas é um, ou seja, o sistema é bidimensional. Neste limite o termo de anisotropia dipolar $\mathcal{H}_{\text{dip}}^{(2)}$ é nulo, o termo \mathcal{H}_{an} é constante e os spins de Heisenberg se reduzem a spins de Ising, porque nos restringimos a uma só direção. Portanto o Hamiltoniano (1.1), escrito na versão discreta, se reduz, a menos de uma constante, a

$$\mathcal{H}' = -J_0 \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + J_d \sum_{(i,j)} \frac{S_i S_j}{r_{ij}^3}, \quad (1.8)$$

onde S_i é o spin do sítio i , que pode assumir o estado $+1$ ou -1 (para cima ou para baixo). O primeiro somatório é sobre os vizinhos mais próximos (devemos ter o cuidado de somar o par ij apenas uma vez). $J_0 > 0$ é a constante de troca e mede a intensidade da interação ferromagnética. O segundo somatório é uma soma dupla sobre todos os spins da rede. $J_d > 0$ representa a intensidade da interação dipolar antiferromagnética. A interação é de longo alcance e decai com r^3 ; r_{ij} é a distância entre os spins i e j , medida em unidades da rede. Para termos uma relação entre J_0 e J_d vamos dividir (1.8) por J_d e definir o Hamiltoniano adimensional

$$\mathcal{H} = -\delta \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + \sum_{(i,j)} \frac{S_i S_j}{r_{ij}^3}, \quad (1.9)$$

onde $\delta = J_0/J_d$.³ A energia é medida em unidades de J_d , que assumimos ser *sempre* positivo (antiferromagnético). Portanto $\delta > 0$ implica em J_0 ferromagnético e $\delta < 0$ implica em J_0 antiferromagnético.

³ A definição do Hamiltoniano nas referências [2, 6, 7] é um pouco diferente da nossa. Enquanto que naqueles artigos o termo dipolar contém uma soma sobre todos os pares de spins (ij e ji) em nosso trabalho somamos apenas um dos dois pares. Portanto a equivalência entre as duas definições é $\delta = J/2$, onde J é o parâmetro de troca naquelas referências. Como o parâmetro dipolar estabelece as unidades de energia em nosso trabalho, há um fator $1/2$ entre as temperaturas de transição obtidas naqueles trabalhos e no nosso.

1.4 O Estado Fundamental

Nesta seção vamos determinar a configuração de spins que minimiza o Hamiltoniano (1.9). Em primeiro lugar analisemos o termo de Ising e o dipolar separadamente. O estado fundamental de um Hamiltoniano de Ising com $J_0 > 0$ é ferromagnético: todos os spins estão alinhados (para cima ou para baixo). Já se $J_0 < 0$ o estado fundamental é antiferromagnético: todos os spins estão antialinhados com seus vizinhos mais próximos. Para o Hamiltoniano dipolar ($J_d > 0$) o estado fundamental é antiferromagnético.

Agora analisemos o estado que minimiza o termo de Ising e dipolar juntos. Para $\delta < 0$ o estado fundamental é obviamente o antiferromagnético. Mas para $\delta > 0$ não sabemos, a priori, qual é o estado fundamental. Poderíamos cogitar que é do tipo “tabuleiro de xadrez”, onde cada quadrado representa um agrupamento de spins alinhados. Também poderíamos especular que no limite $\delta \gg 1$ o estado fundamental é ferromagnético. No entanto, MacIsaac e coautores provaram analiticamente que o estado fundamental do Hamiltoniano (1.9) é de faixas (*stripes*) para valores de δ maiores que $\delta_a \approx 0,425$ [6]. Se $\delta < \delta_a$ o estado fundamental é antiferromagnético; se $\delta > \delta_a$ sempre existe uma configuração de faixas h , cuja energia é menor que a da configuração ferromagnética e “tabuleiro de xadrez”. Em outras palavras, a presença da interação dipolar, mesmo com intensidade infinitesimal, frustra a ordem ferromagnética, favorecendo a formação de faixas. MacIsaac e coautores também mostraram que, para valores altos de δ , a largura h cresce exponencialmente $h \sim e^{\delta/2}$ (largura h bastante sensível a um pequeno acréscimo de δ).

1.5 O Diagrama de Fases

O diagrama de fases (δ, T), descrito na figura (1.6), foi calculado, usando simulações de Monte Carlo, inicialmente por MacIsaac e coautores [6] e posteriormente aperfeiçoado por Gleiser e coautores [8]. Primeiramente descreveremos cada fase e depois analisaremos as linhas de transição.

AF significa fase antiferromagnética, cujo estado fundamental é duplamente degenerado (o Hamiltoniano é invariante frente à troca de sinal dos spins); hi é a fase de faixas de largura $h = i$, com $i = 1, 2, \dots$. Esta fase, em um filme fino, está descrita na figura (1.8)(a) e a fase $h1$ é mostrada na figura (1.7)(a). O estado hi em uma rede translacionalmente invariante possui degenerescência $4i$, devido a translações ao longo de um eixo das coordenadas e a rotações de $\pi/2$ radianos no sistema. A fase líquido-tetragonal significa uma fase desordenada em relação à fase de faixas, porém com domínios predominantemente com cantos de ângulo reto. A figura (1.8)(b) mostra esta fase em um filme fino [10] e a figura (1.7)(c) mostra a fase obtida via simulação de Monte Carlo.

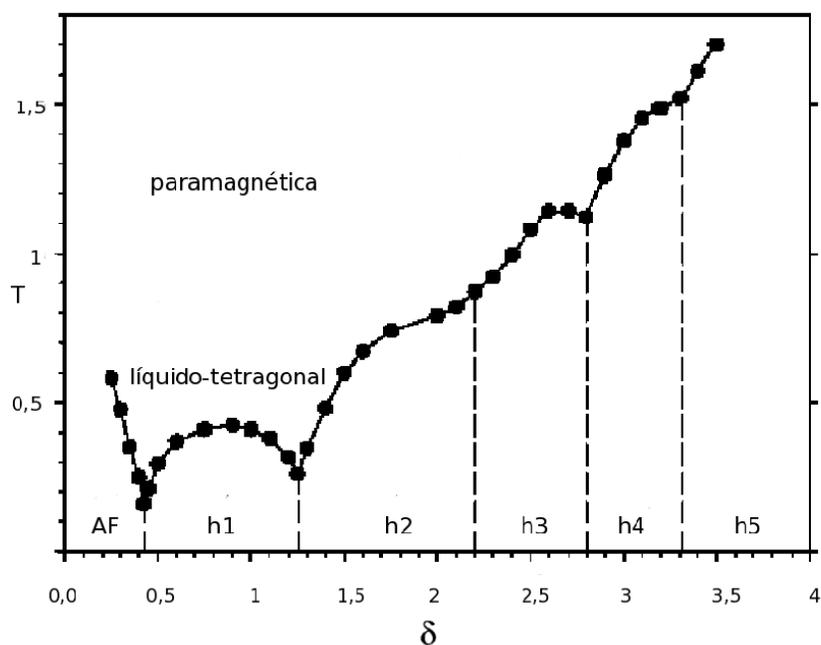


Fig. 1.6: Diagrama de fases δ versus T do modelo Ising-Dipolar. *AF* é a fase antiferromagnética; h_i é a fase de faixas de largura i ; líquido-tetragonal é o estado com simetria rotacional quádrupla e paramagnética é a fase completamente desordenada. As linhas verticais correspondem a transições de primeira ordem e a linha com círculos à transição ordem-desordem da fase de faixas para a fase líquido-tetragonal. O sistema passa continuamente da fase líquido tetragonal para a fase paramagnética.

Uma maneira de caracterizar esta fase, que possui simetria rotacional quádrupla, é através do fator de estrutura

$$S(\vec{k}) = \left\langle \left| \sum_{\vec{r}} S_{\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right| \right\rangle, \quad (1.10)$$

onde $S_{\vec{r}}$ é o spin na coordenada \vec{r} , resultando em quatro picos simétricos ao longo dos eixos principais da zona de Brillouin, mostrados no canto inferior direito da figura (1.8)(b). À medida que a temperatura aumenta os quatro picos se transformam em uma coroa circular, sinalizando uma mudança contínua da simetria quádrupla para a simetria rotacional total da fase completamente desordenada. Esta fase desordenada de alta temperatura, na qual não há existência de domínios, é chamada de fase paramagnética.

Agora nos concentraremos nas linhas de transição do diagrama de fases. As linhas verticais correspondem a transições de primeira ordem e foram obtidas por Gleiser e coautores [9] através da igualdade entre a energia livre de duas fases adjacentes. Seja $\delta_{i,i+1}$ o ponto de transição entre as fases hi e $h(i+1)$. Eles calcularam os primeiros pontos: $\delta_{1,2} = 1, 26$, $\delta_{2,3} = 2, 2$ e $\delta_{3,4} = 2, 8$. Agora analisemos a linha que separa as fases ordenadas da fase líquido-tetragonal. Neste momento é pertinente fazer um comentário: esta transição é delicada e muitos trabalhos são contraditórios em relação à sua natureza, por isso faremos uma breve descrição dos resultados obtidos por vários pesquisadores. Booth e coautores propuseram que a transição da fase de faixas para a fase tetragonal pode ser caracterizada como uma transição ordem-desordem, associada com a perda da ordem orientacional da fase de faixas [7]. Para caracterizar esta quebra de simetria eles introduziram um parâmetro de ordem

$$O = \frac{|n_v - n_h|}{n_v + n_h}, \quad (1.11)$$

onde $n_v(n_h)$ é o número de ligações verticais (horizontais) entre spins antiparalelos. O valor deste parâmetro de ordem é um para qualquer configuração de faixas e zero em qualquer configuração com simetria rotacional quádrupla. Simulações numéricas do parâmetro de ordem, realizadas por Booth e coautores para valores $\delta \geq 3$ pareciam consistentes com uma transição de fase faixa-tetragonal de **segunda ordem** [7]. Já Abanov e coautores, usando uma aproximação contínua para filmes ultrafinos, previram que a transição faixa-tetragonal deveria ser de **primeira** ordem ou as duas fases deveriam estar separadas por uma terceira fase caracterizada por defeitos nas paredes dos domínios, que eles chamaram de fase nemática de Ising [11]. Acontece que nem as simulações de Monte Carlo nem os resultados experimentais mostraram qualquer evidência desta fase. Contudo os resultados

de Booth e coautores são consistentes com uma transição de segunda ordem, ao contrário da primeira ordem prevista por Abanov e coautores. Apesar disso, Booth e coautores não excluíram a possibilidade de uma transição de primeira ordem **fraca** em seus cálculos. De fato, Cannas e coautores usando simulações de Monte Carlo, mostraram que a transição em $\delta = 2$ é de primeira ordem fraca [12]. Além disso, analisando uma versão **contínua** do modelo, mostraram que ele pertence a uma família de sistemas em que a transição de primeira ordem é esperada para qualquer valor de δ [12].

Em suma, a questão da ordem da transição para valores altos de δ , em sistemas discretos, ainda permanece em aberto. Para $\delta = 2$ Cannas e coautores mostraram forte evidência de que a transição é de primeira ordem. (É interessante notar que eles escolheram $\delta = 2$ por ser um valor para o qual a natureza da transição é mais definida.) Em nosso trabalho escolhemos o valor $\delta = 1$ para determinar a natureza da transição. Calculamos várias quantidades termodinâmicas e concluímos que a transição neste ponto é de primeira ordem.

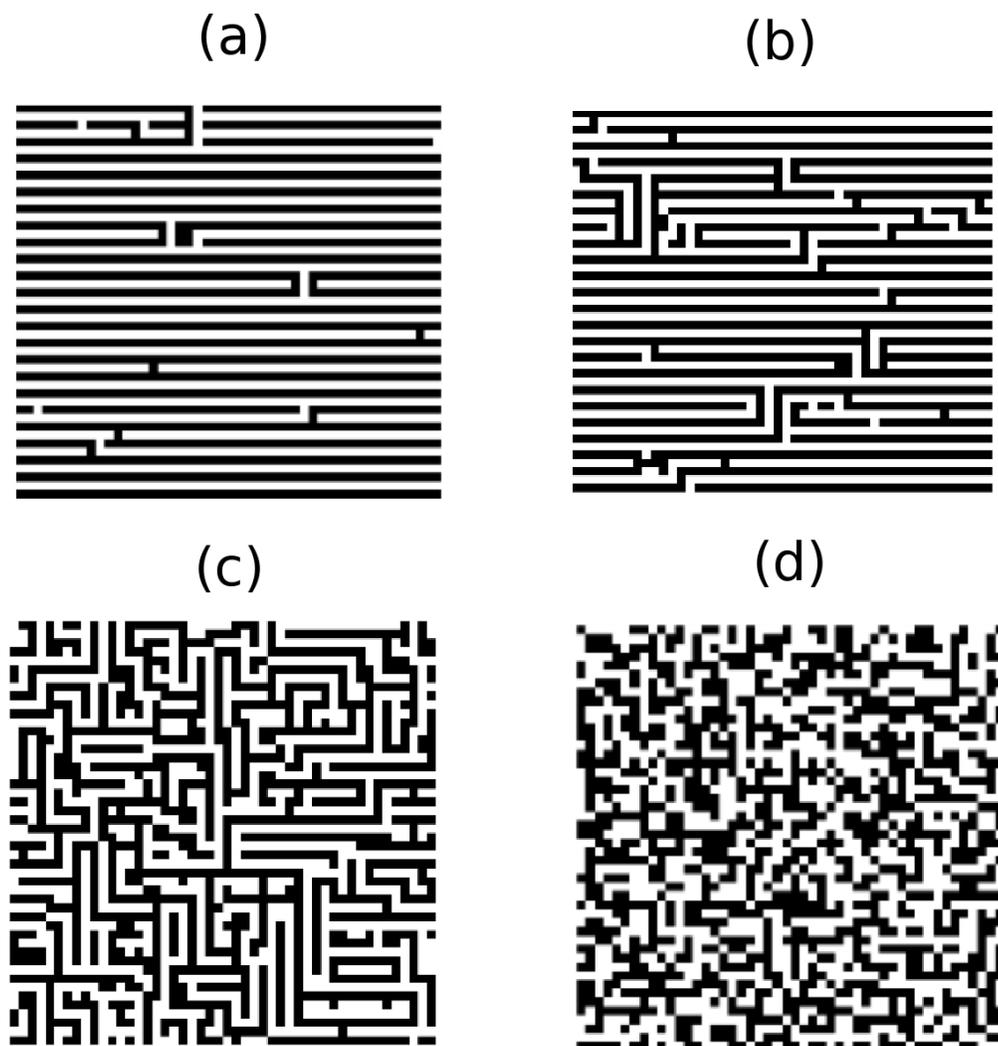


Fig. 1.7: *Típicas configurações da fase $h1$ a várias temperaturas em simulações de Monte Carlo. O tamanho do sistema é 48×48 e a temperatura de transição é $T_m = 0,4$ para $\delta = 1$. $T=0,30(a)$; $0,37(b)$; $0,43(c)$ e $2(d)$.*

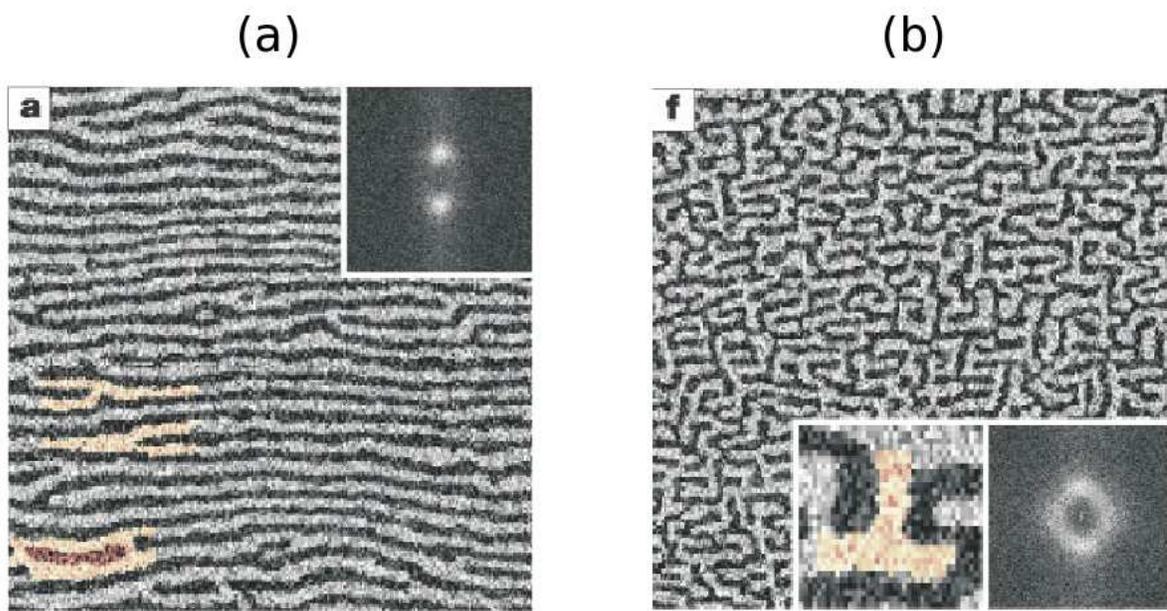


Fig. 1.8: Fase de faixas (a) e fase líquido-tetragonal (b), em um filme fino de Fe (estrutura cúbica de face centrada) sobre Cu(001) usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (scanning electron microscopy) (adaptado de [10]). O quadrado no canto superior direito de (a) e inferior direito de (b) mostra o fator de estrutura definido na equação (1.10), indicando as simetrias de cada fase. O outro quadrado em (b) é uma ampliação de um domínio típico.

Capítulo 2

Mecânica Estatística e Método de Monte Carlo

2.1 Termodinâmica

A termodinâmica estuda as propriedades macroscópicas de sistemas formados por um número muito grande de partículas. Estes sistemas são caracterizados por um conjunto muito pequeno de parâmetros macroscópicos independentes do tempo. Em nosso trabalho nos concentraremos apenas nos parâmetros relevantes para o modelo Ising-Dipolar.

Escrevamos a equação da conservação de energia, sem trabalho mecânico nem químico,

$$\Delta U = \Delta Q = T\Delta S, \quad (2.1)$$

onde ΔU é a variação da energia interna do sistema, ΔQ é a quantidade de calor fornecido ou extraído, T é a temperatura e ΔS é a variação da entropia. Definimos o calor específico por partícula

$$c \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{N} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{N} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T}, \quad (2.2)$$

onde usamos (2.1). Relembremos que o calor específico significa a quantidade de calor que devemos fornecer ao sistema para variar sua temperatura desde T até $T + dT$. Podemos escrever a energia interna U em várias representações através das transformadas de Legendre. Como o sistema Ising-Dipolar está em contato com um reservatório térmico, nos concentraremos no potencial termodinâmico F ou energia livre de Helmholtz

$$F = U - TS. \quad (2.3)$$

A entropia é obtida a partir da energia livre

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (2.4)$$

Sabemos que a entropia S deve ser uma função positiva, logo F é uma função decrescente da temperatura. Substituindo a equação acima em (2.2), reescrevemos o calor específico como

$$c = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}. \quad (2.5)$$

Sabemos que para o sistema ser estável é preciso que o calor específico seja positivo, logo F é uma função decrescente e côncava da temperatura. Estas propriedades da energia livre, entropia e calor específico serão verificadas adiante na análise termodinâmica do modelo.

Transições de Fase

Os sistemas termodinâmicos podem apresentar-se em mais de uma fase, com características macroscópicas bastante distintas. Um exemplo típico é o da água, que pode apresentar-se sob o estado sólido, líquido ou gasoso, dependendo da temperatura e pressão a que está submetida. Geralmente o estado de maior temperatura possui simetria maior. No caso da água, o estado de vapor possui muito mais operações de simetria, que o tornam invariante na escala macroscópica, do que o gelo, que possui simetria cristalina. No caso do modelo Ising-Dipolar a fase paramagnética é mais simétrica do que a fase líquido-tetragonal e a fase de faixas.

A fase termodinâmica estável de um sistema é aquela que minimiza sua energia livre. Para um certo conjunto de variáveis independentes, pode ocorrer que duas fases (ou mais) tenham a mesma energia livre. Neste caso, ou há coexistência de fases, quando as duas ou mais fases são distinguíveis, ou há criticalidade, quando não é possível distinguir uma fase da outra.

De maneira geral, se o estado do sistema mudar de maneira abrupta ao variarmos um de seus parâmetros, por exemplo a temperatura, a transição é de primeira ordem. Porém, se o estado mudar de forma contínua, a transição é de segunda ordem.¹

Na transição a energia livre é a mesma para as duas fases, mas na vizinhança da transição a variação da energia livre pode assumir dois comportamentos. Por isso a derivada primeira da energia livre em relação a suas variáveis intensivas é usada para classificar as transições de fase termodinâmicas. Se a derivada primeira da energia livre for descontínua em relação a todas as variáveis intensivas (ou seja, se a variável extensiva conjugada assumir dois valores

¹ Classificação segundo referência [13].

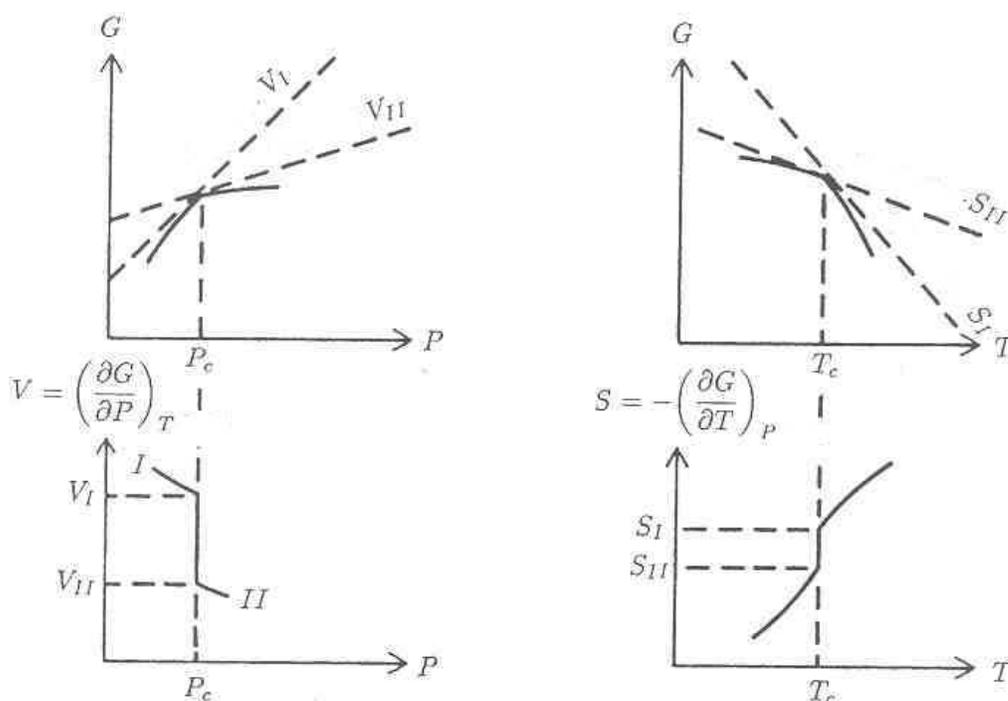


Fig. 2.1: Energia livre de Gibbs G versus P e T em um sistema PVT. A descontinuidade dos parâmetros intensivos em P_c e T_c indica que a transição é de primeira ordem. V e S são o volume e a entropia e os índices I e II indicam a fase de maior e menor temperatura, respectivamente (adaptado de [13]).

na transição), então a transição é descontínua ou de primeira ordem. Se a derivada primeira for contínua e alguma derivada de mais alta ordem não o for, então a transição é contínua ou de segunda ordem.

A figura (2.1) ilustra uma típica transição de primeira ordem em um sistema PVT (fluido simples). Podemos observar que na transição a energia livre (nesse caso a de Gibbs) é a mesma para as duas fases. A derivada primeira em relação aos parâmetros intensivos é descontínua e a derivada segunda diverge.

A figura (2.2) ilustra uma transição típica de segunda ordem. Podemos observar novamente que a energia livre é a mesma para as duas fases na transição. A derivada primeira em relação à variável intensiva é contínua e alguma derivada de mais alta ordem deve ser descontínua ou divergir.

De posse dessas informações analisaremos os observáveis termodinâmicos, como energia interna, energia livre e entropia, e verificaremos qual a ordem da transição do modelo Ising-Dipolar.

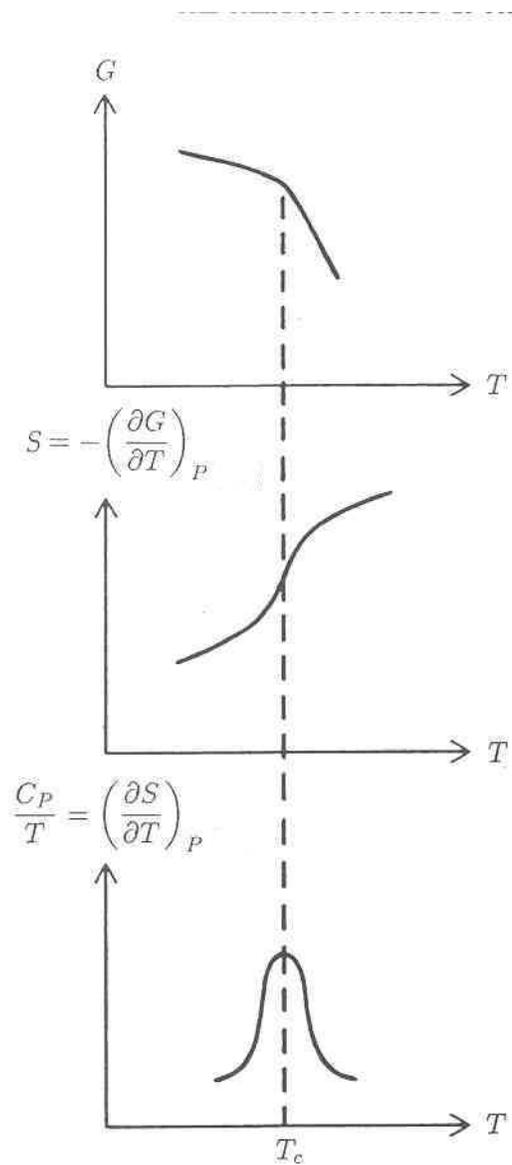


Fig. 2.2: Energia livre de Gibbs G versus T . C_p é o calor específico a pressão constante. A ausência de descontinuidade na entropia S em T_c indica que a transição é de segunda ordem (adaptado de [13]).

2.2 Mecânica Estatística

A mecânica estatística estuda propriedades macroscópicas a partir de interações microscópicas de sistemas formados por um número muito grande de partículas. Faremos uma análise estatística do nosso modelo para encontrar, por exemplo, a relação entre o calor específico e as flutuações da energia e a relação entre a energia livre de Helmholtz e a energia interna, sem o conhecimento prévio da entropia. Nosso sistema está em contato com um reservatório térmico a temperatura T , portanto devemos descrevê-lo no ensemble canônico. Neste ensemble as probabilidades de equilíbrio são dadas pela distribuição de Boltzmann

$$P_\mu = \frac{\exp(-\beta E_\mu)}{\sum_\nu \exp(-\beta E_\nu)}, \quad (2.6)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e E_μ é a energia do estado microscópico μ . A constante de normalização

$$Z = \sum_\nu \exp(-\beta E_\nu) \quad (2.7)$$

é a soma dos pesos probabilísticos de todos os estados acessíveis ao sistema e é chamada função de partição. Agora vamos estudar a conexão entre o ensemble canônico e a energia livre de Helmholtz. Podemos reescrever (2.7) como

$$Z = \sum_\nu \exp(-\beta E_\nu) = \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E), \quad (2.8)$$

onde $\Omega(E)$ é o número de estados microscópicos com energia E e a soma é sobre todos os valores, discretos, de energia. Como é uma soma de termos exponenciais podemos aproximá-la pelo seu termo máximo [14]

$$Z = \sum_E \exp[\ln \Omega(E) - \beta E] \approx \exp[-\beta \min(E - TS)]. \quad (2.9)$$

Como o expoente é a própria definição da transformada de Legendre da energia livre de Helmholtz e identificando E com a energia interna U , podemos escrever a identidade

$$F = F(T) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(T), \quad (2.10)$$

que expressa a conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica. Se soubéssemos calcular a função de partição através do Hamiltoniano (1.9) obteríamos F de maneira direta.

Como isto não é possível, devido à complexidade do Hamiltoniano, tentaremos encontrar outras relações envolvendo F . Exploraremos a relação entre a energia do sistema e os observáveis termodinâmicos.

O valor médio probabilístico da energia E de um sistema no ensemble canônico é

$$\langle E(\beta) \rangle = \frac{\sum_{\mu} E_{\mu} \exp(-\beta E_{\mu})}{\sum_{\mu} \exp(-\beta E_{\mu})} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (2.11)$$

Utilizando a equação (2.10) chegamos facilmente à equação abaixo

$$\beta F(\beta) = \beta_0 F_0(\beta_0) + \int_{\beta_0}^{\beta} \langle E(\beta) \rangle d\beta. \quad (2.12)$$

Se soubermos a energia média como função de β poderemos calcular F e, portanto, todas as propriedades termodinâmicas. É isso que faremos para o modelo Ising-Dipolar.

Agora calculemos o desvio quadrático da energia

$$\begin{aligned} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \\ Z^{-1} \sum_{\mu} E_{\mu}^2 \exp(-\beta E_{\mu}) - [Z^{-1} \sum_{\mu} E_{\mu} \exp(-\beta E_{\mu})]^2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Condensando os termos

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle \quad (2.14)$$

e identificando $\langle E \rangle$ com U , podemos escrever

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} U = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B T^2 c \geq 0. \quad (2.15)$$

Esta relação nos vai ser útil para calcular o calor específico a partir do desvio quadrático da energia, via simulação de Monte Carlo.

2.3 Método Monte Carlo

A Mecânica Estatística se aplica a sistemas de muitos corpos. Um sistema típico possui 10^{23} átomos ou moléculas e resolvê-lo significa resolver um número de equações da ordem de 10^{23} , com suas respectivas condições iniciais, mas isto é inviável para nossa capacidade analítica e computacional. Além disso, mesmo que conseguíssemos realizar tal façanha, não nos seria útil, porque nossos instrumentos de medição registram valores médios e não

instantâneos. Esses valores médios podem ser calculados analiticamente, pela mecânica estatística, ou numericamente, usando o método de Monte Carlo.

Nosso sistema é uma rede de spins interagentes em contato com um reservatório térmico em equilíbrio a temperatura T . O calor flui do reservatório para o sistema e vice-versa para manter a temperatura constante. Desse modo a energia interna oscila em torno de um valor médio enquanto o sistema evolui. Esta evolução do sistema pode ser pensada como uma sucessão randômica dos estados microscópicos $\{s_i = \pm 1, i = 1..N\}$, cuja dinâmica é gerada pela perturbação térmica. Como esta sucessão é randômica, a pergunta natural é: Qual a probabilidade $P_\mu(t)$ do sistema se encontrar no estado μ , no tempo t ? Para sabermos isso devemos especificar a dinâmica de transição entre os estados. Seja $T(\mu \rightarrow \nu)$ a taxa de transição do estado μ para o estado ν num tempo dt . Podemos então escrever a equação mestra

$$\frac{dP_\mu(t)}{dt} = \sum_\nu [P_\nu(t)T(\nu \rightarrow \mu) - P_\mu(t)T(\mu \rightarrow \nu)], \quad (2.16)$$

onde o primeiro e segundo termos, do lado direito da equação, são as taxas em que o estado μ é populado e despopulado, respectivamente.

Sabendo $P_\mu(t)$ podemos calcular médias macroscópicas de qualquer observável

$$\langle Q(t) \rangle = \sum_\nu P_\nu(t)Q_\nu. \quad (2.17)$$

Quando a variação temporal da probabilidade for zero, para todos os estados, dizemos que o sistema está em equilíbrio. Nessas condições conseguimos fazer a conexão entre as propriedades micro e macroscópicas, recuperando a termodinâmica. No equilíbrio a média (2.17) é realizada, a rigor, sobre o estado instantâneo de um conjunto infinito de sistemas, um *ensemble* de sistemas. Mas como isto é impossível na prática, vamos supor que o sistema seja ergódico e calculemos (2.17), no equilíbrio, coletando um conjunto representativo de estados de uma *única* amostra. Desta nova abordagem surge a questão: Como coletar um conjunto de estados que forneça uma boa estimativa para a média termodinâmica?

Estes estados devem ser escolhidos com uma probabilidade p_μ e os observáveis termodinâmicos devem ser estimados segundo a equação abaixo

$$\langle Q \rangle_M = \frac{\sum_{\nu=1}^M Q_\nu p_\nu^{-1} e^{-E_\nu \beta}}{\sum_{\nu=1}^M p_\nu^{-1} e^{-E_\nu \beta}} \quad (2.18)$$

Como estamos interessados no equilíbrio devemos escolher $p_\mu = e^{-\frac{E_\mu}{T}}/Z$. Desse modo a equação acima fica

$$\langle Q \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{\nu=1}^M Q_M. \quad (2.19)$$

Este é o *valor estimado* de Q e será tanto mais próximo do valor termodinâmico quanto mais representativo for o conjunto de M estados. Para escolhermos esse conjunto de estados devemos especificar uma dinâmica no espaço de fases. Supomos uma dinâmica que gera uma seqüência randômica de estados, chamada cadeia de Markov, a qual deve obedecer a duas regras:

- A probabilidade de transição $P(\mu \rightarrow \nu)$ independe do tempo.
- A transição para um estado ν depende apenas do estado anterior do sistema, e não da sua história pregressa.

As probabilidades de transição $P(\mu \rightarrow \nu)$ devem satisfazer o vínculo:

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (2.20)$$

Além disso devem ser escolhidas de modo a obedecer:

- **Ergodicidade:** A partir de um estado qualquer é possível chegar a qualquer outro estado através de um número finito de passos.
- **Princípio do Balanço Detalhado (PBD):**

$$p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu), \quad (2.21)$$

onde p_{μ} é uma probabilidade de equilíbrio qualquer, a princípio.

Façamos $dt = 1$ e escrevamos a versão discreta da equação mestra (2.16):

$$P_{\mu}(t+1) - P_{\mu}(t) = \sum_{\nu} [P_{\nu}(t)P(\nu \rightarrow \mu) - P_{\mu}(t)P(\mu \rightarrow \nu)]. \quad (2.22)$$

Usando o vínculo (2.20) podemos reescrever a equação acima como:

$$P_{\mu}(t+1) = \sum_{\nu} P_{\nu}(t)P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.23)$$

É fácil verificar que se o sistema alcançar a distribuição de equilíbrio p_μ no tempo t , permanecerá em equilíbrio no tempo $t+1$, e que a probabilidade $P_\mu(t)$ tende à probabilidade de equilíbrio p_μ à medida que o tempo avança [15].

Até agora p_μ pode ser qualquer probabilidade desde que satisfaça o vínculo (2.20), as condições de ergodicidade e PBD. Como nosso sistema está em contato com um reservatório térmico escolhemos $p_\mu = e^{-\frac{E_\mu}{T}}/Z$. Desse modo

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.24)$$

Notamos que as probabilidades de transição não estão determinadas de maneira única, apenas sua razão. Isto significa que devemos descobrir o conjunto certo de probabilidades de transição que gera a distribuição de Boltzmann. Porém, este problema pode ser evitado usando o conceito de probabilidade de aceitação.

2.3.1 Probabilidade de Aceitação e Algoritmo de Metrópolis

Podemos reescrever a equação (2.24) como

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)}, \quad (2.25)$$

onde $g(\mu \rightarrow \nu)$ é a probabilidade de seleção e $A(\mu \rightarrow \nu)$ a probabilidade de aceitação. Desse modo, podemos selecionar um estado que não pertence à distribuição de Boltzmann e rejeitá-lo. A probabilidade de seleção está associada à dinâmica no espaço de estados. Em nossa rede de spins escolhemos a dinâmica *single spin flip* (ou mudança de um spin apenas), em que o movimento no espaço de estados ocorre entre estados que diferem por um spin. A cada passo da cadeia de Markov selecionamos um novo estado ν , com um dos spins do estado μ invertido, com probabilidade $1/N$ ($N \equiv$ número de spins). Escolhido o estado ν , podemos aceitá-lo ou rejeitá-lo, de acordo com a probabilidade de aceitação. Antes de escolhermos as probabilidades de aceitação, notemos que um algoritmo eficiente possui uma taxa de aceitação alta, pois não queremos visitar um número enorme de estados e rejeitá-los.

O algoritmo que escolhemos é o algoritmo de Metrópolis, que consiste em uma escolha particular das probabilidades de aceitação. A escolha é a seguinte

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} & \text{se } E_\nu > E_\mu \\ 1 & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (2.26)$$

Se o estado ν escolhido possuir energia menor ou igual ao estado μ , a probabilidade de aceitação é 1. Se a energia do estado ν for maior, a probabilidade de aceitação é tanto menor quanto maior o aumento de energia, de acordo com a exponencial acima.

2.4 Esquema do Programa

O esquema geral do programa² está ilustrado na figura (2.3). Abaixo descrevemos suas principais rotinas.

- R1 Inicializa programa

Escolhemos o tamanho de rede $L \times L$, o parâmetro Ising-Dipolar δ , a temperatura inicial, o número de amostras, a semente para o gerador de números aleatórios, os tempos de espera t_w nas experiências de *aging* e a configuração inicial do sistema, para citar os parâmetros mais representativos. Devemos ter o cuidado de escolher um tamanho L múltiplo do período de modulação $2h$ da fase estável, caso contrário introduziremos uma frustração artificial no sistema.

- R2 Condições de contorno e energia total

Uma das conseqüências do longo alcance da interação dipolar são os efeitos de tamanho finito, porque cada spin é influenciado pela ausência dos spins que estariam além das bordas. Para minimizar este efeito implementamos condições de contorno periódicas. Escolhemos o método das infinitas réplicas, que consiste em replicar o sistema infinitas vezes em todas as direções das coordenadas. Temos, então, um sistema infinito dividido em células de tamanho $L \times L$. Neste esquema cada spin interage com infinitas réplicas dos spins da rede (inclusive dele mesmo). A grande dificuldade em implementar este método deve-se ao fato de que as somas das infinitas réplicas é lentamente convergente. Para resolver o problema aplicamos a técnica das somas de Ewald [2], originalmente desenvolvida para sistemas de partículas carregadas interagentes [16]. (O método das infinitas réplicas e a técnica das somas de

² Este programa é baseado em uma versão original do Prof. S. Cannas, da Universidade Nacional de Córdoba, Argentina.

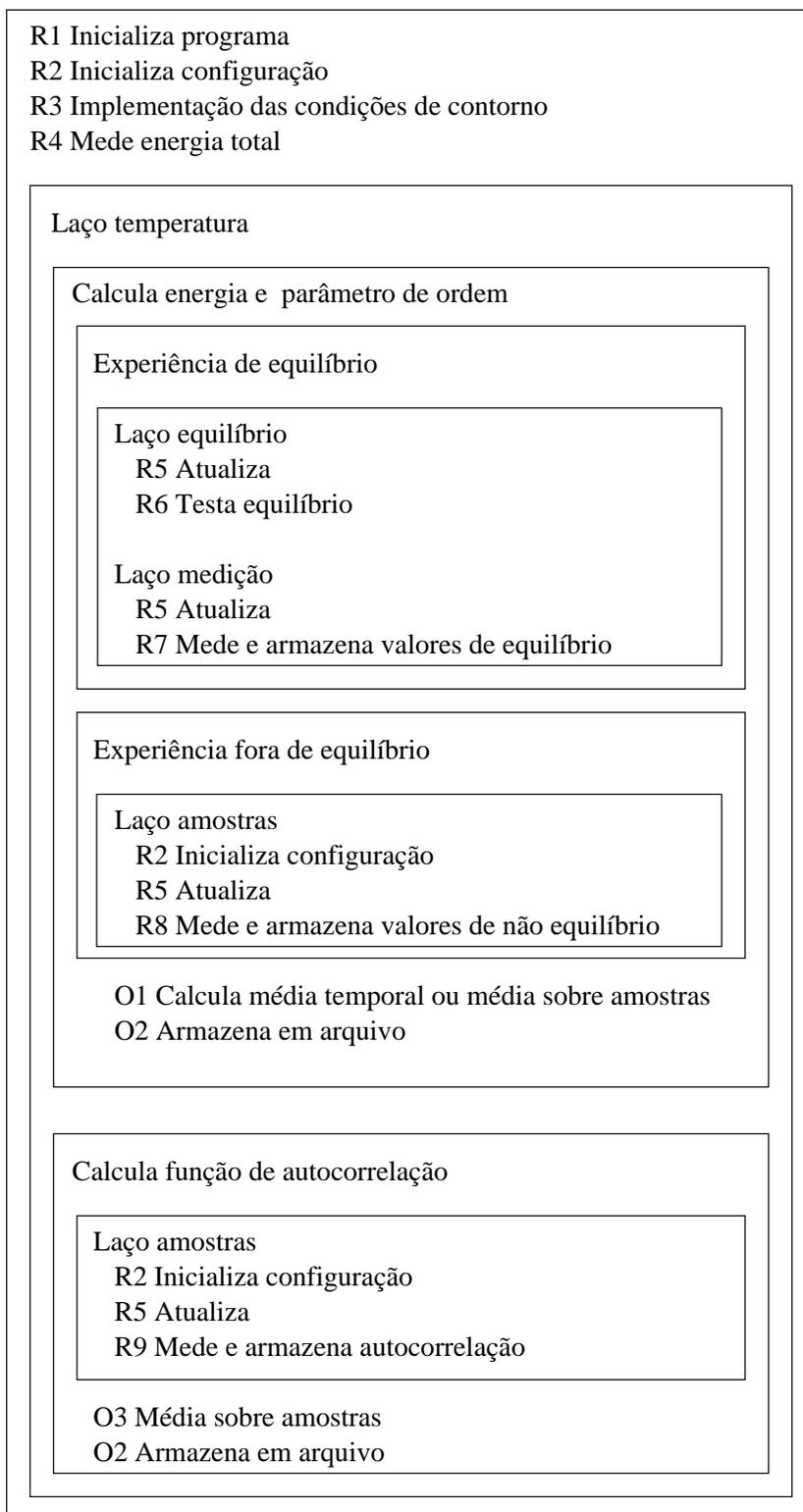


Fig. 2.3: Esquema geral do programa.

Ewald aplicados ao sistema Ising-Dipolar estão desenvolvidos no apêndice.) Como cada spin interage com infinitas réplicas do sistema, podemos exprimir a energia dipolar entre os spins i e j

$$E_{ij} = \frac{S_i S_j}{|\vec{r}_{ij}|^3}, \quad (2.27)$$

como a soma das energias dipolares de cada réplica do spin j com o spin i da rede finita:

$$E_{ij} = \sum_{\vec{n}} \left(\frac{S_i S_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|^3} \right); \quad (2.28)$$

onde $\{\vec{n} = n_1 \vec{e}_x + n_2 \vec{e}_y \mid n_1, n_2 \in Z\}$ é o vetor de rede que mapeia todas as réplicas. Isto significa que substituímos a energia dipolar real entre os spins i e j por uma energia dipolar efetiva. No apêndice calculamos analiticamente a energia dipolar efetiva do sistema e verificamos que ela é dividida entre uma parte que depende e outra que independe da configuração:

$$E_{\text{dip}} = \sum_{ij}^N D_{ij} S_i S_j.$$

A parte independente da configuração é calculada nesta parte do programa. É a matriz D_{ij} que contém os acoplamentos entre os spins i e j (em outras palavras é a matriz r_{ij}^{-3} perturbada pela contribuição das infinitas réplicas).

As condições de contorno do termo de Ising de curto alcance são também periódicas. No entanto, não é necessário aplicar o método das infinitas réplicas porque a interação é de curto alcance. Neste caso o método é o seguinte: imaginamos a rede $L \times L$ como um toro onde cada spin interage com seus primeiros vizinhos. É fácil perceber que os spins que antes estavam em uma borda, agora interagem com aqueles que estavam na borda diretamente oposta. Desse modo o spin do sítio (1,1), por exemplo, tem como primeiros vizinhos o sítio (1,L) e (L,1), além de (1,2) e (2,1). Agora que as condições de contorno estão implementadas podemos calcular a energia total da configuração inicial. Veremos adiante que não é necessário calcular a energia total, spin por spin, toda vez que quisermos medi-la, pois a cada transição entre dois estados calculamos a variação de energia e atualizamos a energia do novo estado.

- R5 Atualiza

Esta rotina é responsável pela evolução dinâmica do sistema. Partimos da configuração corrente e sorteamos um spin, digamos o S_k , usando um gerador de números aleatórios.

Podemos escrever a energia deste estado μ como

$$E_\mu = -\delta \sum_{\langle ij \neq k \rangle} S_i S_j + \sum_{(ij \neq k)} D_{ij} S_i S_j - \delta S_k \sum_{v=1}^4 S_v + S_k \sum_{l \neq k}^N D_{kl} S_l, \quad (2.29)$$

onde as primeiras duas parcelas excluem a contribuição de S_k para a energia, enquanto as duas últimas são sua contribuição para a energia de Ising e dipolar, respectivamente. Agora invertamos o sinal do spin S_k e escrevemos a energia do novo estado ν

$$E_\nu = -\delta \sum_{\langle ij \neq k \rangle} S_i S_j + \sum_{(ij \neq k)} D_{ij} S_i S_j + \delta S_k \sum_{v=1}^4 S_v - S_k \sum_{l \neq k}^N D_{kl} S_l, \quad (2.30)$$

onde novamente separamos as contribuições de S_k à energia. Então calculamos a variação de energia entre os dois estados

$$\Delta E = E_\nu - E_\mu = 2S_k \left[\underbrace{\delta \sum_{v=1}^4 S_v}_{h_0} - \underbrace{\sum_{l \neq k}^N D_{kl} S_l}_{h_d} \right], \quad (2.31)$$

onde h_0 é o campo local aplicado pelos quatro primeiros vizinhos e h_d é o campo dipolar aplicado pelos $N - 1$ spins. Esta rotina calcula o campo local e o campo dipolar para determinar a diferença de energia entre os estados μ e ν .

Se $\Delta E < 0$, a transição é feita com probabilidade 1; se $\Delta E > 0$, a transição será tanto mais provável quanto menor a diferença de energia, de acordo com a probabilidade (2.26). Se a transição for aceita, invertamos o sinal do spin e atualizamos a energia atual do sistema por $E = E + \Delta E$. A cada chamada da rotina repetimos este procedimento $N = L \times L$ vezes. Para definir uma escala de tempo consideramos um passo de Monte Carlo como sendo uma chamada desta rotina, pois a cada chamada atualizamos, em média, todo o sistema.

Neste momento é pertinente fazer a seguinte análise: em um passo de Monte Carlo fazemos N sorteios e para cada sorteio fazemos uma soma de $(N - 1)$ termos para determinar o campo dipolar h_d , logo realizamos tipicamente N^2 operações para cada passo de Monte Carlo. Se nossa interação fosse de curto alcance, como a interação de Ising, somaríamos poucos termos para determinar o campo local (em Ising apenas quatro) e o número de operações seria aproximadamente N para cada passo. Como o número de operações do sistema Ising-Dipolar cresce com N^2 , enfrentamos sérias limitações computacionais que nos impedem de simular sistemas maiores (que podem abrigar faixas maiores) e explorar valores mais altos de δ . Portanto é essencial desenvolver algoritmos mais rápidos que o de Metrópolis. Encontramos na literatura alguns avanços como a adaptação do algoritmo de cluster de Creutz, que explora as simetrias da rede triangular [18], ou uma possível aplicação

do método multicanônico [22], mas o aumento de eficiência do algoritmo para o modelo Ising-Dipolar em uma rede quadrada (e para modelos com interação antiferromagnética de longo alcance) continua sendo uma questão em aberto.

- R6 Testa equilíbrio

Esta rotina calcula os tempos de equilíbrio para as experiências realizadas neste regime. O equilíbrio é definido a partir da equação mestra (2.16), quando a probabilidade de encontrar o sistema em qualquer estado não varia com o tempo. Porém é inviável implementar esta definição em nossa simulação, devido à complexidade do sistema. O critério que adotamos é baseado na propriedade de invariância translacional temporal (ITT), ou estado estacionário, dos observáveis em equilíbrio. Isto significa que, no equilíbrio, as grandezas independem do tempo em que começamos a medi-las, dependem apenas do tempo transcorrido a partir do início da medida. Portanto nosso sistema estará em equilíbrio quando uma função que depende de dois tempos depender apenas da diferença $t - t_w$.

Para ilustrar o regime de ITT realizamos a seguinte experiência, descrita na figura (2.4). Partimos de uma configuração de alta temperatura e fazemos um resfriamento rápido (*quench*) até uma temperatura logo abaixo da transição, no ponto $\delta = 1$ e $T = 0,39$ do diagrama de fases. Depois medimos a função de autocorrelação

$$C(t, t_w) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle S_i(t) S_i(t_w) \rangle,$$

onde t_w é o tempo em que começamos a medir (*waiting time* ou tempo de espera) e $t > t_w$ é o tempo transcorrido desde o início da experiência. Medimos $C(t, t_w)$ para os tempos de espera da figura. Notamos que no regime $t - t_w \gg t_w$ as curvas se separam indicando que o sistema está fora de equilíbrio. Já no regime $t - t_w \ll t_w$ as curvas se superpõem indicando que o sistema está em um regime de quase-equilíbrio. O regime de equilíbrio só será alcançado quando as curvas se sobrepuserem sobre o platô e permanecerem assim até o infinito. Em suma, esta rotina calcula os tempos a partir dos quais o sistema entra em regime estacionário sobre o platô. É válido o seguinte comentário: para acelerar o caminho ao equilíbrio inicializamos o sistema no estado fundamental, reduzindo consideravelmente o tempo de *aging*. A experiência de *quench* abaixo da temperatura de transição é apenas ilustrativa.

- R7 Mede os valores de equilíbrio

Esta rotina mede e armazena os valores da energia E , energia quadrática E^2 e parâmetro de ordem O , em função da temperatura. Como nosso sistema está em equilíbrio e escolhemos

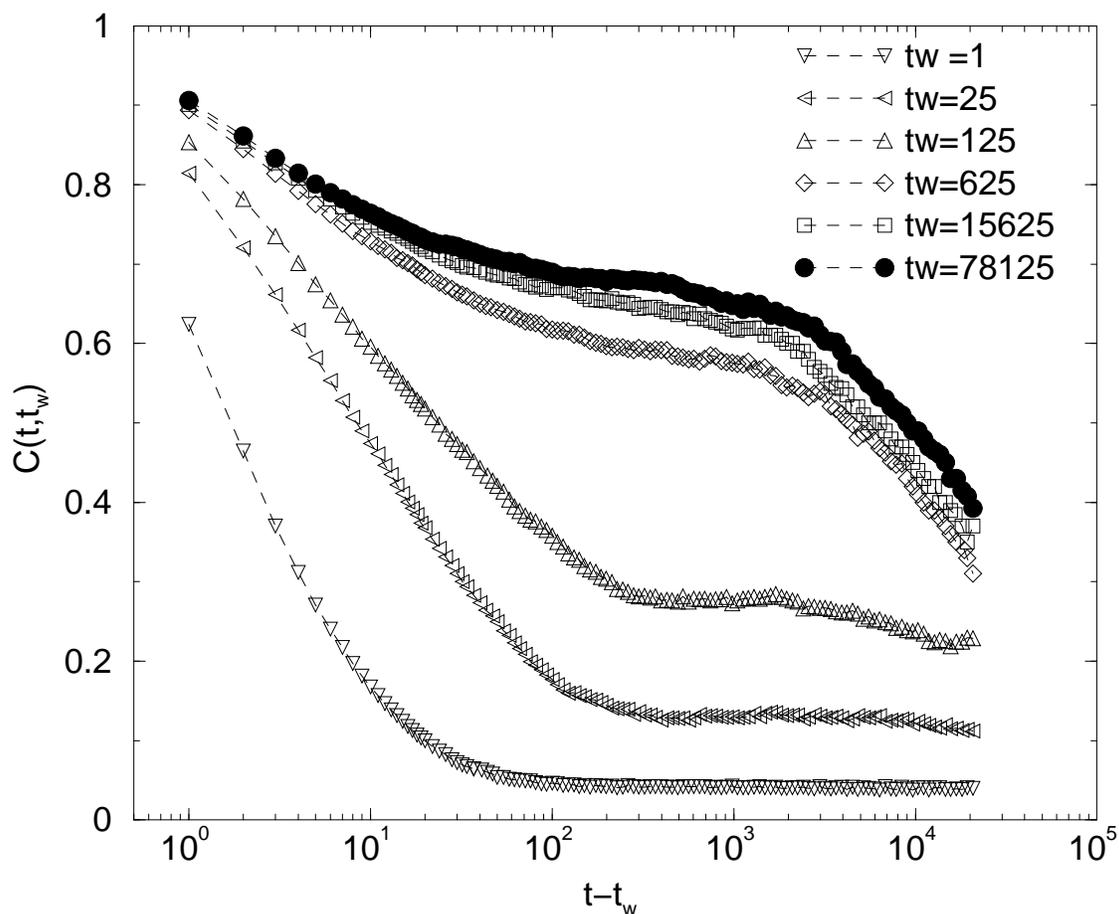


Fig. 2.4: Função de autocorrelação $C(t, t_w)$ versus tempo de observação $t - t_w$ para vários tempos de espera e $\delta = 1$. Nesta experiência fizemos um quench desde $T = \infty$ até $T = 0,39$ (a temperatura de transição é $T_m = 0,4$). Definimos o tempo de equilíbrio como o tempo a partir do qual as curvas entram em regime estacionário e se mantêm sobre o platô. Nesta experiência de quench o sistema ainda não entrou em equilíbrio.

calcular a média sobre valores de uma única amostra, devemos ter o cuidado de considerar os estados mais representativos da distribuição de Boltzmann. Portanto medimos a intervalos que variam de 20 a 200 passos de Monte Carlo (MCS) para permitir a decorrelação entre os estados da cadeia de Markov.

- R8 Mede valores de não equilíbrio

Esta rotina mede e armazena os valores da energia E e do parâmetro de ordem O , em função do tempo ou da temperatura, nas experiências de histerese, crescimento de domínios e nucleação. Como as experiências são feitas no regime de quase-equilíbrio ou fora do equilíbrio, as médias são realizadas sobre um conjunto de amostras e não sobre várias medidas de uma única amostra. Devemos ter o cuidado de considerar um número suficientemente grande de amostras para obter uma boa estatística.

- R9 Mede autocorrelação

Quando o tempo de evolução for igual a um dos t_w definidos no início do programa, gravamos a configuração correspondente. Para calcular $C(t, t_w)$ basta multiplicar a configuração no tempo t pela configuração em t_w , spin a spin, e somar sobre todos os spins. Fazemos isso para todos os tempos de espera definidos no início do programa.

Capítulo 3

Propriedades de Equilíbrio e Fora de Equilíbrio

“Pensar é esquecer diferenças, é generalizar, abstrair. No abarrotado mundo de Funes não havia senão pormenores, quase imediatos.”

Funes, o memorioso; Jorge Luis Borges

3.1 Propriedades de Equilíbrio

3.1.1 Quantidades Termodinâmicas

Vamos calcular quantidades de equilíbrio, como energia interna, energia livre, entropia e calor específico e determinar a natureza da transição de fase para $\delta = 1$.

Para calcular a energia interna fizemos a seguinte experiência: partimos do estado fundamental $h1$ e aquecemos o sistema de maneira quase-estática. A cada passo em temperatura deixamos o sistema equilibrar durante 5×10^4 MCS e medimos a energia interna $\langle E(T) \rangle$. (Nas proximidades da transição deixamos o sistema equilibrar 10^6 MCS devido às grandes flutuações da energia.) Repetimos este procedimento até a temperatura 100. A energia foi mediada no tempo, para cada amostra, e depois sobre várias amostras. O resultado é mostrado na figura (3.1) para a rede de tamanho $L = 48$. Tivemos o cuidado de verificar que a energia interna (por spin) é independente de L , para sistemas que variam desde $L = 40$ até $L = 100$, por isso assumimos a energia de tamanho finito como sendo a própria energia termodinâmica.

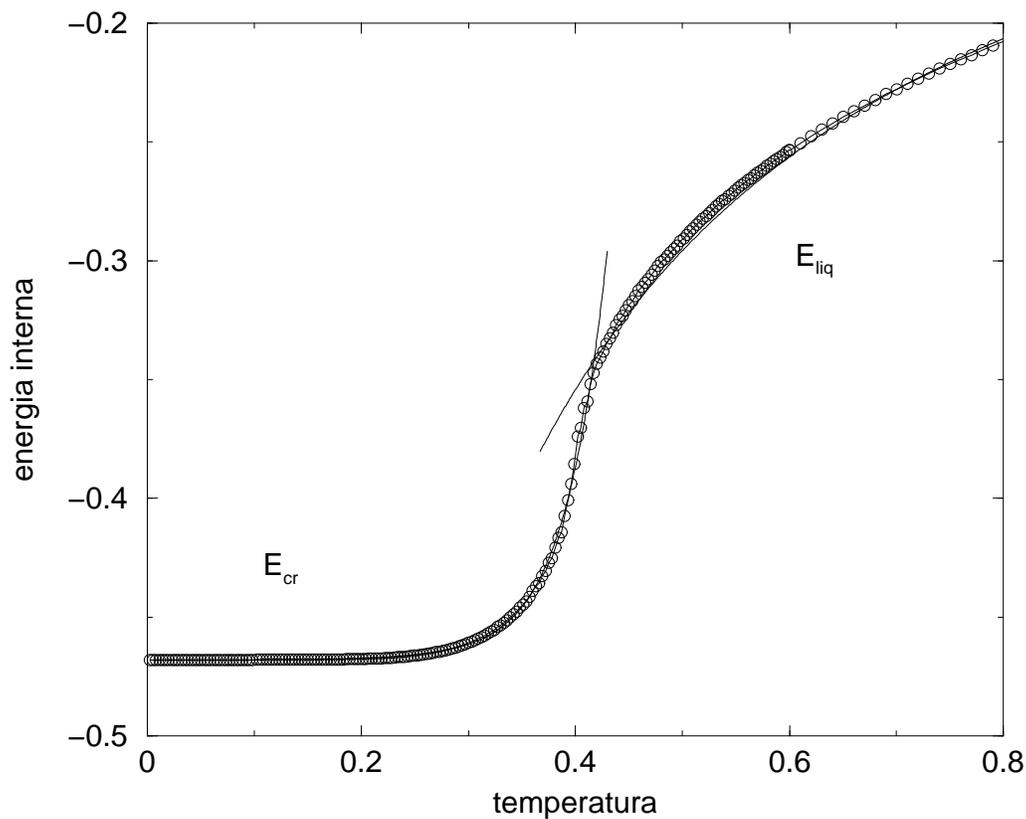


Fig. 3.1: Energia interna por spin E versus temperatura T para $\delta = 1$ e $N = 48 \times 48$. E_{cr} é a energia cristalina, de baixa temperatura, e E_{liq} é a energia líquida, de alta temperatura. As linhas sob os dados correspondem às curvas de ajuste de E_{cr} e E_{liq} . O ponto de inflexão corresponde à transição de fase. A energia do estado fundamental é $E_g = -0,467$ e tende a zero à medida que a temperatura aumenta, pois os spins ficam cada vez mais desordenados.

Uma vez que temos a energia interna, obtida via simulação de Monte Carlo, podemos calcular a energia livre termodinâmica usando a equação (2.12). Para calcular a energia livre nas duas fases vamos dividir a energia interna em energia cristalina E_{cr} (correspondente à fase de faixas) e energia líquida E_{lq} (correspondente à fase tetragonal e paramagnética). Obtivemos a energia cristalina E_{cr} fazendo um ajuste por uma lei de potências na região $0 < T < 0,5$. Ajustamos E_{cr} como

$$E_{cr}(T) = E_g + a_1 T^{a_2} + a_3 T^{a_4} + a_5 T^{a_6}, \quad (3.1)$$

onde $E_g = -0,4677$ é a energia do estado fundamental e as constantes são os parâmetros de ajuste: $a_1 = 1952,54$; $a_2 = 10,8491$; $a_3 = 10,8441$; $a_4 = 5,73016$; $a_5 = -58,0638$ e $a_6 = 7,34061$.

Do mesmo modo, obtivemos a energia líquida E_{lq} fazendo um ajuste, usando a função \tanh , desde uma temperatura muito alta ($T = 100$) [teoricamente deveria ser $T = \infty$] até uma temperatura abaixo de T_m . A E_{lq} fica então

$$E_{lq}(T) = b_0 \tanh\left(\frac{b_1}{T}\right) + b_2 \tanh\left(\frac{b_3}{T}\right), \quad (3.2)$$

onde as constantes são os parâmetros de ajuste: $b_0 = -1,47926$; $b_1 = 0,0817682$; $b_2 = 0,0559538$ e $b_3 = -3,05417$. Agora escrevemos a equação da energia livre (2.12) por spin

$$\beta f(\beta) = \beta_0 f_0(\beta_0) + \int_{\beta_0}^{\beta} \langle E(\beta) \rangle d\beta, \quad (3.3)$$

onde $\beta = 1/T$ ($k_B \equiv 1$), $\beta_0 = 1/T_0$ e T_0 é a temperatura inicial. Aplicando a equação (3.1) na equação acima, obtemos a energia livre da fase cristalina

$$f_{cr}(T) = E_g + \frac{a_1}{1 - a_2} T^{a_2} + \frac{a_3}{1 - a_4} T^{a_4} + \frac{a_5}{1 - a_6} T^{a_6}, \quad (3.4)$$

onde $T_0 = 0$ e $\beta_0 = \infty$. E a energia livre da fase líquida

$$f_{lq}(T) = -T \ln(2) + \frac{b_0}{b_1} T \ln(\cosh(\frac{b_1}{T})) + \frac{b_2}{b_3} T \ln(\cosh(\frac{b_3}{T})), \quad (3.5)$$

onde $\beta_0 f_{cr}(\beta_0) = \frac{u}{T_0} - s = -\frac{1}{N} \ln(\text{número de estados acessíveis}) = -\ln 2$, $T_0 = \infty$ e $\beta_0 = 0$. Na figura (3.2) graficamos f_{cr} e f_{lq} versus T nos respectivos intervalos de temperatura. A temperatura de transição de fase T_m é obtida igualando-se a energia livre cristalina e a energia livre líquida, resultando em $T_m \approx 0,404$.

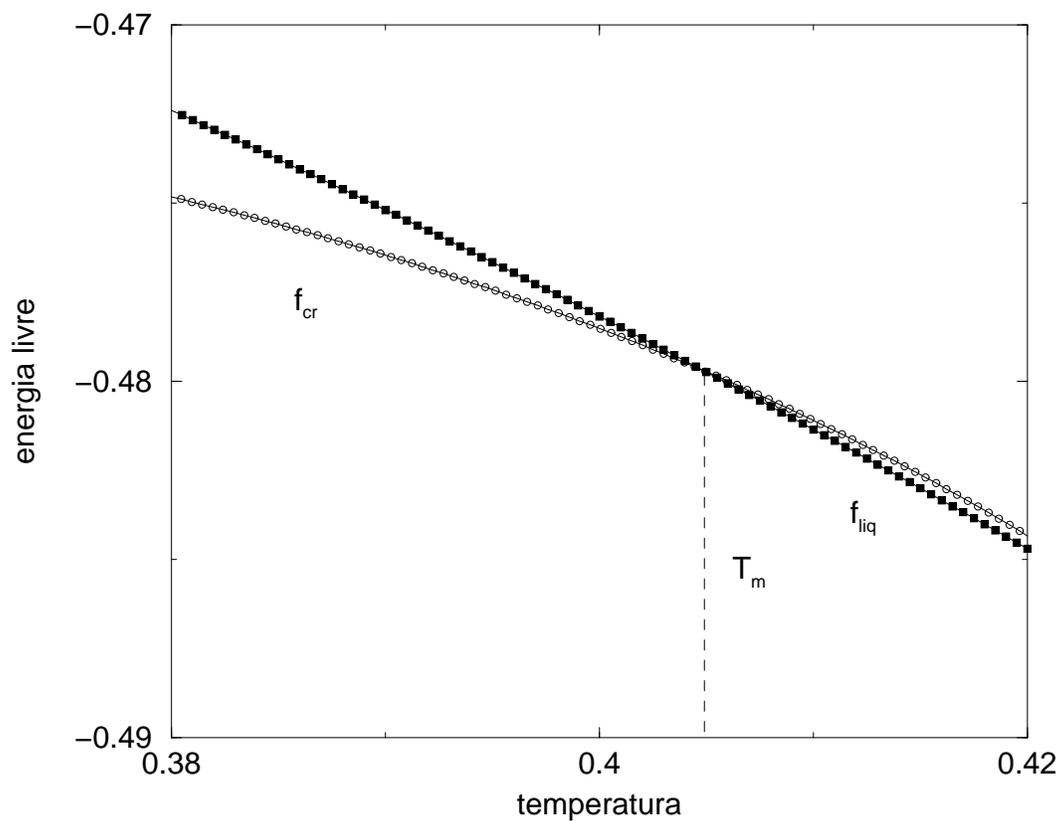


Fig. 3.2: Energia livre por spin f versus temperatura T para $\delta = 1$ e $N = 48 \times 48$; f_{cr} é a energia livre cristalina e f_{liq} é a energia livre líquida. A temperatura na qual as duas curvas se cruzam corresponde à temperatura de transição T_m .

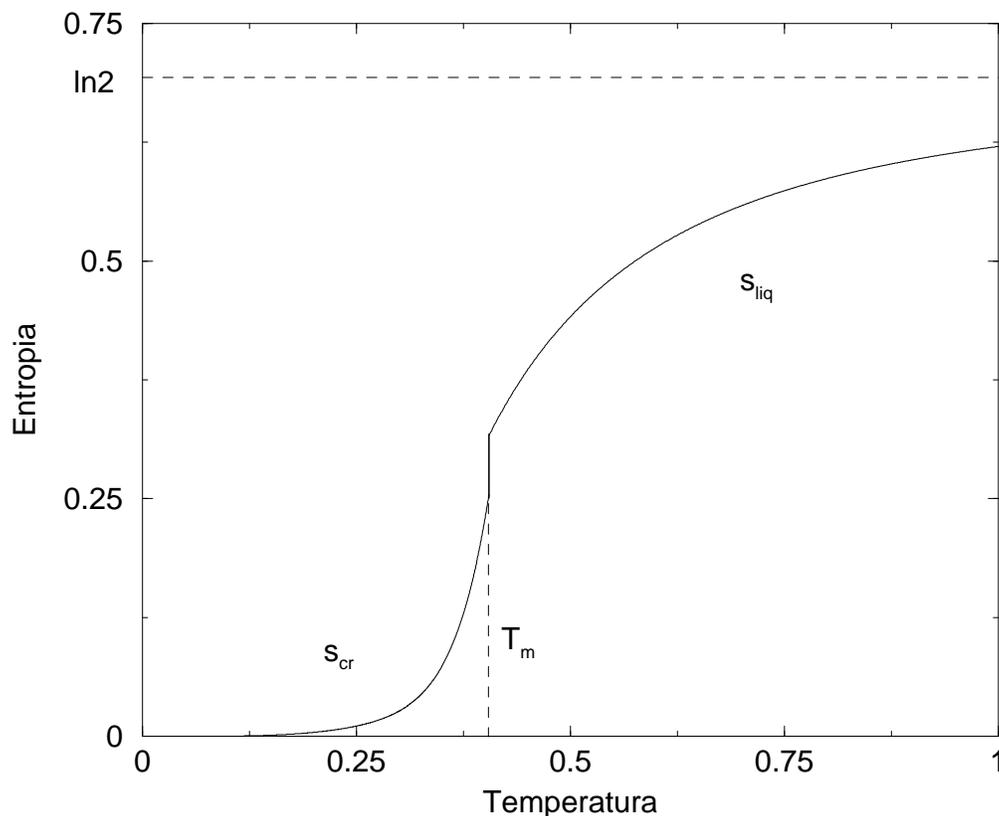


Fig. 3.3: Entropia por spin versus temperatura T para $\delta = 1$ e $N = 48 \times 48$; s_{cr} é a entropia cristalina e s_{liq} é a entropia líquida. Notamos a descontinuidade em torno da temperatura T_m , indicando que a transição é de primeira ordem.

A próxima quantidade termodinâmica que vamos calcular é a entropia. Ela é obtida diretamente da energia livre usando a equação (2.4). O resultado está na figura (3.3). A descontinuidade em T_m é sinal de que a transição é de primeira ordem, conforme discussão no capítulo anterior. Interpretando a entropia como sendo proporcional ao logaritmo do número de estados acessíveis ao sistema, concluímos que o número de estados acessíveis abaixo de T_m é menor que acima. Isto pode ser observado pelas configurações típicas de cada fase na figura (1.7). À medida que a temperatura aumenta, a simetria das fases aumenta e o número de estados compatível com cada simetria também aumenta.

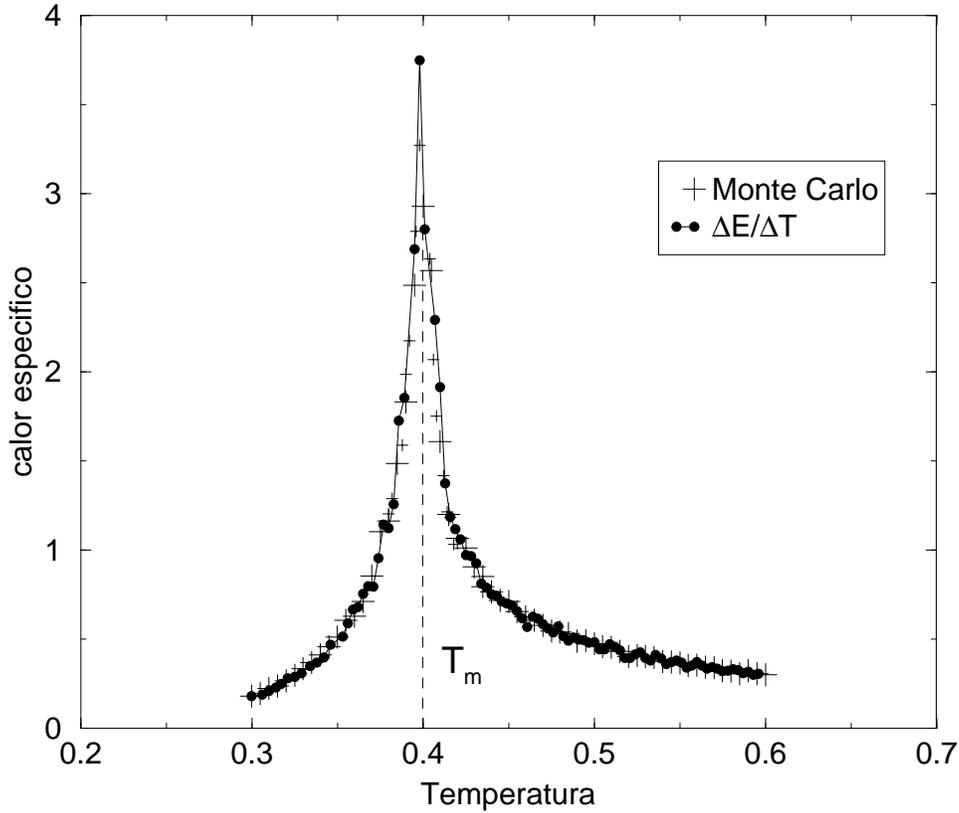


Fig. 3.4: Calor específico por spin c versus temperatura T para $N = 48 \times 48$ e $\delta = 1$. As cruces indicam dados obtidos através de flutuações da energia em uma simulação de Monte Carlo. Os círculos indicam dados obtidos a partir de $(c = \frac{\Delta E}{\Delta T})$.

Outra quantidade termodinâmica que calculamos é o calor específico. Ele pode ser obtido a partir de sua definição para nosso sistema (2.2), diretamente da energia livre, usando (2.5), ou simplesmente a partir das flutuações da energia (2.15). Calculamos o calor específico usando a definição $c \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T}$ e as flutuações da energia da equação (2.15) e mostramos os resultados na figura (3.4). Notamos claramente a concordância dos dados obtidos de fórmulas diferentes.

Resumindo, o comportamento das quantidades termodinâmicas, como energia interna, energia livre e entropia, apontam que a transição ordem-desordem entre a fase de faixas e a fase líquido-tetragonal para $\delta = 1$ é de primeira ordem.

3.1.2 Função de Autocorrelação

A função de autocorrelação mede quanto o sistema se descorrelaciona ao longo do tempo, ou seja, quanto o sistema se afasta de uma determinada configuração, no espaço de fase, à medida que o tempo evolui. Ela é definida como

$$C(t, t_w) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle S_i(t) S_i(t_w) \rangle, \quad (3.6)$$

onde t_w é o tempo em que começamos a medir (*waiting time* ou tempo de espera) e $t > t_w$ é o tempo transcorrido desde o início da experiência. $S_i(t)$ e $S_i(t_w)$ são os valores do spin do sítio i no tempo t e t_w , respectivamente. A soma é sobre todos os spins e $\langle \dots \rangle$ significa a média sobre diferentes realizações do ruído térmico.

Antes de começarmos o cálculo desta função é prudente fazermos algumas considerações. Nosso objetivo inicial era verificar se o modelo Ising-Dipolar apresentava a mesma fenomenologia de vidros estruturais. Quando um vidro é resfriado a taxas suficientemente rápidas, partindo de uma fase líquida e passando pela temperatura de transição de primeira ordem, a cristalização é evitada. O sistema se mantém em um estado metaestável chamado líquido super-resfriado e a função de autocorrelação associada apresenta um comportamento do tipo *stretched exponential* [23]. À medida que a temperatura diminui, os tempos de relaxação crescem rapidamente até divergirem e o sistema fica preso em uma fase vítrea. A fim de verificar este comportamento no modelo Ising-Dipolar, fizemos a seguinte experiência para $\delta = 1$.

Equilibramos o sistema na fase líquido-tetragonal, medimos a função de autocorrelação (3.6) e verificamos um comportamento do tipo *stretched*. Depois resfriamos, a diversas taxas, até temperaturas abaixo da transição, para verificar se o sistema se mantinha equilibrado na fase metaestável. Não conseguimos manter esta fase líquido-tetragonal super-resfriada abaixo de T_m , pelo menos em nossas escalas de observação e tamanhos $N = 48 \times 48$ (acreditamos que seja por que a transição de primeira ordem seja fraca). Em vista desses primeiros resultados decidimos simplesmente calcular a função de autocorrelação de equilíbrio, acima e abaixo da temperatura de transição.

Para ilustrar os regimes da função de autocorrelação é conveniente analisarmos a experiência de *aging* mostrada na figura (2.4). O não colapso das curvas indica que o sistema está fora de equilíbrio, pois $C(t, t_w)$ depende de t e t_w e não da diferença $t - t_w$. No entanto notamos que na região $t - t_w \ll t_w$ ocorre uma superposição de curvas, caracterizando um regime de quase-equilíbrio. Isto significa que nesta escala de tempo o sistema se encontra em uma região restrita no espaço de fases e, portanto, há uma quebra fraca de ergodicidade. Porém, à medida que o tempo evolui, o sistema consegue sair desta região e restaurar a ergodicidade.

Podemos pensar a evolução no espaço de fase como uma caminhada aleatória em uma superfície de energia rugosa. No regime de quase-equilíbrio o sistema fica preso em um vale correspondente a um mínimo local da energia livre. Mas à medida que o tempo avança o sistema ultrapassa barreiras de energia livre e relaxa para regiões mais profundas da superfície. Isto acontece no regime $t - t_w \gg t_w$, caracterizado pelo fenômeno de *aging*. Este fenômeno, fora de equilíbrio, é típico de dinâmica lenta e ocorre quando as funções resposta ou a função de autocorrelação dependem do tempo t_w em que começamos a medir. Isto significa que há um forte efeito de memória, que em alguns sistemas, como vidros de spin [24], excede os tempos de observação.

Um experimento típico que apresenta *aging* é o da relaxação da Magnetização Termo-Remanente $M(t, t_w)$ [25]. O sistema é rapidamente resfriado na presença de um campo magnético \vec{H} a uma temperatura $T < T_c$ em $t = 0$. O sistema evolui até que em t_w desligase o campo e se começa a medir $M(t, t_w)$. Verifica-se que a magnetização depende fortemente do tempo t_w em que se desliga o campo e que quando $t_w \rightarrow \infty$ a $M(t, t_w)$ depende apenas de $t - t_w$.

Em nosso sistema de spins verificamos *aging* calculando a função de autocorrelação (3.6) para vários t_w . Este fenômeno foi estudado no modelo Ising-Dipolar para determinar as classes de universalidade de sua dinâmica [17]. Em nosso trabalho vamos utilizá-lo apenas para determinar o tempo em que o sistema entra no regime estacionário.

Calculamos a função de autocorrelação de equilíbrio, ou seja, no regime em que $C(t, t_w) = C(t - t_w)$ para $\delta = 1$. A experiência, ilustrada na figura (3.5), é a seguinte: para $T < T_m$, partimos de uma configuração inicial $h1$ e simulamos o sistema em contato com um reservatório térmico a temperatura T usando simulação de Monte Carlo. Deixamos o sistema evoluir 2×10^5 MCS (para $T = 0,39$) e 5×10^4 MCS (para $T = 0,37$), tempo suficiente para desaparecer o *aging* na função de autocorrelação. Depois de equilibrado medimos $C(t - t_w) \equiv C(t)$ para $T = 0,37; T = 0,38$ e $T = 0,39$.

Para $T > T_m$ partimos de uma configuração inicial completamente desordenada (correspondente a uma temperatura infinita) e deixamos o sistema evoluir 5×10^3 MCS (para $T=1$) e 5×10^5 (para $T=0,40$) até não haver mais *aging*. Então medimos $C(t, t_w)$ para $T = 1; 0,80; 0,60; 0,52; 0,48; 0,44; 0,42; 0,41$ e $0,40$. As médias foram feitas sobre várias amostras e seqüências de números aleatórios. Além disso calculamos várias curvas para $N = 48 \times 48$, $N = 56 \times 56$ e $N = 64 \times 64$ e não observamos efeitos significativos de tamanho finito. A única peculiaridade é o platô próximo de zero que aparece para $T > T_m$, mas diminui rapidamente à medida que aumentamos o tamanho do sistema.

Analisando a função de autocorrelação (3.6) concluímos que $C(t = 0) = 1$, pois a correlação entre duas configurações iguais é um. (Este valor não aparece na figura (3.5) porque a escala dos tempos é logarítmica.) Podemos observar que a temperaturas altas o sistema

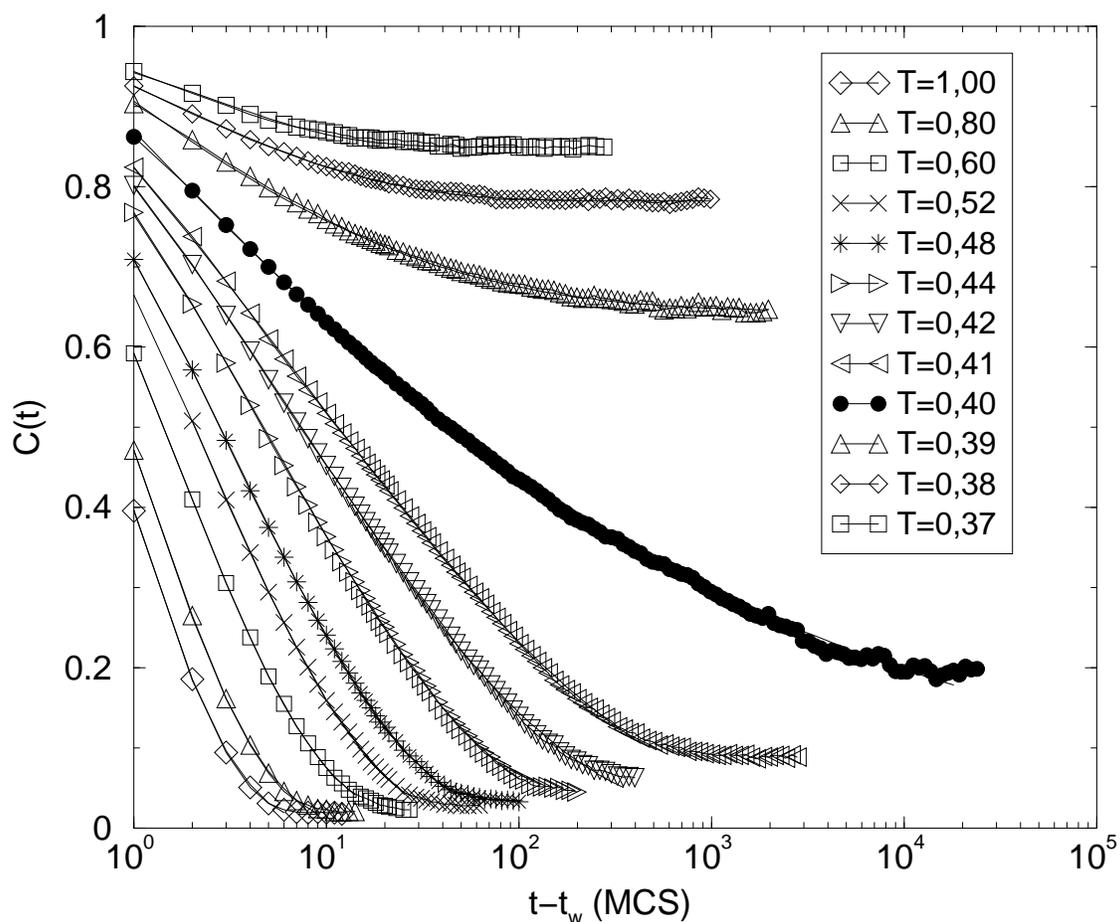


Fig. 3.5: Função de autocorrelação de equilíbrio $C(t)$ versus tempo de observação, para $\delta = 1$ e $N = 48 \times 48$. As temperaturas variam desde $T = 0,37$ (fase de faixas) até $T = 1$ (fase paramagnética). As linhas sob os símbolos são curvas de ajuste do tipo stretched modulada por uma lei de potências.

se descorrelaciona rapidamente, pois a dinâmica é muito rápida. À medida que diminuimos a temperatura, a dinâmica se torna mais lenta e a $C(t)$ demora cada vez mais para se descorrelacionar, até que para temperaturas abaixo de $T = 0,40$ a função se estabiliza em um platô. O valor deste platô é a média do quadrado da magnetização dentro de uma faixa, pois no equilíbrio (que corresponde a $t_w \rightarrow \infty$), $\langle S_i(t)S_i(t_w) \rangle = \langle S_i(t) \rangle \langle S_i(t_w) \rangle = \langle S_i \rangle^2$ é o quadrado da magnetização dentro de uma faixa. À medida que diminuimos ainda mais a temperatura, o tempo de relaxação até o platô diminui e o valor do platô se aproxima cada vez mais de um.

A fim de extrairmos informações das curvas, tentamos ajustá-las com várias funções: exponenciais, potências, exponenciais esticadas (*stretched exponentials*) e suas combinações. As funções que melhor se ajustaram aos dados, com um número mínimo de parâmetros, foram as seguintes:

$$C(t) = C_0 + e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\beta_0}} \quad (3.7)$$

e

$$C(t) = C_0 + t^\alpha e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{\beta_1}}, \quad (3.8)$$

onde a primeira função é uma *stretched exponential* (chamemos de S) e a segunda é uma *stretched exponential* modulada por uma lei de potências (chamemos de PS). O coeficiente β mede a intensidade da *stretched* e τ é o tempo característico de relaxação da função; α mede a intensidade da potência e C_0 é uma constante que mede o platô nas experiências abaixo de T_m .

Na figura (3.6) e (3.7), graficamos τ (na escala logarítmica) em função de $1/T$, extraído das curvas de ajuste (S) e (PS), respectivamente. Queremos saber se a relação entre τ e T é do tipo Arrhenius: $\tau = \tau' \exp\left(\frac{A}{T}\right)$, onde A é a altura da barreira de energia livre típica.

Se conseguíssemos ajustar uma reta aos pontos dos gráficos, concluiríamos que os tempos de relaxação obedecem à lei de Arrhenius. Porém basta observar os gráficos para concluir que isto não é possível. (Na região $T > T_m$ da figura (3.6) há dois conjuntos de pontos que se aproximam de uma reta, no entanto, seu número não é suficiente para podermos afirmar, sem ambigüidade, que obedecem à lei de Arrhenius.) Portanto os tempos de relaxação não obedecem à lei de Arrhenius.

Analisando os gráficos notamos prontamente uma mudança brusca de comportamento em T_m , reflexo da transição de fase. Notamos também que os τ 's da figura (3.7) são consistentes com os tempos de decaimento da função de autocorrelação mostrados na figura (3.5), ao contrário dos τ 's do ajuste da figura (3.6), que são muito menores do que a escala de decaimento da função de autocorrelação. Além disso, na figura (3.7), os tempos de

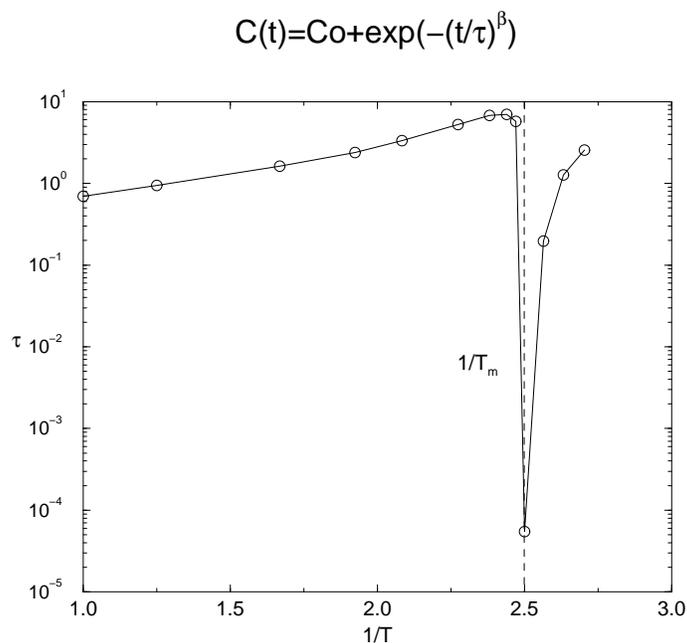


Fig. 3.6: τ vs. $1/T$ indicando que o ajuste pela lei de Arrhenius: $\tau \propto \exp(\frac{\Delta}{T})$ não é bom. τ 's obtidos da função de ajuste (3.7).

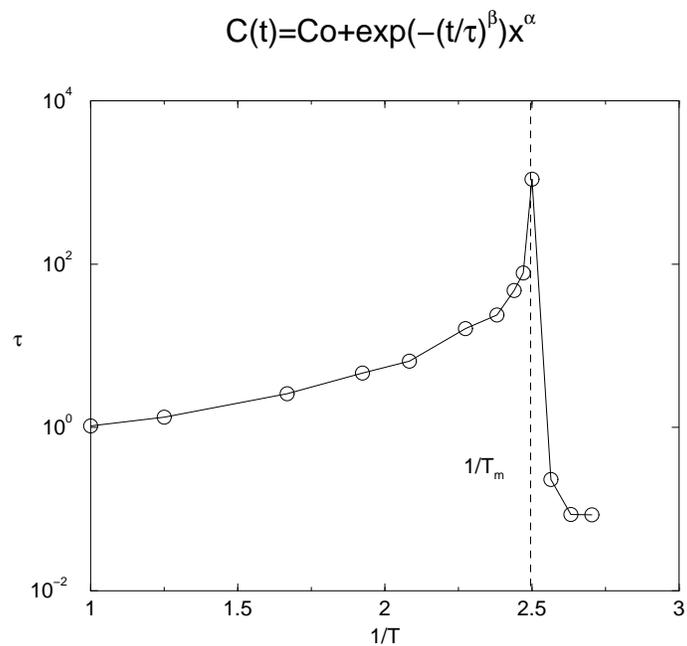


Fig. 3.7: τ vs. $1/T$ indicando que o ajuste pela lei de Arrhenius: $\tau \propto \exp(\frac{\Delta}{T})$ não é bom também. τ 's obtidos da função de ajuste (3.8).

relaxação, abaixo de T_m , decrescem à medida que a temperatura diminui e são consistentes com a figura (3.5), pois o tempo para a curva decair ao platô diminui com a diminuição da temperatura, ao contrário dos tempos da figura (3.6). Em vista disso parece que o ajuste da função de autocorrelação (3.6) por uma função *stretched exponential* modulada por uma lei de potência é mais consistente que o ajuste por uma lei *stretched* apenas, pelo menos em relação ao parâmetro τ .

Agora analisemos o comportamento de β versus T descrito na figura (3.8) e (3.9), para o ajuste (S) e (PS) respectivamente. Notamos novamente a mudança de comportamento na temperatura de transição. Notamos também que o comportamento *stretched* se acentua à medida que nos aproximamos da temperatura de transição, indicando que a relaxação da função de autocorrelação tem um comportamento *stretched* na fase líquido-tetragonal, semelhante ao da fase líquido super-resfriado dos vidros estruturais.

É conveniente comentar que para a temperatura particular de transição, conseguimos ajustar a função de autocorrelação por uma lei de potência, além dos ajustes (S) e (PS):

$$C(t) = C_0 + C_1 t^\gamma, \quad (3.9)$$

onde C_0 , C_1 e γ são parâmetros de ajuste.

Resumindo, na fase paramagnética a relaxação de equilíbrio tende a uma lei exponencial (comportamento esperado para a fase líquida desordenada). Na fase líquido-tetragonal e na fase de faixas a relaxação é do tipo *stretched exponential* modulada por uma lei de potência. Além disso, na temperatura de transição a relaxação tende a uma lei de potências.

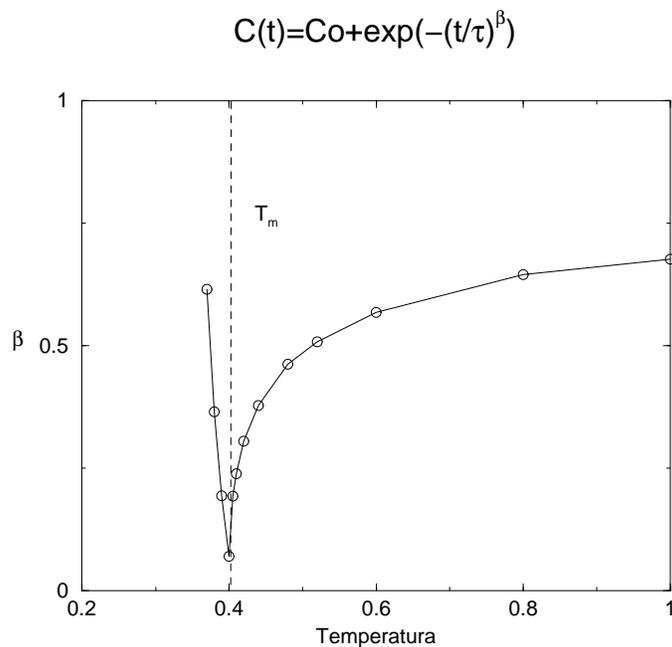


Fig. 3.8: β vs. T indicando que o comportamento stretched se acentua à medida que nos aproximamos de T_m .

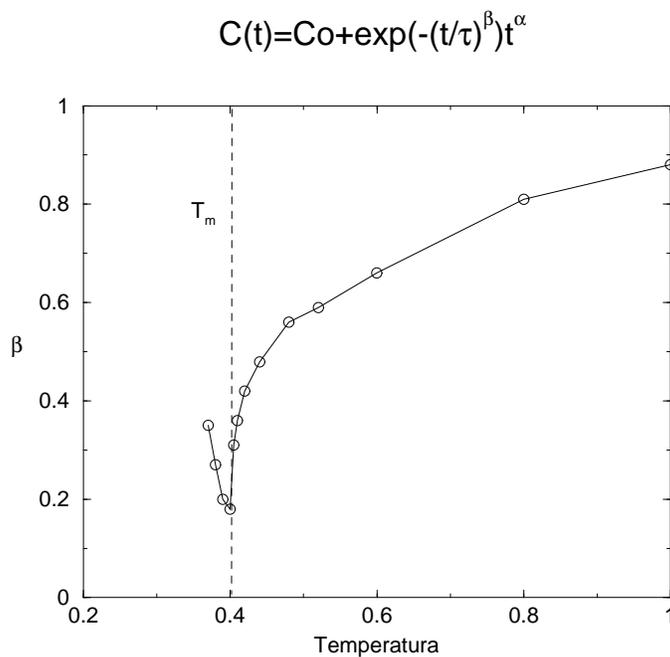


Fig. 3.9: β vs. T indicando também que o comportamento stretched se acentua à medida que nos aproximamos de T_m .

3.2 Propriedades Fora de Equilíbrio

3.2.1 Crescimento de Domínios e Nucleação

Quando resfriamos rapidamente um sistema desde uma fase de alta temperatura, desordenada, até uma fase de baixa temperatura, ordenada, surgem pequenas regiões ordenadas chamadas domínios. À medida que o tempo avança esses domínios começam a crescer e a ordenar o sistema em um processo denominado *coarsening* ou crescimento de domínios.

Logo após o *quench* o sistema possui domínios tão diversos quanto o número de estados fundamentais (para o modelo Ising-Dipolar são $4h$, onde h é a largura da faixa, para $\delta > 0,425$), além de possíveis domínios de estados metaestáveis, formando um grande mosaico desordenado. Em geral um sistema **com** paredes de domínio possui energia livre interfacial (proporcional à superfície de separação dos domínios) maior que a energia de um sistema **sem** paredes de domínio. Portanto as paredes devem desaparecer para minimizar a energia livre, de acordo com as leis da termodinâmica, e assim o mosaico evolui até que um domínio apenas preenche todo o sistema. Neste processo os domínios competem entre si para reduzir as interfaces e os mais estáveis expandem suas fronteiras e impõe sua ordem às custas dos menos estáveis.

O fenômeno de *coarsening* não está presente apenas em modelos magnéticos como os vidros de spin [24], o modelo de Ising [19] e o de Ising-Dipolar[20]. Ele é encontrado em inúmeros processos na natureza [21] como, por exemplo, a separação entre o vinagre e o óleo em uma salada, a formação milenar de uma rocha ou a concentração de carbono em ferro fundido. No caso das rochas sabemos que possuem pequenos grãos de diferentes materiais e que o tamanho desses grãos varia de uma rocha para outra. No granito, por exemplo, temos grãos de quartzo, feldspato, mica e plagioclásio. As rochas formadas pela lava de vulcões em erupção e submetidas a um processo lento de resfriamento formam grandes grãos. Isto ocorre porque o processo é lento e os pequenos grãos sofrem *coarsening*.

Agora apresentaremos o fenômeno de nucleação. A teoria de nucleação se aplica a transições de primeira ordem [26]. Após um *quench* em um sistema que está equilibrado em uma fase líquido-desordenada, até outra fase cristalina-ordenada, há uma probabilidade finita de surgirem domínios cristalinos dentro da fase desordenada. A maioria desses domínios não são estáveis e desaparecem. Mas existe um tamanho crítico a partir do qual o domínio não mais se contrai, mas se expande rapidamente até cristalizar todo o sistema. O tempo de vida médio de aparecimento deste domínio crítico determina o tempo de vida da fase metaestável. Desse modo a nucleação é um fenômeno característico da metaestabilidade e, portanto, das transições de primeira ordem.

Se o tamanho do domínio crítico for maior que o tamanho do sistema, a cristalização ocorrerá quando o sistema inteiro for preenchido pelo domínio e o tempo de nucleação

τ_{nuc} dependerá do tamanho do sistema. Se o tamanho do domínio crítico for menor que o tamanho do sistema, τ_{nuc} naturalmente não dependerá do sistema.

Em nosso trabalho fizemos um *quench* desde a fase líquido-tetragonal até a fase de faixas e medimos a energia e o parâmetro de ordem em função do tempo. Escolhemos $\delta = 1$ e duas temperaturas abaixo da transição: $T = 0,30$ e $T = 0,35$.

Na figura (3.10) e (3.11) mostramos a energia e o parâmetro de ordem, respectivamente, para $T = 0,30$. Notamos que algumas curvas desenvolvem um platô na energia até decair bruscamente à energia do estado fundamental, enquanto outras decaem continuamente até se estabilizar na energia mínima.

Em relação ao parâmetro de ordem, percebemos que algumas amostras apresentam um crescimento contínuo da curva em direção à fase de faixas, indicando que a migração para esta fase é contínua, enquanto em outras, o parâmetro de ordem cresce bruscamente depois de um certo tempo, indicando que o sistema migrou bruscamente para esta fase. Escolhemos duas curvas representativas dos comportamentos e gravamos várias configurações ao longo do tempo.

Na figura (3.12) vemos que o sistema migra continuamente da fase tetragonal para a fase de faixas. Conseguimos identificar um domínio que cresce às custas de outros, até preencher todo o sistema com o padrão de faixas horizontais. Esse processo é caracterizado como *coarsening*.

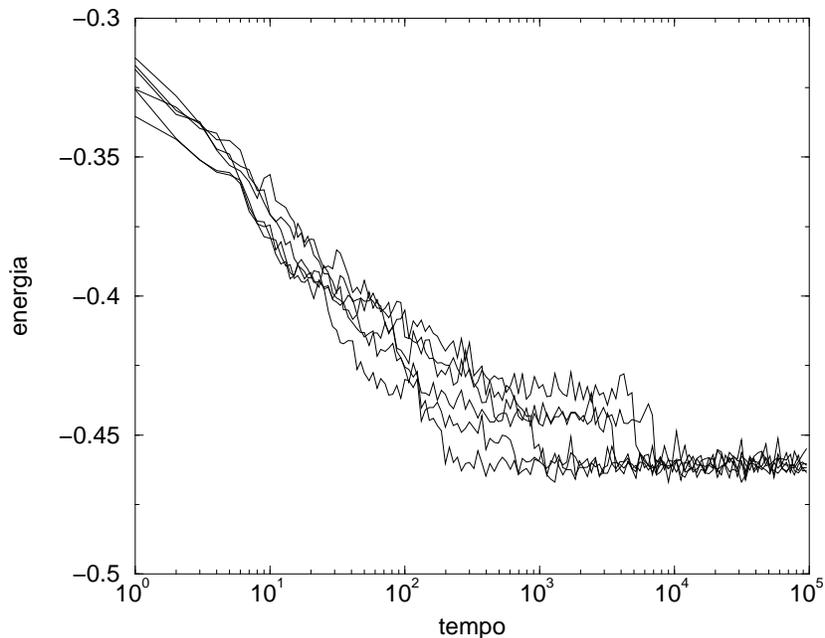


Fig. 3.10: *Energia interna versus tempo em MCS para $\delta = 1$, $N = 48 \times 48$ e várias amostras. Fizemos um quench desde a fase líquido-tetragonal até a fase de faixas na temperatura $T = 0,30$.*

Já se observarmos a experiência mostrada na figura (3.13) veremos que o sistema evolui da fase tetragonal até uma fase metaestável caracterizada pela competição entre dois domínios. O sistema permanece nesta fase até que um dos domínios ultrapassa a barreira de energia livre e preenche rapidamente o sistema. Notamos que a parede que separa os domínios se distorce ao longo do tempo até desaparecer no estado fundamental. Interpretamos este fenômeno como sendo a nucleação de um dos domínios dentro da fase metaestável de dois domínios de faixas.

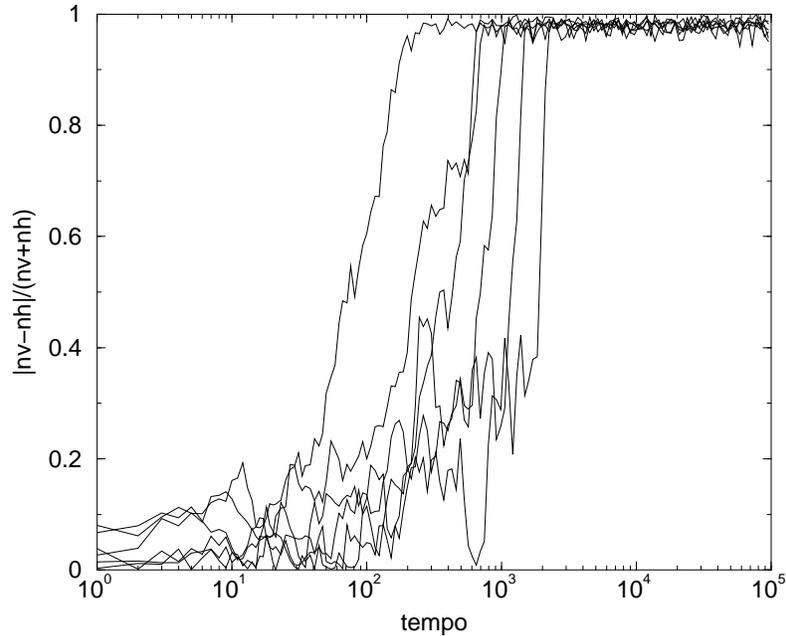


Fig. 3.11: *Parâmetro de ordem versus tempo em MCS para $\delta = 1$, $N = 48 \times 48$ e várias amostras. Fizemos um quench desde a fase líquido-tetragonal até a fase de faixas na temperatura $T=0,30$.*

Na figura (3.14) e (3.15) mostramos a energia e o parâmetro de ordem, respectivamente, para $T = 0,35$. Em geral o comportamento do sistema em $T = 0,35$ é análogo ao comportamento em $T = 0,30$. Em $T = 0,35$ observamos que as curvas que apresentam platô decaem mais rapidamente (~ 2000 MCS) do que as curvas para $T = 0,30$ (~ 10000 MCS). Na experiência de *coarsening* o crescimento do domínio dominante preenche todo o sistema em ~ 1000 MCS tanto para $T = 0,30$ como $T = 0,35$.

Resumindo, depois de fazermos um *quench* desde a fase líquido-tetragonal até a fase de faixas o sistema decai à fase de faixas por dois processos: *coarsening* ou nucleação. Devemos salientar, no entanto, que este é um estudo preliminar em que fazemos uma análise qualitativa desses processos. O próximo passo seria caracterizar as condições de ocorrência de cada processo, calculando, por exemplo, a estatística dos tempos de nucleação ou a taxa de crescimento de domínios.

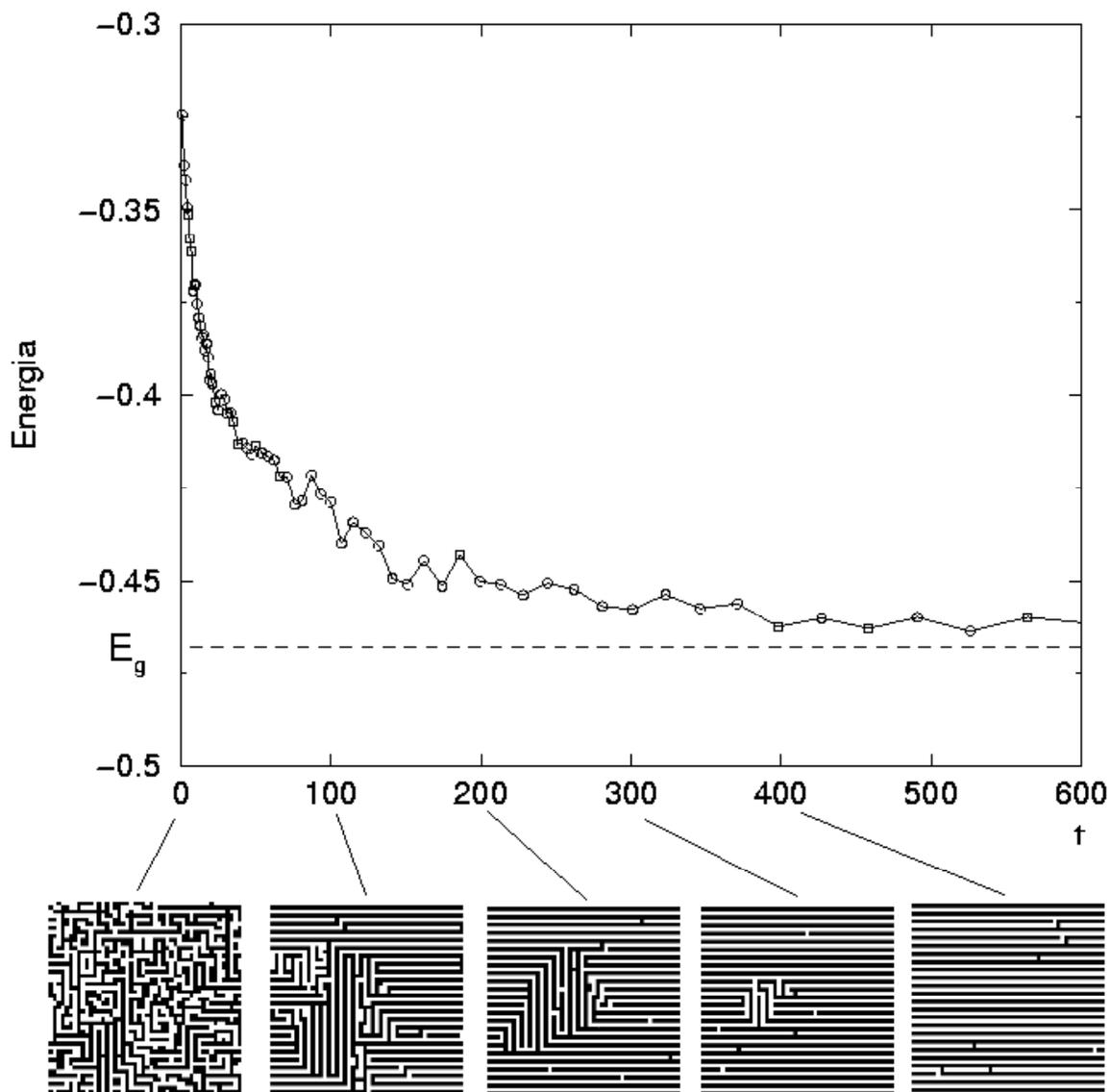


Fig. 3.12: *Energia versus tempo (MCS) em uma amostra que sofre o processo de coarsening. Notamos o decaimento contínuo da energia até a energia do estado fundamental E_g . Através das configurações podemos acompanhar o processo de coarsening.*

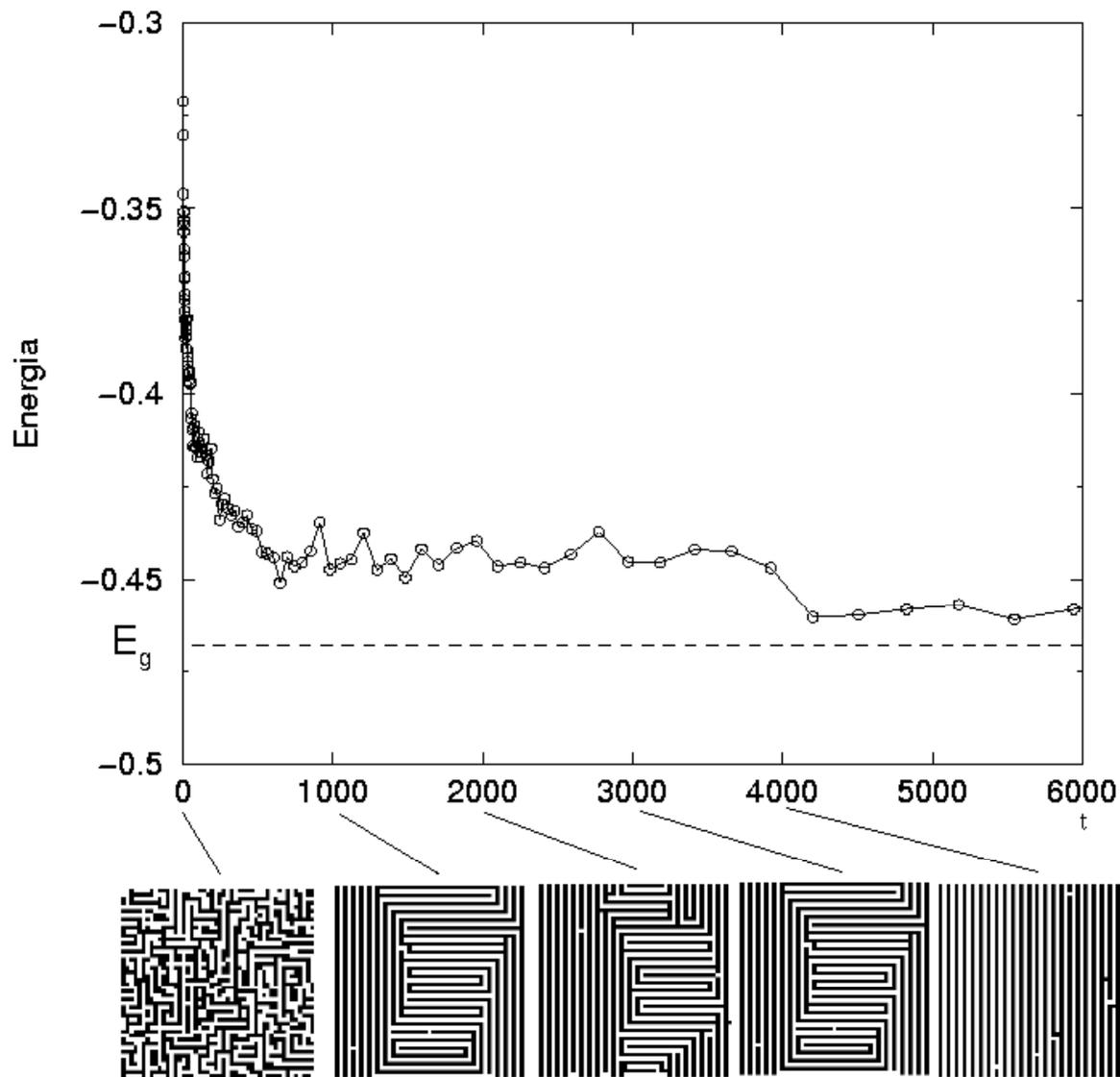


Fig. 3.13: *Energia versus tempo em uma amostra que sofre o processo de nucleação. Notamos o decaimento contínuo da energia até um platô, correspondente à fase metaestável de dois tamanhos de faixas, e depois um decaimento brusco em direção à fase de menor energia. Através das configurações podemos acompanhar o processo de nucleação.*

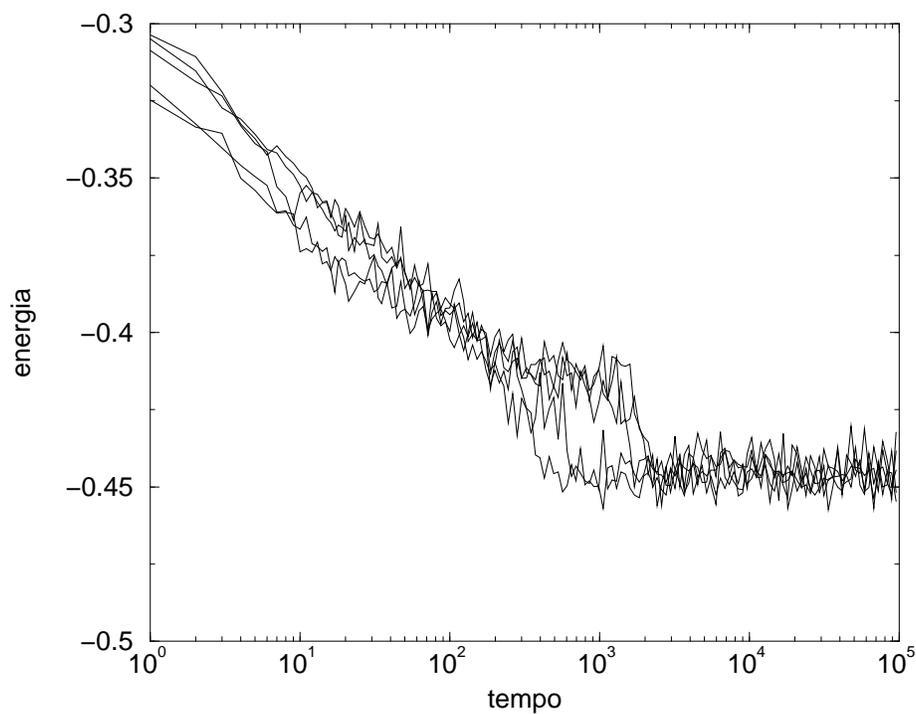


Fig. 3.14: *Energia interna versus tempo em MCS para $\delta = 1$, $N = 48 \times 48$ e várias amostras. Fizemos um quench desde a fase líquido-tetragonal até a fase de faixas na temperatura $T=0,35$.*

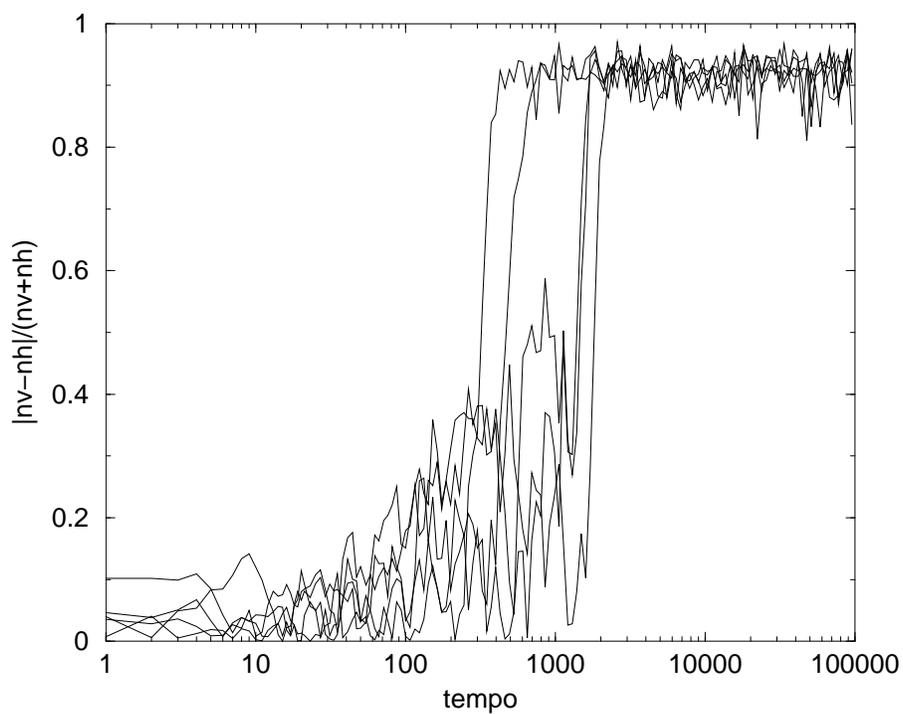


Fig. 3.15: *Parâmetro de ordem versus tempo em MCS para $\delta = 1$, $N = 48 \times 48$ e várias amostras. Fizemos um quench desde a fase líquido-tetragonal até a fase de faixas na temperatura $T=0,35$.*

3.2.2 Histerese

A histerese é a medida de quanto um observável varia ao aumentarmos ou diminuirmos um campo a uma determinada taxa. Se a taxa for suficientemente alta podemos classificar a histerese como uma experiência fora de equilíbrio. No entanto, se a taxa for suficientemente baixa (quase-estática) a histerese é uma experiência de equilíbrio ou quase-equilíbrio. (Dizemos quase-equilíbrio porque o sistema pode estar em uma região de metaestabilidade.) Uma experiência típica é a histerese entre o campo H aplicado a um ferromagneto e a magnetização M induzida. Para ilustrar este conceito faremos uma análise da experiência de histerese descrita na figura (3.16).

Aplicamos um campo H_{max} na amostra e verificamos que, depois de um tempo transiente, a magnetização se estabiliza no valor máximo M_{max} . Ao diminuirmos H desde H_{max} até zero, a magnetização diminui desde M_{max} até um certo valor positivo. Agora analisemos um aspecto importante dessa experiência. Ao penetrarmos na região **negativa** do campo notamos que a magnetização diminui, mas continua **positiva**. Entretanto sabemos que o estado que minimiza a energia livre possui magnetização na mesma direção do campo H . Logo o sistema penetrou em uma região de metaestabilidade, que começa a partir da linha de transição de primeira ordem $H = 0$. Esta experiência, em particular, é um exemplo de que a presença de histerese mostra a metaestabilidade e indica que a transição é de primeira ordem. De maneira geral, a presença de histerese é um forte indício de que a transição é de primeira ordem. Por isso analisamos a histerese em nosso sistema.

Como não introduzimos o campo H no hamiltoniano (1.9), realizamos experiências de histerese somente entre o *campo* temperatura e as quantidades: energia interna E e parâmetro de ordem O . Fizemos a seguinte experiência de resfriamento: inicializamos o sistema em uma configuração aleatória, correspondente a uma temperatura infinita, e o deixamos equilibrar a uma temperatura T_0 acima da transição, correspondente à fase líquido-tetragonal. Os tempos de equilíbrio são obtidos da função de autocorrelação e não superam 10^4 MCS, pois estamos em uma região de dinâmica rápida. Depois, a cada passo de Monte Carlo, diminuimos a temperatura a uma taxa r constante

$$T = T_0 + rt, \quad (3.10)$$

onde r significa variação de temperatura por passo de Monte Carlo e t é o tempo medido em unidades de passos de Monte Carlo (MCS). Usamos várias taxas de resfriamento r diferentes em cada experiência.

Também fizemos a experiência de aquecimento: inicializamos o sistema no estado fundamental e o aquecemos de acordo com a equação (3.10). Escolhemos $T_0 = 0$ e a taxa de aquecimento tão pequena que pode ser considerada quase-estática.

Em ambas experiências, de resfriamento e aquecimento, medimos a energia interna E e

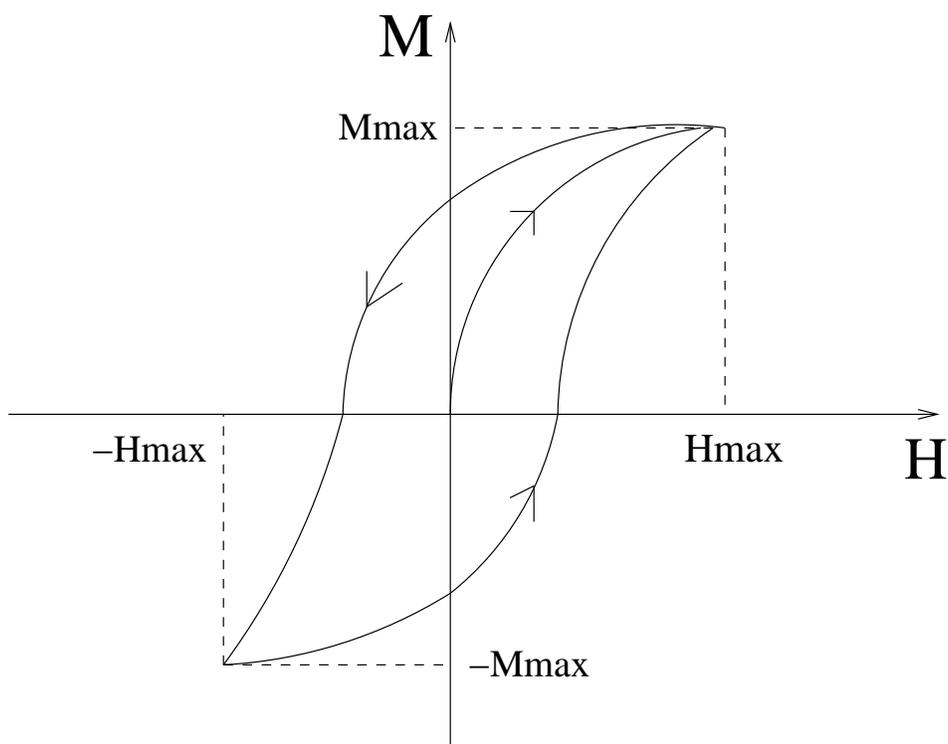


Fig. 3.16: *Ciclo de histerese entre o campo H aplicado a um ferromagneto e a magnetização M induzida. Notamos que, no sentido anti-horário, a magnetização positiva invade a região de campo negativa, próxima de zero, e a magnetização negativa invade a região de campo positiva. Isto significa que a fase de magnetização positiva se mantém metaestável na região de campo negativa e vice-versa. Desse modo a experiência de histerese revela a metaestabilidade e, portanto, o caráter descontínuo da transição de primeira ordem.*

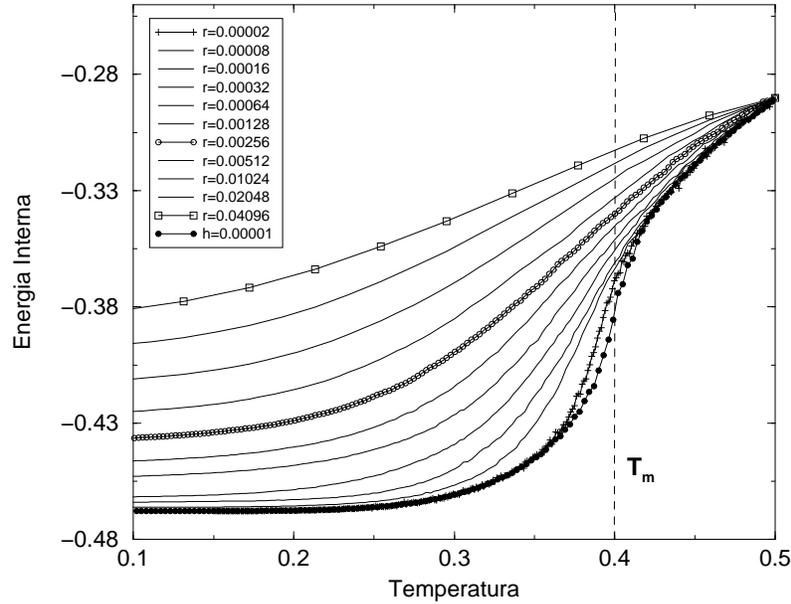


Fig. 3.17: Histerese da energia E versus temperatura T para $\delta = 1$ e $N = 48 \times 48$. A taxa de aquecimento é $h = 0,00001$ (círculos) e a menor taxa de resfriamento é $r = 0,00002$ (curva mais próxima à de aquecimento). A proximidade entre estas duas curvas na transição indica uma histerese fraca.

o parâmetro de ordem O a cada temperatura. As médias foram feitas sobre um conjunto de amostras, com diferentes condições iniciais e realizações do ruído térmico. Os parâmetros escolhidos foram $\delta = 1$ (faixa de largura um) e $\delta = 2$ (faixa de largura dois) e o tamanho do sistema $N = 48 \times 48$.

A figura (3.17) mostra a histerese da energia interna versus temperatura para $\delta = 1$ a onze taxas de resfriamento. A taxa mais lenta é $r = 2 \times 10^{-5}$ e a taxa mais rápida é $r = 0,04096$; a taxa de aquecimento é $h = 10^{-5}$. Notamos que quanto mais lentas as taxas, mais próximas da curva de aquecimento as curvas de resfriamento estão. Notamos também que, acima de T_m e a taxas suficientemente lentas, as curvas de resfriamento colapsam sobre a curva de aquecimento, indicando que a dinâmica nesta região é rápida o suficiente para equilibrar o sistema. Mas a taxas suficientemente altas o sistema não tem tempo de equilibrar e se mantém desordenado e fora de equilíbrio em toda a faixa de temperaturas. Abaixo de T_m a curva de menor r se afasta da curva de equilíbrio, mas depois volta a colapsar sobre ela, indicando que esta taxa é lenta o suficiente para o sistema equilibrar. Analisando a curva de menor r e a curva de aquecimento, percebemos que a histerese não é forte. Isto significa que o estado tetragonal metaestável penetra muito pouco a região de faixas e que o tempo de vida médio deste estado metaestável é curto.

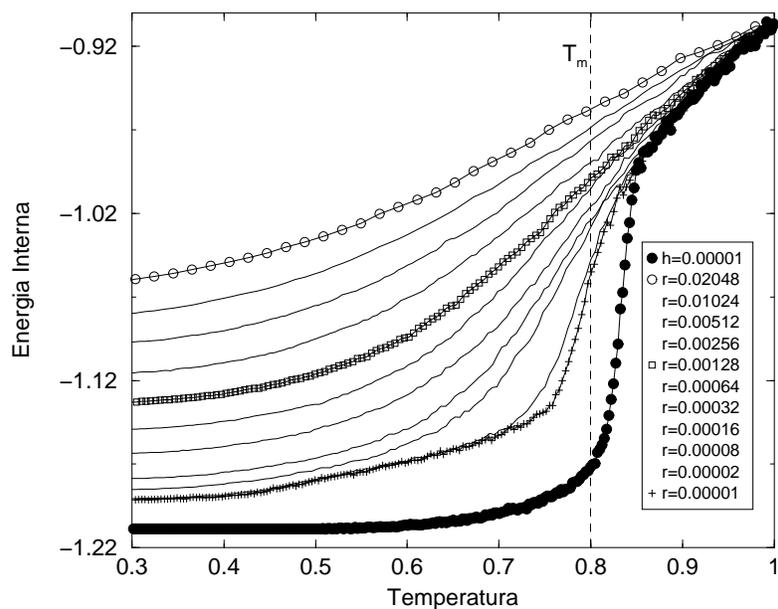


Fig. 3.18: *Histerese da energia interna E versus T para $\delta = 2$ e $N = 48 \times 48$. A taxa de aquecimento é $h = 0,00001$ (círculos) e a menor taxa de resfriamento é $r = 0,00001$. O maior afastamento entre estas duas curvas na transição indica que a histerese para $\delta = 2$ é mais forte que para $\delta = 1$.*

A figura (3.18) mostra a histerese da energia interna versus temperatura para $\delta = 2$ a onze taxas de resfriamento. A taxa mais lenta é $r = 10^{-5}$ e a taxa mais rápida é $r = 0,02048$; a taxa de aquecimento é $h = 10^{-5}$. De maneira geral o gráfico da energia para $\delta = 1$ e $\delta = 2$ são semelhantes. Porém, para $\delta = 2$, notamos um afastamento bem maior entre a curva de menor r e a curva de aquecimento. Além disso a curva de menor r se estabiliza em um platô acima da energia do estado fundamental. Por isso a histerese é bem mais forte que para $\delta = 1$. Isto significa que o estado tetragonal metaestável penetra em uma região de temperaturas maior e que o tempo de vida médio deste estado metaestável é também maior.

Os resultados da experiência de histerese da energia para $\delta = 1$ e $\delta = 2$ em geral se reproduzem para o parâmetro de ordem. A figura (3.19) mostra a histerese do parâmetro de ordem versus temperatura para $\delta = 1$ a cinco taxas de resfriamento. A taxa mais lenta é $r = 10^{-5}$ e a taxa mais rápida é $r = 16 \times 10^{-5}$; a taxa de aquecimento é $h = 10^{-5}$. Analisando a curva de menor r e a curva de aquecimento, percebemos novamente que a histerese não é forte. Isto indica que a transição de primeira ordem é fraca.

A figura (3.20) mostra a histerese do parâmetro de ordem versus temperatura para $\delta = 2$ a oito taxas de resfriamento. A taxa mais lenta é $r = 10^{-5}$ e a taxa mais rápida é $r = 0,00128$; a taxa de aquecimento é $h = 10^{-5}$. Da mesma forma que na experiência de energia, notamos um afastamento maior entre a curva de menor r e a curva de aquecimento. A temperaturas baixas a curva de menor taxa se estabiliza em um platô, muito próximo de um (sabemos que não é um, porque a energia não é a mesma do estado fundamental). Em síntese, a histerese do parâmetro de ordem é maior para $\delta = 2$, indicando que a transição de primeira ordem para este valor é mais forte e mais bem definida que para $\delta = 1$.

É interessante observarmos o seguinte: ao analisarmos com cuidado a curva de menor r da figura (3.20), logo abaixo da transição, notamos o aparecimento de um pequeno platô. Se isto não for efeito de tamanho finito, pode ser sinal de uma fase intermediária.

Resumindo, realizamos experiências de histerese, da energia e do parâmetro de ordem, para $\delta = 1$ e $\delta = 2$. Embora o efeito da histerese para $\delta = 1$ seja menor que para $\delta = 2$, concluímos que a transição faixa-tetragonal é de primeira ordem para ambos os parâmetros. Isto confirma os resultados de Cannas e coautores para $\delta = 2$ [12] e está de acordo com os resultados da termodinâmica para $\delta = 1$.

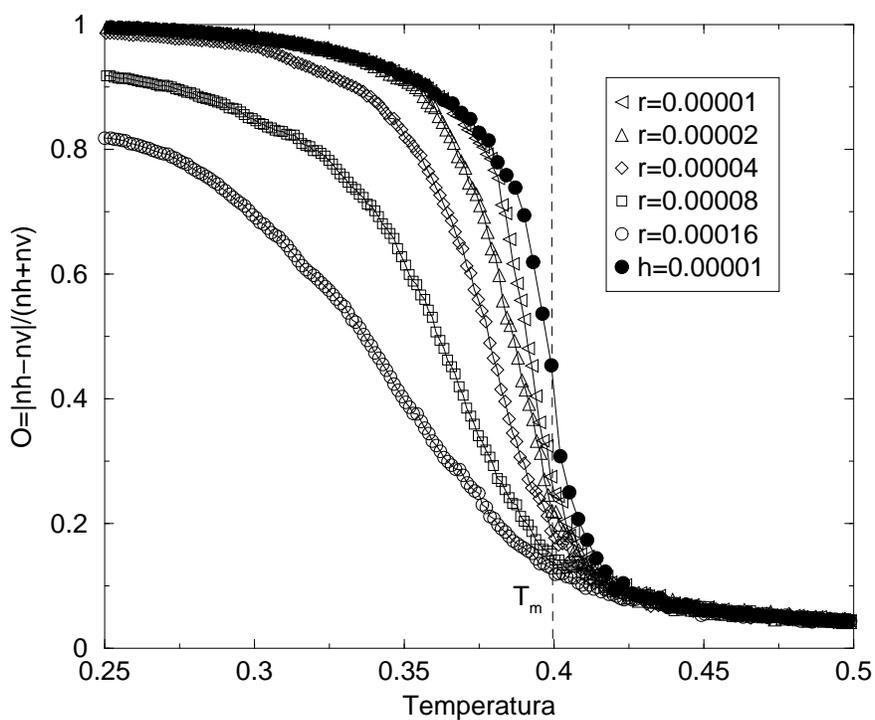


Fig. 3.19: *Histerese do parâmetro de ordem versus T para $\delta = 1$ e $N = 48 \times 48$. A proximidade entre a curva de aquecimento e a de resfriamento $r = 0,00001$ indica que a histerese é fraca.*

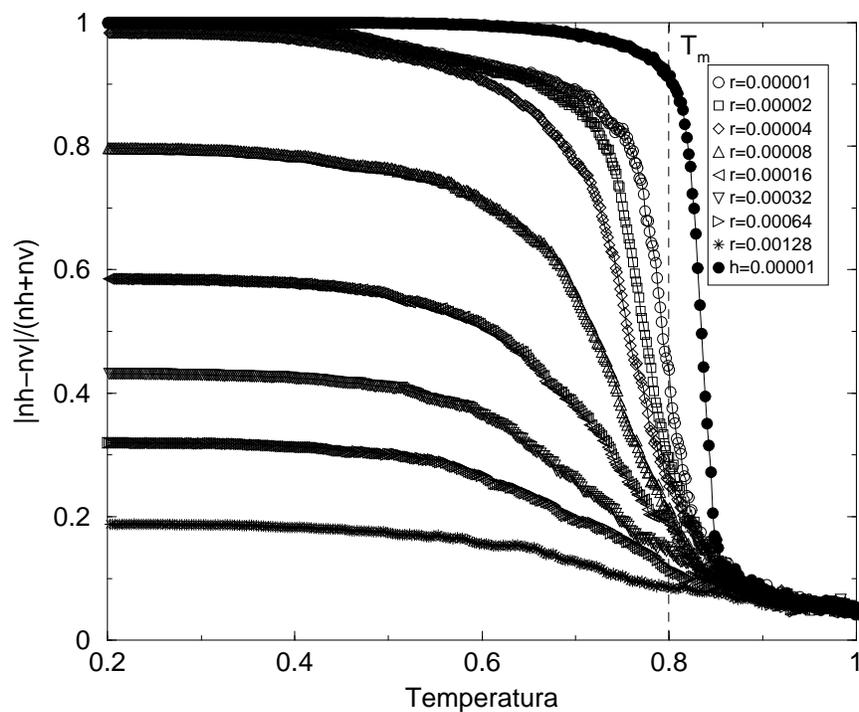


Fig. 3.20: *Histerese do parâmetro de ordem versus T para $\delta = 2$ e $N = 48 \times 48$. Notamos que há um maior afastamento da curva de aquecimento em relação a de resfriamento $r = 0,00001$ indicando que a histerese para $\delta = 2$ é mais forte que para $\delta = 1$.*

Conclusões

Neste trabalho estudamos o comportamento dinâmico e termodinâmico do modelo de Ising com interações competitivas de longo alcance dipolares, em uma rede quadrada. Nos concentramos na região do espaço de fase correspondente a $\delta = 1$ e investigamos as propriedades de equilíbrio e fora de equilíbrio.

Abanov e coautores [11] previram uma transição faixa-tetragonal de primeira ordem fraca, ao passo que Booth e coautores [7] previram uma transição de fase de segunda ordem. Por outro lado, Cannas e coautores [12], mostraram forte evidência de que a transição é de primeira ordem para $\delta = 2$, onde a transição é mais definida. Escolhemos $\delta = 1$ e calculamos quantidades termodinâmicas como energia livre, entropia e calor específico. Analisando seus comportamentos concluímos que a transição, para este valor de δ , é de primeira ordem.

Não conseguimos super-resfriar a fase líquido-tetragonal abaixo da temperatura de transição para $\delta = 1$, verificando que o modelo Ising-Dipolar não apresenta comportamento vítreo para este valor de δ . Calculamos a função de autocorrelação spin-spin no regime de equilíbrio e verificamos que a relaxação acima e abaixo da transição é do tipo *stretched exponential* modulada por uma lei de potência, comportamento que evidencia a dinâmica lenta. Além disso a relaxação na temperatura de transição é do tipo lei de potência.

Quando resfriamos o sistema desde a fase líquido-tetragonal até a fase de faixas, o sistema escolhe dois caminhos para o equilíbrio. O primeiro é caracterizado pelo processo de *coarsening* em que um dos domínios da fase tetragonal cresce até preencher todo o sistema. O segundo processo é caracterizado pela competição entre dois domínios de faixas perpendiculares, em um estado metaestável, até que um dos dois preenche rapidamente todo o sistema. Interpretamos este processo como a nucleação de um dos domínios da fase de faixas, dentro da fase metaestável.

As experiências de histerese comprovam que a transição é de primeira ordem para $\delta = 1$ (de acordo com os resultados termodinâmicos) e $\delta = 2$ (de acordo com os resultados de Cannas e coautores[12]). A proximidade entre as curvas de aquecimento e resfriamento indicam que a transição é de primeira ordem fraca para $\delta = 1$. Este comportamento explica porque não conseguimos super-resfriar a fase líquido-tetragonal abaixo da temperatura de transição: a fase tetragonal não consegue se manter metaestável na escala de tempos dos

experimentos. Já para $\delta = 2$ a histerese é mais evidente e o sistema consegue se manter na fase desordenada até temperaturas bem abaixo da transição. Uma análise detalhada do platô da figura (3.20) pode indicar a presença de uma fase metaestável, ou talvez a fase intermediária entre o líquido-tetragonal e a fase de faixas, chamada por Abanov e coautores de fase nemática de Ising [11].

Apêndice A

Técnica das Somas de Ewald para Interação Dipolar em 2D

As condições de contorno periódicas são usadas para minimizar o efeito das bordas em sistemas de tamanho finito. Esse efeito é mais forte quando a interação é de longo alcance, pois os spins do sistema deixam de sentir a presença dos que estariam além da borda, os quais contribuiriam significativamente para o campo local. Sem dúvida essa contribuição afeta o resultado das simulações e, portanto, a física do problema.

Para tratar adequadamente a interação dipolar de longo alcance adotamos a seguinte condição de contorno periódica: cada spin interage com infinitas réplicas de cada um dos spins da rede (inclusive dele mesmo). Além disso o sistema finito deve ser translacionalmente invariante, ou seja, devemos escolher um L tal que seja múltiplo do período de modulação $2h$.

O problema é que uma parte da energia do sistema replicado é lentamente convergente. Para contornar este impasse, usamos a técnica das Somas de Ewald, que consiste em substituir a série lentamente convergente da energia dipolar, por outra série, no espaço recíproco, rapidamente convergente.

A.1 Introdução

Calculamos a energia dipolar de um sistema bidimensional replicado infinitas vezes¹. Começamos pela energia de interação de um par de momentos magnéticos

$$E_{ij} = \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{|\vec{r}_{ij}|^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{|\vec{r}_{ij}|^5},$$

onde \vec{r}_{ij} é o vetor que une os momentos $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$. Podemos reescrever a equação como

¹ Cálculo baseado em uma comunicação pessoal de R. Díaz-Mendez da Universidade de Havana, Cuba.

$$E_{ij} = \mu_i^\alpha \mu_j^\alpha (x_l x_l)^{-3/2} - 3\mu_i^\alpha x_\alpha \mu_j^\beta x_\beta (x_l x_l)^{-5/2},$$

onde $x_{\text{índice}}$ são as componentes do vetor \vec{r}_{ij} . Além disso usamos a notação de Einstein para índices iguais. Desenvolvendo mais

$$E_{ij} = \mu_i^\alpha \mu_j^\beta \left[\delta_{\alpha\beta} (x_l x_l)^{-3/2} - 3x_\alpha x_\beta (x_l x_l)^{-5/2} \right],$$

vemos que

$$E_{ij} = \mu_i^\alpha \mu_j^\beta \lim_{\vec{X} \rightarrow \vec{r}_{ij}} \left[\frac{\partial}{\partial x_\alpha} (x_\beta (x_l x_l)^{-3/2}) \right],$$

onde utilizamos o limite para poder introduzir a derivada. Agora $x_{\text{índice}}$ são as componentes do vetor \vec{X} . Desenvolvendo mais um pouco

$$E_{ij} = \mu_i^\alpha \mu_j^\beta \lim_{\vec{X} \rightarrow \vec{r}_{ij}} \left[\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(-\frac{\partial}{\partial x_\beta} (x_l x_l)^{-1/2} \right) \right],$$

chegamos finalmente a

$$E_{ij} = -\mu_i^\alpha \mu_j^\beta \lim_{\vec{X} \rightarrow \vec{r}_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{1}{|\vec{X}|} \right).$$

Podemos interpretar um dos gradientes como sendo o potencial que um dos dipolos cria onde está o outro e o outro gradiente como sendo o campo. Sabemos que momento de dipolo por campo é igual à energia.

A energia total, considerando a contribuição das infinitas réplicas para o sistema finito, é

$$E_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{ij}^N \mu_i^\alpha \mu_j^\beta \lim_{\vec{X} \rightarrow \vec{r}_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{1}{|\vec{X} + \vec{n}|} \right)_{\vec{X} = \vec{r}_{ij}},$$

onde $\{\vec{n} = n_1 \vec{e}_x + n_2 \vec{e}_y + n_3 \vec{e}_z; n_1, n_2 \in Z \text{ e } n_3 \in R\}$ é o vetor que mapeia as infinitas réplicas. É importante notar que quando $\vec{n} = \vec{0}$ os termos $i = j$ não são considerados, pois o momento magnético não interage consigo mesmo. Já quando $\vec{n} \neq \vec{0}$ os termos $i = j$ são considerados, pois o momento magnético i está interagindo com sua réplica.

A.2 Partição

A estratégia é dividir a energia em um termo de curto e outro de longo alcance. Escolhemos a relação

$$\operatorname{erf}(\kappa x) + \operatorname{erfc}(\kappa x) = 1, \forall \kappa > 0,$$

onde $\operatorname{erf}(\kappa x)$ é a função erro e $\operatorname{erfc}(\kappa x)$ a função erro complementar. Podemos, então, escrever

$$\frac{1}{|\vec{X} + \vec{n}|} = \frac{\operatorname{erfc}(\kappa|\vec{X} + \vec{n}|)}{|\vec{X} + \vec{n}|} + \frac{\operatorname{erf}(\kappa|\vec{X} + \vec{n}|)}{|\vec{X} + \vec{n}|}.$$

Temos duas contribuições para a energia

$$E_1 = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{ij}^N \mu_i^\alpha \mu_j^\beta \lim_{\vec{X} \rightarrow \vec{r}_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{\operatorname{erfc}(\kappa|\vec{X} + \vec{n}|)}{|\vec{X} + \vec{n}|} \right)$$

e

$$E_2 = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{ij}^N \mu_i^\alpha \mu_j^\beta \lim_{\vec{X} \rightarrow \vec{r}_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{\operatorname{erf}(\kappa|\vec{X} + \vec{n}|)}{|\vec{X} + \vec{n}|} \right).$$

Devido ao comportamento das funções erro, E_1 representa a contribuição de curto alcance e E_2 a contribuição de longo alcance.

A.3 Interação Dipolar de Curto Alcance

Se κ for suficientemente grande podemos considerar apenas a contribuição $\vec{n} = \vec{0}$ e desprezar os demais termos do somatório. E_1 fica, então, reduzida a

$$E_1 = -\frac{1}{2} \sum_{ij}^N \mu_i^\alpha \mu_j^\beta \lim_{\vec{X} \rightarrow \vec{r}_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{\operatorname{erfc}(\kappa|\vec{X}|)}{|\vec{X}|} \right).$$

Depois de calcular as derivadas e aplicar os limites, a contribuição dipolar de curto alcance fica

$$E_1 = \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \frac{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j}{|\vec{r}_{ij}|^2} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \kappa e^{-\kappa|\vec{r}_{ij}|} + \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \operatorname{erfc}(\kappa|\vec{r}_{ij}|) \right).$$

A.4 Interação Dipolar de Longo Alcance

Ao contrário de E_1 esta soma é lentamente convergente, portanto devemos passar ao espaço recíproco de \vec{n} , onde a soma é rapidamente convergente. Para começar, devemos poder intercambiar os dois somatórios. Para isso ser possível devemos considerar os termos $i = j$ no somatório, quando $\vec{n} = 0$ e depois subtraí-los. A contribuição $i = j$ é

$$-\frac{N}{2} \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{\text{erf}(\kappa z)}{z} = -\frac{N}{2} \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\kappa - \frac{\kappa^3 z^2}{3} + \frac{\kappa^5 z^4}{2!5} - \dots \right) \right] = \frac{2\kappa^3}{3\sqrt{\pi}} N,$$

onde usamos o fato de que os momentos magnéticos estão orientados no eixo \hat{z} . Portanto $E_2 = E'_2 - \frac{2\kappa^3}{3\sqrt{\pi}} N$. Agora podemos intercambiar os somatórios em E'_2

$$E'_2 = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \mu_i^\alpha \mu_j^\beta \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\sum_{\vec{n}} \frac{\text{erf}(\kappa |\vec{X} + \vec{n}|)}{|\vec{X} + \vec{n}|} \right) \Big|_{\vec{X}=\vec{r}_{ij}}. \quad (\text{A.1})$$

Definimos a função

$$f(x) = \sum_{\vec{n}} \frac{\text{erf}(\kappa |\vec{X} + \vec{n}|)}{|\vec{X} + \vec{n}|}$$

e a expressamos em série de Fourier

$$f(x) = \frac{2}{L^2} \sum_{k_1, k_2} \int \frac{e^{-\frac{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}{4\kappa^2}}}{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} dk_3.$$

Agora substituímos este resultado em (A.1) e derivamos (cada derivada $\frac{\partial}{\partial x_\alpha}$ resulta em um ik_α). Depois de algum cálculo a energia dipolar de longo alcance fica

$$E_2 = \frac{2\kappa\sqrt{\pi}}{L^2} \sum_{ij} \sum_{k_1, k_2} \mu_i \mu_j \left(1 - \sqrt{\pi} \frac{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}}{2\kappa} \right) e^{\frac{k_1^2 + k_2^2}{4\kappa^2}} \text{erfc}\left(\frac{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}}{2\kappa}\right) e^{-\frac{k_1^2 + k_2^2}{4\kappa^2}} \cos \vec{k} \cdot \vec{r}_{ij} - \frac{2\kappa^3}{3\sqrt{\pi}} N.$$

A.5 Implementação

Podemos escrever a energia total como

$$E = E_1 + E_2 = \sum_{ij} D_{1ij} \mu_i \mu_j + \sum_{ij} D_{2ij} \mu_i \mu_j,$$

ou melhor

$$E = \sum_{ij}^N (D_{1ij} + D_{2ij}) \mu_i \mu_j = \sum_{ij}^N D_{ij} \mu_i \mu_j.$$

Isto significa que a partir de uma matriz constante, calculada no início do programa, podemos determinar a energia de qualquer configuração de spins fazendo uma soma dupla de produtos simples.

Bibliografia

- [1] SEUL, M.; ANDELMAN, D. Domain shapes and patterns: the phenomenology of modulated phases. *Science*, v. 267, p. 476-483, Jan. 1995.
- [2] DE'BELL, K.; MACISAAC, A. B.; WHITEHEAD, J. P. Dipolar effects in magnetic thin films and quasi-two-dimensional systems. *Rev. Mod. Phys.*, v. 72, n. 1, p. 225-257, Jan. 2000.
- [3] ALLENSPACH R.; STAMPANONI, M.; BISCHOF A. Magnetic domains in thin epitaxial Co/Au(111) films. *Phys. Rev. Lett.*, v. 65, n.26, p. 3344-3347, Dec. 1990.
- [4] CAVAGNA A.; GIARDINA I.; GRIGERA T. S. Glass and polycrystal states in a lattice spin model. *J. Chem. Phys.*, v. 118, n. 15, p. 6974-6988, April 2003.
- [5] POLITI P. Domain structures in ultrathin magnetic films. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/9712207>>. Acesso em: 15 abril 2005.
- [6] MACISAAC A. B.; WHITEHEAD J. P.; ROBINSON M. C.; DE'BELL K. Striped phases in two-dimensional dipolar ferromagnets. *Phys. Rev. B*, v. 51, n. 22, p. 16033-16045, June 1995.
- [7] BOOTH I.; MACISAAC A. B.; WHITEHEAD J. P. Domain structures in ultrathin magnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, v. 75, n. 5, p. 950-953, July 1995.
- [8] GLEISER, P. M.; TAMARIT, F. A.; CANNAS, S. A.; MONTEMURRO, M. A. Slow dynamics in a two-dimensional Ising model with competing interactions. *Phys. Rev. B*, v. 68, p. 134401(1-6) Oct. 2003.
- [9] GLEISER P. M.; TAMARIT F. A.; CANNAS, S. A. Metastable states in a two-dimensional Ising model with dipolar interactions. *Physica D*, 168-169, p. 73-79, 2002.
- [10] PORTMANN O.; VATERLAUS A.; PESCIA D. An inverse transition of magnetic domain patterns in ultrathin films. *Nature*, v. 422, p. 701-704, April 2003.

- [11] ABANOV, A.; KALATSKY, V.; POKROVSKY, V. L. Phase diagram of ultrathin ferromagnetic films with perpendicular anisotropy. *Phys. Rev. B*, v. 51, n. 2, p. 1023-1038, Jan. 1995.
- [12] CANNAS, S. A.; STARIOLO, D. A.; TAMARIT, F. A. Stripe-tetragonal first-order phase transition in ultrathin magnetic films. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 092409(1-4), March 2004.
- [13] REICHL, L.E. *A modern course in statistical physics*. 2. ed. New York: Wiley, 1998. 822 p.
- [14] SALINAS, S. R. A. *Introdução à física estatística*. Sao Paulo: Editora da Universidade de Sao Paulo, 1997. 464 p.
- [15] BINNEY, J. J.; DOWRICK, N. J.; FISHER, A. J.; NEWMAN, M. E. J. *The theory of critical phenomena: an introduction to the renormalization group*. Oxford: Clarendon, 1992. 464p.
- [16] FRENKEL, D.; SMIT B. *Understanding molecular simulation*. San Diego: Academic Press, 1996.
- [17] TOLOZA, J. H.; TAMARIT F. A.; CANNAS S. A. Aging in a two-dimensional Ising model with dipolar interactions. *Phys. Rev. B*, v. 58, n. 14, p. R8885-R8888, Oct. 1998.
- [18] STOYCHEVA A. D.; SINGER S. J. Computer simulations of a two-dimensional system with competing interactions. *Phys. Rev. E*, v. 65, p. 036706(1-15), Feb. 2002.
- [19] NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Oxford: Clarendon Press, 1999. 475p.
- [20] CANNAS, S. A.; GLEISER, P. M.; TAMARIT, F. A. Two dimensional Ising model with long-range competing interactions. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0502403>>. Acesso em: 10 abril 2005.
- [21] SETHNA, J. P. What is coarsening ? Disponível em: <[http://www.lassp.cornell.edu/sethna/Coarsening/What is Coarsening.html](http://www.lassp.cornell.edu/sethna/Coarsening/What%20is%20Coarsening.html)>. Acesso em: 2 abril 2005.
- [22] BERG, B. A. Multicanonical simulations step by step. *Computer Physics Communications*, v. 153, p. 397-406, March 2003.
- [23] DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, v. 410, p. 259-267, March 2001.

-
- [24] BOUCHAUD, J. P.; CUGLIANDOLO, L.; KURCHAN, J.; MEZARD, M. *Spin glass and random fields*. Singapore: World Scientific, 1997.
- [25] VINCENT, E.; HAMMANN, J.; OCIO, M.; BOUCHAUD, J. P.; CUGLIANDOLO, L. *Proceedings of the Sitges conference on glassy systems*. Berlin: Springer, 1996.
- [26] GUNTON, J. D.; MIGUEL, M. S.; SAHNI, P. S. Dynamics of first order phase transitions. In: DOMB, C. (Ed). *Phase transitions and critical phenomena*. v. 8, 1983, 267-466 p.