

UFS

Centro de Ciências Exatas e da Terra
Departamento de Física
Núcleo de Pós-Graduação em Física
(NPGFI)

Dissertação de Mestrado

Aplicação de Campo Efetivo e da técnica de
Monte Carlo ao estudo de ligas Fe-Al

Augusto dos Santos Freitas



Agosto de 2012

Augusto dos Santos Freitas

Aplicação de Campo Efetivo e da técnica de Monte Carlo ao estudo de ligas Fe-Al

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como um dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: Prof. Douglas F. de Albuquerque

Agosto de 2012

Dissertação de Mestrado sob o título *Aplicação de Campo Efetivo e da técnica de Monte Carlo ao estudo de ligas Fe-Al*, defendida por Augusto dos Santos Freitas e aprovada em de julho de 2012, em São Cristóvão, Estado de Sergipe, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Douglas Ferreira de Albuquerque
Orientador

Prof. Dr. Edison Jesus Ramirez Plaza
Departamento de Física, Universidade Federal
de Sergipe

Prof. Dr. Ivon Palmeira Fittipaldi
RENE-Ministério da Ciência e Tecnologia

Dedicatória

À minha família. À Héstia. Em memória de minha avó, Aguida, e de meu tio, João Carlos.

Agradecimentos

Ao Prof. Douglas pela orientação e confiança na execução do trabalho.

Aos Profs. Ivon Fittipaldi e Edison Plaza pela leitura, análise e avaliação deste trabalho.

Aos Profs. Nelson e João Batista pela colaboração.

Agradeço a Marcelo (Bahêa), amigo de longa data, por todo apoio dado desde a minha vinda aqui à Aracaju.

A muitos outros que, de alguma forma, contribuíram, seja com a parte técnica do trabalho, com valiosas discussões sobre vários temas, momentos de descontração, dentre quais cito Yuri, Gustavo, Adriano, Álvaro (secretaria do NPGFI), Leonardo, Cláudia, Adelino, Willien, Giordano, Marcos Cleison, André Passos, Waldeck, Manassés.

A muitos dos meus alunos e colegas de trabalho (professores e funcionários) do Colégio Estadual José Ferreira Pinto, em Feira de Santana, pelo incentivo e confiança.

A Alexandre Carvalho, orientador na graduação, Roberth, Carlos Eduardo Lopes, Alcides, Tertuliano, dentre muitos outros colegas da UEFS, pelo incentivo para que eu iniciasse mais essa etapa.

Aos meus sogros, Ana Dalva e Landisvalth, por todo o apoio, especialmente aquele dado nas horas mais difíceis e por tudo que têm feito por mim.

À minha noiva, Héstia, por toda ajuda, dedicação e companheirismo, apoio nos momentos mais difíceis, alguns dos mais difíceis de minha vida, por acreditar, pelas críticas à estrutura do trabalho e apresentação. Por você continuo. Por você tento melhorar a cada dia.

À minha família por tudo, em especial à minha mãe, Fatima, e minha avó, Helena (sem nunca me esquecer dos outros). O que poderei dizer mais? Nada do que disser será suficiente para agradecer tudo o que vocês têm feito por mim. Nos momentos mais difíceis, sempre pensei em vocês e por vocês continuei.

À Capes pelo suporte financeiro.

Resumo

Neste trabalho, aplicamos o modelo de Ising com diluição por sítios ao estudo das propriedades magnéticas de uma rede cúbica de corpo centrado (do inglês, *body centered cubic*, *bcc*), cujos sítios podem ser ocupados por *spins*. Como aplicação desse estudo, traçamos alguns diagramas de fase da liga Fe-Al, com comparações entre o modelo teórico utilizado e dados experimentais e propomos uma interação de troca entre os átomos de Fe, na liga, com dependência até terceira potência da concentração (q) de átomos de Al, possibilitando um melhor ajuste entre teoria e experimento para o diagrama T - q desta liga. Tomamos como base a técnica do operador diferencial para expandir as expressões analíticas que surgem do modelo de Ising diluído e descrevemos tal comportamento magnético por meio de aglomerados com 1 e 2 *spins*. Um bom acordo entre o modelo teórico proposto e dados experimentais também é obtido tanto para a magnetização como função de q quanto para o parâmetro de rede, r , como função de q , sendo que esta abordagem mostra-se como uma boa alternativa a outras técnicas analíticas e computacionais utilizadas para o estudo de sistemas magnéticos diluídos. Os resultados analíticos obtidos para a rede *bcc* foram comparados com a técnica de Monte Carlo para verificar o grau de aplicabilidade do modelo bem como confirmar a validade dos resultados encontrados analiticamente.

Abstract

In the present work, we study the magnetic properties in the site diluted two-state Ising model on a body-centered cubic lattice. As an application of this study, we have obtained the phase diagram for Fe-Al alloys and comparisons between theoretical model and experimental data are made by using the exchange interaction between Fe atoms in the alloy up to the third power dependence on concentration q of Al atoms. We have used the differential operator technique to expand the analytical expressions that arise from the diluted Ising model and describe such behavior by means of magnetic clusters with one and two *spins*. A good agreement between the theoretical model and experimental data is also obtained for both the magnetization and to the lattice parameter, r as a function of q . In this approach, it is shown as a good alternative to other analytical and computational techniques used for the study of diluted magnetic systems. The analytical results obtained for *bcc* lattice were compared with the Monte Carlo technique to determine the degree of applicability of the model and confirm the validity of the results obtained analytically.

Sumário

Lista de Tabelas	p. x
Lista de Figuras	p. xi
1 Introdução	p. 2
1.1 Considerações Preliminares	p. 2
1.2 Desordem Magnética	p. 3
1.3 Diluição Magnética	p. 5
1.4 Transições de fase	p. 7
1.5 Universalidade e expoentes críticos	p. 12
1.6 Hipóteses de escala	p. 15
2 Teoria de Campo Efetivo e técnica de Monte Carlo	p. 17
2.1 Considerações Gerais	p. 17
2.2 Técnica do Operador Diferencial	p. 20
2.3 Modelo de Ising Puro	p. 21
2.4 Modelo de Ising Diluído	p. 24
2.5 Técnica de Monte Carlo	p. 25
2.5.1 Considerações Preliminares	p. 25
2.5.2 Algoritmo de Metropolis	p. 27
3 Aplicações a sistemas magnéticos diluídos	p. 30
3.1 Modelo de Ising com diluição por sítios em uma rede bcc	p. 30

3.1.1	Aglomerados com 1 <i>spin</i>	p. 32
3.1.2	Aglomerados com 2 <i>spins</i>	p. 34
3.1.3	Comparação com dados obtidos via simulação Monte Carlo	p. 38
3.2	Ligas Fe-Al	p. 43
4	Considerações Finais	p. 54
	Apêndice A - Coeficientes para aglomerados com 1 <i>spin</i>	p. 56
	Apêndice B - Obtenção da relação de recorrência para cálculo do expoente crítico	
	ν	p. 57
	Apêndice C - Artigos publicados	p. 59
	Referências	p. 60

Lista de Tabelas

- 1 Grandezas físicas usadas na descrição de sistemas magnéticos na vizinhança do ponto crítico. p. 14

Lista de Figuras

1	Representação esquemática de uma rede regular de <i>spins</i>	p. 4
2	Representação esquemática de diluição magnética: a inserção de impurezas em um material magnético geralmente altera de forma significativa suas propriedades, a exemplo da magnetização e susceptibilidade.	p. 6
3	Diagrama PT para fluidos simples, nas fases sólida (S), líquida (L) e gasosa (G).	p. 9
4	Diagrama $P\rho$ para fluidos simples.	p. 9
5	Projeção da superfície $P\rho T$ sobre o plano ρT	p. 10
6	Projeção da superfície HMT sobre o plano HT	p. 10
7	Diagrama MT : magnetização como parâmetro de ordem.	p. 11
8	Projeção da superfície HMT sobre o plano HM	p. 12
9	Representação em duas dimensões dos N sítios interagentes. As propriedades físicas dos spins do aglomerado Ω são descritas por meio da hamiltoniana \mathcal{H}_Ω	p. 18
10	Magnetização versus temperatura reduzida ($k_B T/J$), para diversos valores de q	p. 33
11	Diagrama para temperatura crítica reduzida em função da concentração q	p. 34
12	Magnetização reduzida em função da concentração q para diferentes valores de temperatura.	p. 35
13	Diagramas da magnetização versus temperatura reduzida ($k_B T/J$), com <i>clusters</i> de 1 e 2 <i>spins</i>	p. 36
14	Diagramas T_c versus q para clusters com 1 e 2 spins.	p. 36
15	Diagramas de magnetização para várias concentrações q , com $L = 40$	p. 39
16	Diagrama da susceptibilidade em função da temperatura reduzida, para várias concentrações $q = (1 - p)$, com $L = 40$	p. 40

17	Diagramas T_c em função da concentração $q = (1-p)$ de sítios vazios, obtidos via EFT e técnica Monte Carlo, para $L = 40$	p. 40
18	Magnetização em função da concentração q de sítios vazios, para $T = 300K$, com $L = 40$	p. 41
19	Comparação entre o diagrama da magnetização em função da temperatura reduzida e dados obtidos via algoritmo de Metropolis, com $q = 0, 13$	p. 42
20	Gráfico da temperatura crítica em função do tamanho de rede (L) para o modelo de Ising puro. A linha é apenas um guia para os olhos (valor de referência: (LUNDOW; MARKSTRÖM; ROSENGREN, 2009; STINCHCOMBE, 1983)).	p. 42
21	Representação esquemática da liga Fe-Al em sua fase ordenada. Os círculos azuis representam átomos de Fe e os círculos marrons representam átomos de Al.	p. 44
22	Representação esquemática da liga Fe-Al em sua fase desordenada. Os círculos amarelos representam átomos de Fe ou Al.	p. 44
23	Representação esquemática para interação de troca ferromagnética ($J > 0$) e antiferromagnética ($J < 0$).	p. 45
24	Variação de r com a concentração de átomos de Al numa liga Fe-Al. Fonte: Refs. (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009; BESNUS; HERR; MEYER, 1975)).	p. 47
25	Variação do parâmetro de troca, J , em função da concentração q de átomos de Al.	p. 48
26	Diagrama $T - q$ para a liga Fe-Al (fonte dos dados experimentais: (YELSU-KOV; VORONINA; BARINOV, 1992)).	p. 49
27	Comparação entre diversos modelos teóricos utilizados para descrição do comportamento anômalo da liga Fe-Al. Nota-se que os modelos utilizados adequam-se bem aos dados experimentais para $q > 0,3$, porém, o melhor ajuste obtido para a região anômala, $q < 0,3$, é obtido pelo modelo proposto neste trabalho (fonte dos dados experimentais: (YELSU-KOV; VORONINA; BARINOV, 1992)).	p. 50
28	Magnetização reduzida em função da concentração de átomos de Al, para $T = 300K$. Para $q < 0,2$, percebe-se que M/M_0 permanece praticamente constante. (fonte dos dados experimentais: (YELSU-KOV; VORONINA; BARINOV, 1992))	p. 51

29	Parâmetro de rede em função da concentração de átomos de Al com ajuste apresentado neste trabalho. (fonte dos dados experimentais: (BESNUS; HERR; MEYER, 1975))	p. 52
30	Ajuste linear (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986) feito para $r(q)$	p. 52
31	Ajuste quadrático (FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012b) feito para $r(q)$	p. 52
32	Representação de uma rede quadrada renormalizada (ou reescalada) em que cada bloco da rede reescalada tem quatro <i>spins</i> da rede inicial.	p. 57

1 Introdução

1.1 Considerações Preliminares

Transições de fase constituem uma classe de fenômenos dentre os mais interessantes que ocorrem na natureza, de importância central em Física da Matéria Condensada, e têm sido tema de estudos acadêmicos e de extensas pesquisas científicas (UZUNOV, 1992; ZINN-JUSTIN, 2007; SKOMSKI, 2008; ZHAO; SONG; FAN, 2009), especialmente do início do século XX até os dias atuais. Muitos sistemas exibem transições de fase e sabe-se que o modelo clássico de Ising (ISING, 1925) (entre outros) exhibe transição de fase de segunda ordem. O modelo de Ising (STANLEY, 1971; PARISI, 1988) é considerado um dos mais simples protótipos para o estudo de fenômenos críticos de sistemas cooperativos e, ao longo dos anos, tem sido utilizado para a descrição dos mais variados sistemas, seja em magnetismo, economia, neurobiologia, sociologia (HERBUT, 2006). Observações experimentais apontam para a existência de diversos sistemas físicos reais com algum tipo de comportamento crítico. Aliada à técnicas experimentais, uma gama de procedimentos teóricos investigativos faz-se necessária para tentar explicar tais comportamentos, sendo que, nesse contexto, a simplicidade do modelo de Ising e suas variantes, aliada à riqueza de implicações físicas, transforma-o numa importante ferramenta para a descrição, tanto qualitativa como quantitativa, das propriedades críticas de sistemas que apresentam desordem magnética.

O modelo mais simples utilizado para descrever o estado da matéria condensada é do cristal ideal, que exhibe estrutura perfeita e simetria de translação. Contudo, esta simplificação mostra-se inadequada, mesmo para materiais cristalinos constituídos de um componente. Esta inadequação ocorre porque estes materiais exibem defeitos, impurezas e estados de não equilíbrio que coexistem com a periodicidade na estrutura atômica do mesmo.

Dessa forma, deve-se buscar modelos que, mesmo mantendo certo nível de simplicidade matemática, incorporem características intrínsecas de sistemas reais. Tal busca segue impulsionada pelo desenvolvimento teórico alcançado nas últimas décadas. A evolução metodológica, tanto na abordagem analítica quanto computacional, tem permitido tratamento mais realístico e

incorporado o estudo da desordem e defeitos estruturais. Desta forma, modelos teóricos simples e elegantes - tanto fisicamente quanto matematicamente - como o modelo de Ising, têm um papel extremamente importante no estudo de sistemas físicos. Porém, quando se tem que aplicar tais modelos a sistemas reais, certas características destes sistemas, tais como a desordem (quebra de simetria), têm de ser levadas em conta, uma vez que diversas propriedades de sistemas reais surgem devido a algum tipo de desordem (HOLOVATCH, 2004; CHIMOWITZ, 2005).

Neste capítulo procura-se descrever, em linhas gerais, as características dos sistemas desordenados, com ênfase nos sistemas magnéticos desordenados. Aspectos relacionados à diluição magnética também serão tratados, bem como considerações a respeito da relação entre a teoria das transições de fase e desordem magnética.

1.2 Desordem Magnética

A descrição mais realista de sistemas que exibem transições de fase ganhou um impulso muito grande após a primeira metade do século XX (STANLEY, 1971) com o desenvolvimento de modelos que incorporam quebras de simetria, por exemplo, e que puderam ser testados com o desenvolvimento de técnicas experimentais desenvolvidas com o objetivo de descrever diversas propriedades de tais sistemas físicos. Dentre esses, encontram-se os sistemas magnéticos desordenados, que podem, como qualquer sistema que exhibe algum tipo de quebra de simetria, ser caracterizados por algum tipo de distribuição não homogênea dos sítios da rede, por exemplo. Dentre os diversos tipos de desordens que podem ser incorporadas ao tratamento teórico de tais sistemas, duas são as mais simples (HOLOVATCH, 2004; ALBUQUERQUE, 1996; DOTSENKO, 2001): *substitucional* (ou *composicional*), sendo que tais defeitos são classificados como *pontuais*; e desordem *estrutural* ou *posicional*. Vacâncias numa rede regular podem ser incorporadas na classe de desordem *substitucional*, enquanto que um arranjo espacial assimétrico pode ser incorporado na classe de desordem *estrutural*. Há também um tipo mais complicado de desordem, é a desordem *topológica*, que não será levada em conta aqui neste trabalho.

Pode-se modificar as propriedades de sistemas magnéticos através de dopagem, daí o interesse em descrevê-los teoricamente por meio de modelos de desordem. Em primeiro lugar, busca-se dopar tais materiais magnéticos com íons que possuem afinidade química com o material “hospedeiro”, independente dos mesmos terem ou não quaisquer tipo de “afinidade” magnética (i.e., propriedades magnéticas semelhantes), sendo que tal tipo de dopagem minimiza efeitos de distorção da rede. Por meio destes procedimentos pode-se conseguir materiais com novas características, bem como diferentes formas de ordenamento magnético, entre outras, o que

significa que despertam maior interesse para estudos teóricos e experimentais.

A ordem magnética de longo alcance depende muito da interação entre sítios vizinhos numa rede regular, sendo que em tais sistemas magnéticos não se pode deixar de levar em conta a energia de interação entre esses sítios (SKOMSKI, 2008). Pode-se citar como exemplo as interações entre os *spins* numa rede regular que, no regime de baixas temperaturas, dão origem ao ordenamento ferromagnético, por exemplo, e se estabelece em altas temperaturas a fase desordenada, ou *paramagnética*, onde correlações de longo alcance entre os sítios da rede podem ser negligenciadas. As variáveis de *spins*, σ_i , podem, em geral, ser associadas a determinado modelo utilizado para descrever a interação entre os sítios da rede, como ocorre, por exemplo, no modelo de Ising (STANLEY, 1971).

Para facilitar o estudo dos fenômenos relacionados à ordem-desordem, pode-se partir do conceito de *rede regular* de *spins*. Esta consiste num conjunto de *spins* σ_i idênticos, cada qual preenchendo um sítio de uma rede que apresenta simetria de translação, sendo que esse conjunto pode ser descrito por uma hamiltoniana com a mesma simetria da rede de *spins* (STANLEY, 1971; PARISI, 1988; ALBUQUERQUE, 1996). A Figura 1 mostra um esboço de uma rede quadrada na qual todos os sítios da mesma são preenchidos por *spins*.

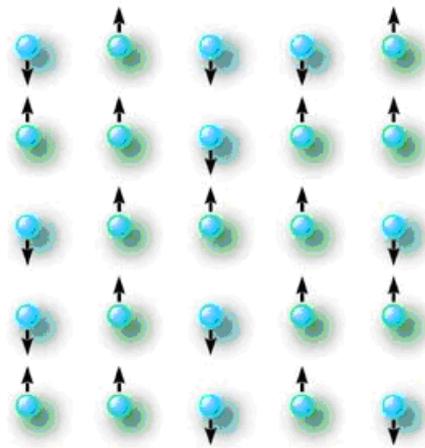


Figura 1: Representação esquemática de uma rede regular de *spins*.

A classificação dos sistemas magnéticos desordenados em *temperados* (*quenched*) ou *recozidos* (*annealed*) vai depender de como os átomos magnéticos podem ser distribuídos na rede. Quando distribuídos de forma aleatória, ou seja, em qualquer sítio da rede, independente da ocupação ou não dos demais sítios, diz-se que o sistema é *temperado* (*quenched*). Quando a distribuição de átomos magnéticos se dá de forma a minimizar a energia livre do sistema, diz-se que o mesmo é *recozido* (*annealed*) (ALBUQUERQUE, 1996), sendo que, nesse caso, a distribuição dos átomos magnéticos nos sítios da rede não se dá de forma completamente aleatória. Essa diferença também diz respeito ao tratamento experimental dados às amostras

(BESNUS; HERR; MEYER, 1975; YELSUKOV; VORONINA; BARINOV, 1992), sendo que esse ponto não será explorado aqui.

Nesses modelos, além do cálculo da média térmica é necessário também o cálculo da média configuracional para a obtenção de grandezas físicas tais como a magnetização ou calor específico, por exemplo. Sistemas que contêm impurezas não são, especialmente os descritos pelo modelo *temperado*, estritamente sistemas em equilíbrio, porém pode-se obter a energia livre média, por exemplo, efetuando-se o $\ln \langle Z \rangle_{s,c}$ no caso do modelo *recozido* (Z representa a função de partição do sistema) e $\langle \ln \langle Z \rangle_s \rangle_c$, no caso do modelo *temperado*, onde s e c representam, respectivamente, as médias térmicas sobre todo o *ensemble* e a média configuracional sobre determinada distribuição de impurezas.

Na próxima seção, sistemas magnéticos diluídos serão tratados, as concentrações críticas serão definidas e será explicitada a importância de levar em conta a desordem para tratar dos modelos de diluição, em especial, a diluição por sítios, que é o objeto de estudo do presente trabalho.

1.3 Diluição Magnética

A introdução de impurezas em dado material magnético dá origem a sistemas conhecidos como *diluídos*, ou seja, sistemas magnéticos que contêm uma certa fração de átomos ou moléculas, magnéticos ou não, que dão origem à desordem magnética (DOTSENKO, 2001; SKOMSKI, 2008). Essa introdução de impurezas geralmente obedece a uma dada distribuição de probabilidades P (SANTOS-FILHO, 2008), sendo que os tipos mais simples de diluição são conhecidos como *diluição por sítios* (“*site problem*”) e *diluição por ligações* (“*bond problem*”) (FITIPALDI, 1994; SOUSA; ALBUQUERQUE, 1993; ALBUQUERQUE, 1996). A Figura 2 ilustra o processo de diluição magnética em uma rede regular. Entende-se que numa diluição por sítios, certo percentual de íons magnéticos é substituído por outros íons com afinidade química, porém, sem momento magnético, enquanto que na diluição por ligações, uma certa fração de ligações magnéticas entre pares de íons (diferentes) da rede é eliminada de forma aleatória, sendo que, em sistemas reais, geralmente não ocorre a total quebra de ligação, mas esta torna-se praticamente desprezível.

Nesses modelos de diluição, existem concentrações críticas, denominadas q_c^{site} e q_c^{bond} , correspondentes, respectivamente, a íons não magnéticos e ligações magnéticas “quebradas” entre os sítios da rede, acima das quais não há ordenamento magnético de longo alcance (pode haver ordem magnética restrita a certos aglomerados de *spins* na rede, porém não na rede

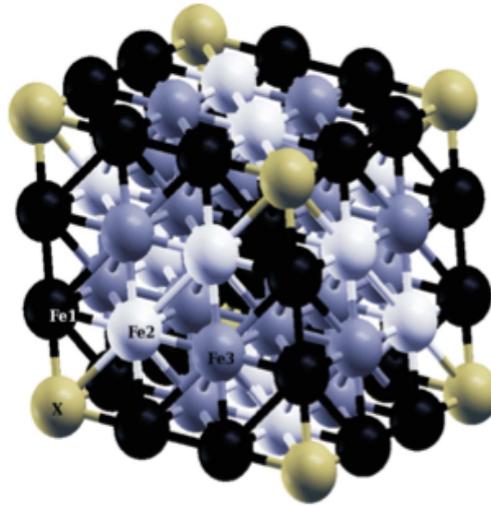


Figura 2: Representação esquemática de diluição magnética: a inserção de impurezas em um material magnético geralmente altera de forma significativa suas propriedades, a exemplo da magnetização e susceptibilidade.

como um todo) (SOUSA; ALBUQUERQUE, 1993; ALBUQUERQUE, 1996; ALBUQUERQUE; FITTIPALDI, 1994a). Em geral, os valores dessas concentrações críticas são diferentes, sendo que $q_c^{site} \leq q_c^{bond}$ (ALBUQUERQUE, 1996).

A energia relacionada à interação de troca (*exchange*) prevalece sobre a energia térmica quando há alta concentração de íons magnéticos na rede (q_c baixo) e à temperaturas menores que a temperatura crítica, T_c . À medida que, por exemplo, íons não magnéticos são “inseridos” nos sítios da rede, o valor desta temperatura crítica diminui (a *exchange* também diminui, em geral, embora existam casos em que há aumento em T_c e no J) e a competição entre energia térmica e energia associada à interação de troca aumenta, tornando a manutenção do ordenamento magnético de longo alcance cada vez mais difícil. Acima da concentração crítica, q_c , não haverá ordem magnética de longo alcance para $T \neq 0$, o sistema passará da fase magnética ordenada, por exemplo a *ferromagnética*, para a fase magneticamente desordenada ou *paramagnética*, sendo essa concentração crítica, q_c , conhecida como *concentração de percolação* (STAUFFER; AHARONY, 1985).

Um conjunto de pontos distribuídos no espaço, em geral, de forma ordenada, que mantêm algum tipo de ligação ou interação pode ser o protótipo do que se define por *percolação*. As posições ou ligações entre tais pontos podem ser fixas ou determinadas por alguma regra específica, a depender do caso, sendo que disso resultam modelos de *percolação por sítios* (ou *site percolation*) e *percolação por ligações* (*bond percolation*). A aplicabilidade de tal modelo é vasta e vai desde a descrição de sistemas magnéticos diluídos, até a economia, biologia, incêndios florestais, propagação de vírus, entre outras (OXLEY; WELSH, 1979; STAUFFER; AHA-

RONY, 1985; LI; SANDER, 1987; SANDER et al., 2002; MILLER, 2009; HAMZEHPUR et al., 2009).

No modelo de Ising, procura-se usar as ideias oriundas da teoria de percolação para determinar a concentração crítica q_c acima da qual não haverá ordenamento magnético, bem como o comportamento do diagrama de fases T_c versus q , com o intuito de descrever valores de temperatura de transição associados a cada concentração em particular e determinar o comportamento do sistema na região crítica, ou seja, $q \rightarrow q_c$.

1.4 Transições de fase

Fenômenos críticos e transições de fase ocorrem em diversas substâncias com as quais estamos acostumados a lidar em nosso cotidiano. Seria difícil imaginar a vida na Terra sem a água nas fases sólida, líquida e gasosa. Porém, há substâncias que exibem fases desconhecidas ou estranhas ao nosso dia-a-dia, mas que são de extrema utilidade para o atual nível de tecnologia. Também, modelos cosmológicos atuais utilizam-se das ideias contidas nos estudos sobre as transições de fase e fenômenos críticos para tentar traçar um panorama para formação e evolução de estruturas tais como as galáxias (MORAIS, 2010).

Neste capítulo, procura-se descrever de forma introdutória os conceitos relacionados ao estudo dos fenômenos críticos, bem como algumas das teorias que surgiram em meados do século XX com o objetivo de um melhor entendimento desta área da Física. Passamos do exemplo de estudos das transições de fase nos fluidos simples até o desenvolvimento de teorias que buscam explicar propriedades magnéticas de certos materiais.

As transições de fase podem ser classificadas em duas categorias: transições de primeira ordem (ou descontínuas) e transições de fase contínuas (HERBUT, 2006; REICHL, 1998; SALINAS, 1997). Se há calor latente envolvido, diz-se que a transição é de primeira ordem, caso contrário, diz-se transição contínua (SALINAS, 1997). As transições de primeira ordem acontecem, em geral, de forma abrupta: a mudança em certas propriedades do sistema físico em questão é “repentina”. Para que exista uma transição de fase é necessário que haja interações entre os constituintes do sistema (partículas constituintes ou *spins* numa rede, por exemplo) (STANLEY, 1971; HERBUT, 2006; STINCHCOMBE, 1983). Essas interações podem ser de curto ou longo alcance, ou ainda, ter formas mais exóticas (KAUL, 1983).

Matematicamente, as transições de fase podem ser definidas como pontos em que o potencial termodinâmico é uma função não-analítica (REICHL, 1998; SALINAS, 1997). Por função analítica, entende-se uma função que pode ser expandida em uma série de potências convergente (mais precisamente, em séries de Taylor). Um primeiro critério para definição de função

analítica é que ela seja infinitamente diferenciável. No caso dos potenciais termodinâmicos, em geral, alguma derivada do mesmo é descontínua quando o sistema por ele representado aproxima-se de uma transição de fase. Logo, se uma derivada do potencial termodinâmico não é definida (em determinado ponto, por exemplo), este deixa de ser uma função analítica (HERBUT, 2006; STINCHCOMBE, 1983).

É interessante notar que o potencial termodinâmico pode ser escrito como uma soma infinita (série infinita), cada termo da soma também é uma função analítica, representando, cada uma, uma parte do sistema. A série somente converge para uma função analítica se há infinitos termos. Dessa forma, matematicamente, segundo teorema de Yang-Lee (REICHL, 1998; SALINAS, 1997), só há possibilidade de transição de fase se o sistema é infinito. Como os sistemas físicos, a nível macroscópico, têm na ordem de 10^{23} graus de liberdade, pode-se tomar uma aproximação e tratar o fenômeno como uma transição de fase num sistema infinito. Mesmo sendo uma aproximação, em geral, há boa concordância com resultados experimentais.

As propriedades não-analíticas de sistemas físicos próximos a uma transição de fase contínua estão relacionadas aos chamados fenômenos críticos. No diagrama de fases, o ponto onde ocorre uma transição de fase contínua é chamado ponto crítico (REICHL, 1998; SALINAS, 1997). No ponto crítico, diversas grandezas termodinâmicas tais como calor específico e susceptibilidade magnética divergem. Em transições contínuas, define-se como parâmetro de ordem a grandeza que assume valor finito numa fase e zero em outra. Um exemplo de transição de fase contínua é a que ocorre em um fluido simples.

A descrição matemática de fluidos baseia-se na definição de funcionais (equação de estado) que são escritos em termos de variáveis de estado. Um funcional desse tipo seria $f(P, \rho, T) = 0$. Ele é escrito em termos da pressão (P), densidade (ρ) e temperatura (T). Esse funcional define uma superfície tridimensional em função das variáveis acima citadas. O estudo gráfico do comportamento do sistema baseia-se na projeção desta superfície nos planos PT , $P\rho$, ou ρT . Essas projeções são os diagramas de fase (STANLEY, 1971; PARISI, 1988). Um exemplo de diagrama de fases para um sistema fluido é dado na Figura 3.

A projeção no plano PT produz uma separação em três regiões: fases sólida, líquida e gasosa. Ao longo das curvas de sublimação, fusão e liquefação (ou pressão de vapor) há equilíbrio entre as fases sólida e gasosa, líquida e sólida e líquida e gasosa, respectivamente. Nas curvas há coexistência de fases, sendo que no ponto triplo, há coexistência entre as três fases. A linha tracejada em volta do ponto (T_c, P_c) , que é o ponto crítico, indica que o sistema pode ir da fase de vapor para a fase líquida sem passar por mudanças abruptas. Isso caracteriza uma transição de fase contínua (STANLEY, 1971; PARISI, 1988; HERBUT, 2006). De outra forma, ainda não

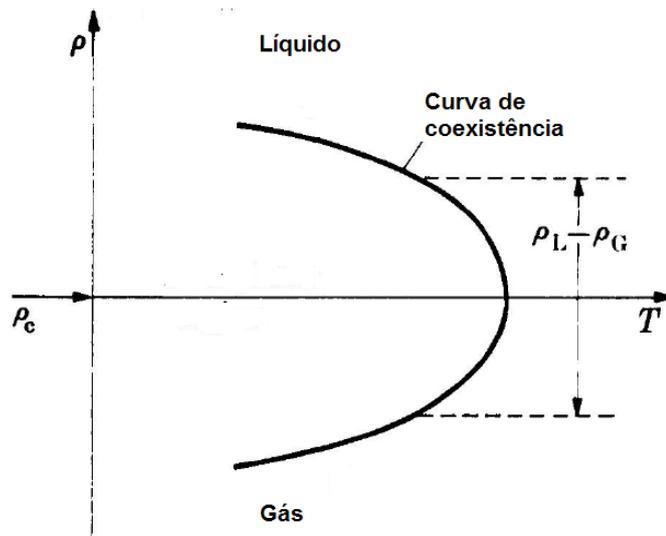


Figura 5: Projeção da superfície $P\rho T$ sobre o plano ρT .

Pode-se ver no gráfico da Figura 4 que, em temperaturas muito altas, a dependência de P com ρ é praticamente linear. Isso significa que, nesse caso, a lei dos gases ideais é satisfeita. Para T menor ou igual à temperatura crítica, o gás já não comporta-se mais como descrito pela equação de estado dos gases ideais (STANLEY, 1971).

Outro exemplo de transição de fase contínua é a que ocorre em sistemas magnéticos. Trata-se da transição ferromagnética-paramagnética, fase ordenada-desordenada. Em um sistema magnético, pode-se fazer analogia entre campo externo aplicado (H) e pressão num sistema mecânico: aumentando a pressão num fluido, a densidade, ρ , aumenta, da mesma forma que, aumentando-se a intensidade do campo magnético aplicado, aumenta-se a magnetização, M . De certa forma, já dá para inferir da analogia que a magnetização, nesse caso, assume o papel do parâmetro de ordem (MUSSARDO, 2010).

De forma análoga aos fluidos, pode-se ter outro funcional que relaciona as variáveis M , H e T , de acordo com o qual, diagramas de fase seriam projeções da superfície HMT sobre os planos HM , MT HT (REICHL, 1998; SALINAS, 1997). Observe o gráfico da Figura 6.

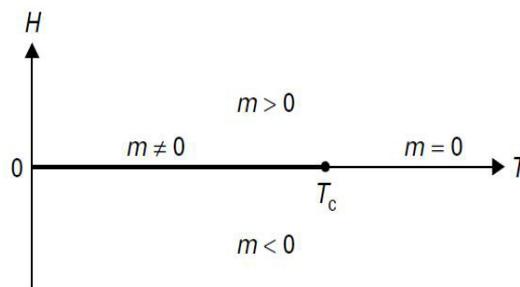


Figura 6: Projeção da superfície HMT sobre o plano HT .

Acima da temperatura crítica, T_C , a magnetização anula-se. Para $T < T_C$, a magnetização tem valor não nulo, finito. Em uma situação apenas ilustrativa, se $H > 0$, os *spins* da rede apontam para cima; se $H < 0$, os *spins* apontam para baixo. Há possibilidade de magnetização mesmo para $H = 0$. Dessa forma, vê-se que a analogia feita acima, que designou a magnetização como o parâmetro de ordem faz sentido. De fato, a magnetização é o parâmetro de ordem e a transição é contínua. Um gráfico análogo ao da Figura 4 é mostrado na Figura 7.

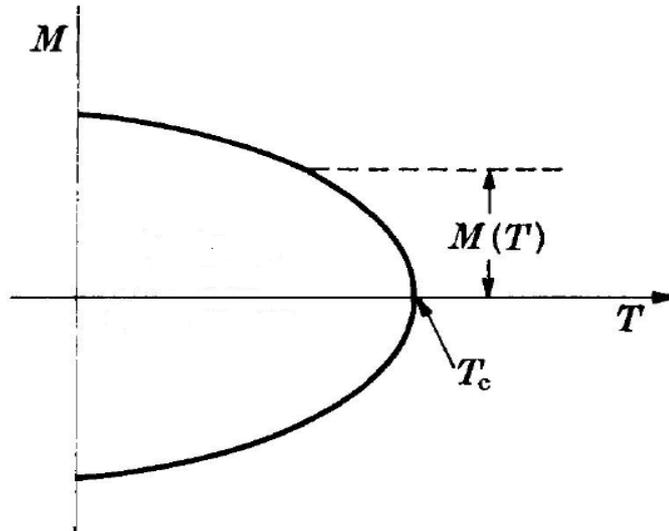


Figura 7: Diagrama MT : magnetização como parâmetro de ordem.

A susceptibilidade à temperatura constante, χ_T , é definida como: $\chi_T \equiv \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}$, sendo que no ponto crítico, χ_T diverge. Do gráfico da Figura 8 vê-se que há um “achamento” da curva correspondente a $T = T_C$, o que implica uma mudança descontínua em χ_T . Como χ_T está relacionada à variância de M , esse comportamento nas proximidades do ponto crítico implica em grandes flutuações de M na região da criticalidade (SALINAS, 1997).

Após essa discussão qualitativa de alguns exemplos de transições de fase e fenômenos críticos, pode-se perguntar: como comportam-se grandezas tais como a susceptibilidade magnética e a densidade nas proximidades da região crítica? O parâmetro de ordem também manteria mesmo comportamento? Sabe-se que o último é nulo para $T > T_c$ e não nulo para $T < T_c$, mas, para $T \approx T_c$, o que acontece? Para tentar responder a tais questões, o que significa estudar os sistemas na região da criticalidade, é que surgem as hipóteses de escala, tema que será discutido nas duas próximas seções.

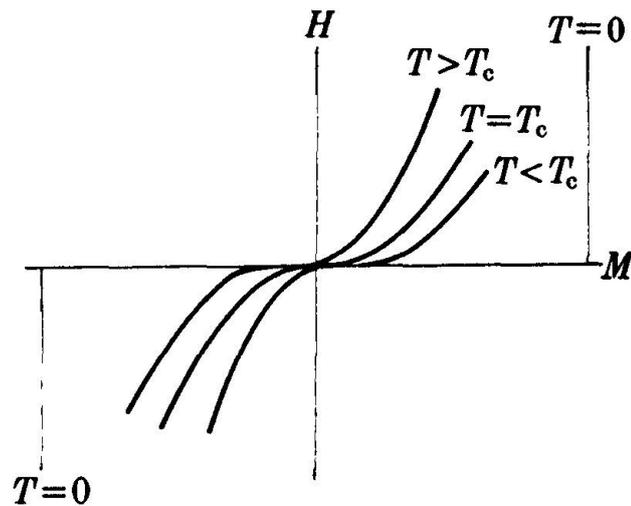


Figura 8: Projeção da superfície HMT sobre o plano HM .

1.5 Universalidade e expoentes críticos

Grande parte das transições de fase que ocorrem na natureza são de primeira ordem. Se analisarmos o gráfico da Figura 3, percebemos que há apenas um ponto crítico, ou no qual ocorre transição contínua, em contraposição a diversos outros pontos onde há ocorrência de transições de primeira ordem. Se transições de primeira ordem são mais comuns, por que o interesse em estudar transições contínuas?

Uma resposta preliminar (e incompleta) seria que há sistemas físicos de grande interesse, especialmente tecnológico, que exibem transições contínuas. Porém, o interesse que estas transições despertam está numa característica comum a todos os sistemas que a exibem: nas proximidades do ponto crítico, algumas propriedades de diferentes sistemas que passam por transições contínuas comportam-se da mesma forma. Isso é o que se chama *universalidade* (STANLEY, 1971; PARISI, 1988; MUSSARDO, 2010; YEOMANS, 1992).

Um exemplo desta característica seria o fato de que o calor específico no ponto crítico da transição líquido-gás tem o mesmo comportamento que o calor específico na região crítica da transição ferromagnética-paramagnética. Partindo disso, pode-se pensar que o comportamento de grandezas como o calor específico seria, na região crítica das transições contínuas, independente das interações microscópicas entre os constituintes do sistema. É uma situação paradoxal pois, se não houvessem interações entre os constituintes do sistema, não haveriam transições de fase. A solução para este aparente paradoxo vem com a *Teoria de Grupo de Renormalização*, desenvolvida em meados da década de 70 do século XX (WILSON, 1971a; WILSON, 1971b; YEOMANS, 1992). Nesta seção, a preocupação será em descrever, física e matematicamente, o

comportamento de algumas grandezas na região crítica.

Nas proximidades do ponto crítico, grandezas como calor específico e susceptibilidade podem ser descritas por leis de potência (STANLEY, 1971; PARISI, 1988; YEOMANS, 1992; HERBUT, 2006; MUSSARDO, 2010). Por exemplo, vamos definir uma variável, a saber, temperatura reduzida, t , como: $t \equiv (T - T_C)/T_C$. Para $T \approx T_C$, tem-se que o calor específico é:

$$C_V = C_{\pm}|t|^{-\alpha}, \quad (1.1)$$

onde C_+ (C_-) refere-se a $t > 0$ (ou $t < 0$). Em sistemas fluidos, também a variação da densidade (nesse caso, o parâmetro de ordem) e a variação de pressão das fases líquida e de vapor, são dadas em termos de leis de potências:

$$\rho_L - \rho_G = \rho_C(-t)^{-\beta}, \quad (1.2)$$

$$\frac{p - p_C}{p_C} = \left| \frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_C} \right|^{\delta}. \quad (1.3)$$

Em geral, espera-se que as grandezas tenham comportamento assintótico nas proximidades do ponto crítico, ou seja, quando $t \sim 0$ (STANLEY, 1971; YEOMANS, 1992). Dessa forma, um expoente crítico associado com uma certa função $F(t)$ é dado por (HERBUT, 2006; YEOMANS, 1992):

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln|F(t)|}{\ln|t|}, \quad (1.4)$$

$$F(t) = \mathcal{A}|t|^\lambda(1 + bt^{\lambda_1} + \dots),$$

em que, após tomar-se o limite e desprezar os termos de correção, pode-se escrever $F(t)$ em termos de λ , na forma:

$$F(t) \sim |t|^\lambda.$$

A magnetização, por exemplo, nas proximidades do ponto crítico varia de acordo com a relação: $M(t) \sim (-t)^\beta$ (STANLEY, 1971; YEOMANS, 1992). Usando a Equação (1.4), pode-se escrever:

$$\beta = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln M}{\ln(-t)}, \quad (1.5)$$

dai conclui-se que, em geral, M é dado em termos de $\mathcal{B}_i(-t)^\beta(1 + \mathcal{B}(-t)^x + \dots)$, ou seja, há termos de correção na equação para $M(t)$, mas que se anulam em virtude do limite tomado na Equação (1.5).

Grandeza	Relação
Calor específico (H constante)	$C_H \sim t ^{-\alpha}$
Magnetização espontânea a campo nulo	$M(t) \sim (-t)^\beta$
Susceptibilidade isotérmica a campo nulo	$\chi_T \sim t ^{-\gamma}$
Função de correlação em T_C	$G(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}}$
Comprimento de correlação	$\xi \sim t ^{-\nu}$

Tabela 1: Grandezas físicas usadas na descrição de sistemas magnéticos na vizinhança do ponto crítico.

Em sistemas magnéticos, as grandezas mais importantes que podem ser estudadas na região da criticalidade são, além da magnetização, a susceptibilidade isotérmica (χ_T), o calor específico (C_H), a função de correlação ($G(r)$) e o comprimento de correlação (ξ). Na vizinhança do ponto crítico, essas grandezas podem ser, assim como a magnetização, escritas em termos de leis de potência (STANLEY, 1971; YEOMANS, 1992).

Das grandezas citadas acima, duas são de extrema importância para que se possa ter noção de quão precisa é a abordagem estatística: comprimento de correlação e função de correlação. Pode-se definir comprimento de correlação como a extensão espacial de flutuações em uma grandeza física em torno da média desta grandeza. Já a função de correlação, diz o quanto o *spin* numa posição r está correlacionado com um *spin* na posição r' . Se não há correlação, $G(r) = 0$. A função de correlação, na vizinhança da criticalidade, é dada por (STANLEY, 1971; YEOMANS, 1992):

$$G(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}}, \quad (1.6)$$

onde d é a dimensão do sistema e η é um expoente crítico e, quando $r \rightarrow \infty$, $G(r) \rightarrow 0$. Quando $k_B T \gg J$, $G(r) \rightarrow 0$. Quando mais distantes estiverem os *spins* um do outro, menor será a correlação. Na tabela 1, há um resumo das grandezas físicas mais usadas na descrição de sistemas magnéticos próximos da região crítica, escritas em termos dos expoentes críticos.

O próximo passo é desenvolver mecanismos de cálculo dos expoentes críticos, bem como a descrição de sistemas na região crítica. Com base em evidências experimentais, sabe-se que sistemas físicos exibem comportamento universal na região de transições contínuas. Partindo dessa característica, pode-se construir uma teoria para obter o valores destes expoentes críticos universais. Isso será descrito na próxima seção.

1.6 Hipóteses de escala

Por meio da idéia de escala (STANLEY, 1971; WILSON, 1971a; WILSON, 1971b; YEOMANS, 1992), pode-se derivar todas as relações obtidas entre as grandezas termodinâmicas e os expoentes críticos, bem como encontrar equações que relacionam esses mesmos expoentes, com objetivo de obter previsões teóricas para os valores destes.

Para alcançar tal objetivo, considere, por simplicidade, um *ferromagneto uniaxial perfeito* (ou seja, no material, a magnetização tem um eixo preferencial). Deve-se assumir também que a energia livre de Gibbs por unidade de volume (que, em princípio, é uma função da temperatura e do campo magnético externo aplicado, H) pode ser escrita, nas proximidades do ponto crítico ($T \approx T_c$) e com $H = 0$, como (STANLEY, 1971; YEOMANS, 1992; HERBUT, 2006):

$$f(T, H) = |t|^{\frac{1}{w}} \Psi_{\pm} \left(\frac{H}{|t|^{\frac{u}{w}}} \right), \quad (1.7)$$

em que $\Psi_+(z)$ para $t > 0$ e $\Psi_-(z)$ para $t < 0$ são funções de uma variável. A suposição de escala, Equação (1.7), restringe a forma da função $f(T, H)$. Uma vez feita a suposição, as leis de potência para magnetização, calor específico e susceptibilidade surgem e pode-se obter equações que relacionam os expoentes críticos.

Seja a magnetização por sítio da rede em $H = 0$ escrita como:

$$m = - \left. \frac{\partial f}{\partial H} \right|_{H=0} = -|t|^{\frac{1-u}{w}} \Psi'_{\pm}(0). \quad (1.8)$$

Como, para $t > 0$, o sistema é um paramagneto e $m \equiv 0$, deve-se ter na Equação (1.8) $\Psi'_{\pm}(0) = 0$. A magnetização é o parâmetro de ordem da transição para-ferromagnética, de forma análoga à transição líquido-gás. Sendo assim, pode-se definir o expoente β , por analogia com a Equação (1.2), como:

$$m \propto (-t)^{\beta}, \quad (1.9)$$

para $t < 0$. Comparando a Equação (1.9) com a Equação (1.8), tem-se:

$$\beta = \frac{1-u}{w}. \quad (1.10)$$

Para a susceptibilidade magnética, nas proximidades de T_c :

$$\chi = - \left. \frac{\partial^2 f}{\partial H^2} \right|_{H=0} = -|t|^{\frac{1-2u}{w}} \Psi''_{\pm}(0). \quad (1.11)$$

Comparando a Equação (1.11) com a equação $\chi = |t|^{-\gamma}$, tabela 1, deve-se ter:

$$\gamma = \frac{2u - 1}{w}. \quad (1.12)$$

De forma análoga, para o calor específico:

$$C_V = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \Big|_{H=0} = \frac{\Psi_{\pm}(0)}{T_C} \frac{1}{w} \left(\frac{1}{w} - 1 \right) t^{\frac{1}{w}-2}, \quad (1.13)$$

em que α é dado por (por comparação da Equação (1.13) com a tabela 1):

$$\alpha = 2 - \frac{1}{w}. \quad (1.14)$$

Usando as equações (1.10), (1.14) e (1.12) para eliminar u e w , tem-se uma relação para os expoentes críticos:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \quad (1.15)$$

A equação acima é conhecida como identidade de Rushbrooke (STANLEY, 1971; YEOMANS, 1992). Em Termodinâmica, a Equação (1.15) aparece como desigualdade (REICHL, 1998; YEOMANS, 1992; SALINAS, 1997). Experimentalmente, há indícios de que as relações entre os expoentes críticos são, de fato igualdades, sendo esta a justificativa física para as hipóteses de escala (STANLEY, 1971; YEOMANS, 1992; HERBUT, 2006).

A hipótese de escala para a energia livre, Equação (1.7), garante que os expoentes críticos são os mesmos abaixo e acima do ponto crítico. O mesmo não é verdade para a função de escala, Ψ_{\pm} , que tem formas diferentes para $t > 0$ ou $t < 0$.

Nos próximos capítulos, será discutida a aplicação da técnica do operador diferencial ao modelo de Ising, com o objetivo de descrever o comportamento de sistemas magnéticos diluídos. O foco será a aplicação ao modelo de Ising com diluição por sítios, com destaque para estrutura de rede do tipo *cúbica de corpo centrado* (*body centered cubic, bcc*), para posterior aplicação ao estudo da transição ferro-paramagnética (ordem-desordem) da liga $\text{Fe}_p\text{Al}_{1-p}$.

2 Teoria de Campo Efetivo e técnica de Monte Carlo

2.1 Considerações Gerais

Em Mecânica Estatística, a descrição de muitos sistemas físicos parte do conhecimento da função de partição (REICHL, 1998; SALINAS, 1997) e, a partir desta, pode-se obter diversas grandezas de interesse, a exemplo da energia livre, magnetização, susceptibilidade, calor específico entre outras. No *ensemble canônico*, a função de partição é definida como:

$$\mathcal{Z} = \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}}, \quad (2.1)$$

em que $\text{Tr}(\dots)$ representa o *traço matricial* tomado sobre a hamiltoniana \mathcal{H} que descreve o sistema sob consideração, $\beta = 1/k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann) e T é a temperatura absoluta.

Quando existe alguma dificuldade inerente à obtenção analítica da função de partição (por exemplo, no modelo de Ising em três dimensões), pode-se obtê-la através de aproximações coerentes que permitem extrair informações quantitativas e/ou qualitativas para descrever, o mais fielmente possível, o sistema físico. Por outro lado, procedimentos plausíveis em busca de representações exatas para a Equação (2.1), iniciam-se por diagonalizar a matriz \mathcal{H} , reescrevendo-a como:

$$\mathcal{Z} = \sum_{i=1}^N e^{-\lambda_i}, \quad (2.2)$$

em que λ_i representa os autovalores da hamiltoniana. No limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty$ (SALINAS, 1997) e, dessa forma, para resolver a Equação (2.2), deve-se calcular infinitos valores. Por esse motivo, situações dessa natureza têm, em sua grande maioria, apenas soluções aproximadas. Daí surgem técnicas de aproximação e computacionais com o objetivo de extrair informações quando não quantitativamente pelo menos qualitativamente.

Uma das técnicas para resolução de problemas deste tipo é a Teoria de Campo Efetivo (*Effective Field Theory* – EFT) (HONMURA; KANEYOSHI, 1979). Aliada à técnica do operador diferencial proposta por Honmura e Kaneyoshi (HONMURA; KANEYOSHI, 1979) no fim da década de setenta do século *XX*, com o objetivo de ser aplicada ao estudo do modelo de Ising, esta tem sido bastante utilizada para o tratamento de diversos modelos envolvendo sistemas cooperativos de variáveis de *spins*. A idéia consiste em considerar um sistema com N sítios interagentes em uma determinada rede e separá-la em duas partes distintas: uma representando um aglomerado (ou *cluster*) Ω de n variáveis de *spins* e outra, que não possui *spins* pertencentes ao aglomerado, denominada Ω' (ver esboço na Figura 9). Dessa forma, pode-se escrever a hamiltoniana total como (KANEYOSHI et al., 1981)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\Omega} + \mathcal{H}'_{\Omega'}. \quad (2.3)$$

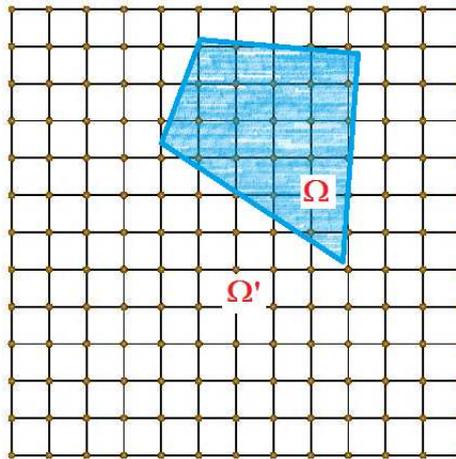


Figura 9: Representação em duas dimensões dos N sítios interagentes. As propriedades físicas dos spins do aglomerado Ω são descritas por meio da hamiltoniana \mathcal{H}_{Ω} .

Para o *ensemble canônico*, a média de uma quantidade termodinâmica Q é definida como (REICHL, 1998; SALINAS, 1997):

$$\langle Q \rangle = \frac{\text{Tr}[Q e^{-\beta\mathcal{H}}]}{\mathcal{Z}}. \quad (2.4)$$

Se $\mathcal{A}(\Omega)$ representa uma função de variáveis de *spins* dentro do aglomerado, definida para todos os *spins* pertencentes a este e $\mathcal{O}(\Omega')$ uma função arbitrária de variáveis de *spins* externa ao aglomerado, definida para um número qualquer de *spins*. Então, em geral, a função correlação de *multi-spins* é descrita como (HONMURA; KANEYOSHI, 1979; KANEYOSHI et al., 1981):

$$\langle \mathcal{O}(\Omega') \mathcal{A}(\Omega) \rangle = \frac{\text{Tr} \mathcal{O}(\Omega') \mathcal{A}(\Omega) e^{-\beta H}}{\text{Tr} e^{-\beta H}}. \quad (2.5)$$

Na hipótese de que \mathcal{H}_Ω e $\mathcal{H}'_{\Omega'}$ comutem, o traço sobre a Equação (2.5) pode ser efetuado da seguinte forma (CALLEN, 1963; SUZUKI, 1965; KANEYOSHI et al., 1981): primeiramente, considere o traço sobre os *spins* pertencentes ao aglomerado, i. e., Tr_Ω ; em seguida, sobre os *spins* da vizinhança não pertencentes ao aglomerado, $Tr_{\Omega'}$. Portanto, tem-se

$$\langle \mathcal{O}(\Omega') \mathcal{A}(\Omega) \rangle = \frac{Tr_{\Omega'} [e^{-\beta H_{\Omega'}} \mathcal{O}(\Omega') Tr_\Omega (\mathcal{A}(\Omega) e^{-\beta H_\Omega})]}{Tr e^{-\beta H}}, \quad (2.6)$$

que ainda pode ser reescrita como

$$\langle \mathcal{O}(\Omega') \mathcal{A}(\Omega) \rangle = \frac{Tr_{\Omega'} [e^{-\beta H_{\Omega'}} \mathcal{O}(\Omega') Tr_\Omega e^{-\beta H_\Omega} \frac{Tr_\Omega (\mathcal{A}(\Omega) e^{-\beta H_\Omega})}{Tr_\Omega e^{-\beta H_\Omega}}]}{Tr e^{-\beta H}}. \quad (2.7)$$

A aplicação das propriedades do operador traço permite escrever a eq. (2.7) como

$$\langle \mathcal{O}(\Omega') \mathcal{A}(\Omega) \rangle = \frac{Tr [e^{-\beta H} \mathcal{O}(\Omega') \frac{Tr_\Omega (\mathcal{A}(\Omega) e^{-\beta H_\Omega})}{Tr_\Omega e^{-\beta H_\Omega}}]}{Tr e^{-\beta H}}. \quad (2.8)$$

Da Equação (2.8) percebe-se que a média térmica de $\mathcal{A}(\Omega)$ em um *ensemble canônico* (REICHL, 1998; SALINAS, 1997) pode ser escrita sob a forma

$$\langle \mathcal{A}(\Omega) \rangle = \left\langle \frac{Tr_\Omega (\mathcal{A}(\Omega) e^{-\beta H_\Omega})}{Tr_\Omega e^{-\beta H_\Omega}} \right\rangle. \quad (2.9)$$

Tr_Ω representa o traço parcial tomado sobre as variáveis de *spins* especificadas pela Hamiltoniana H_Ω e $\langle \dots \rangle$ a média termodinâmica usual efetuada com a Hamiltoniana total \mathcal{H} do sistema. A Equação (2.9) é válida para qualquer valor de *spin-S* (SUZUKI, 1965; KANEYOSHI et al., 1981) e qualquer dependência, com os *spins* localizados, do funcional $\mathcal{A}(\Omega)$, desde que a comutação entre H_Ω e $H_{\Omega'}$ se verifique. Particularmente, para os sistemas clássicos de *spins* tipo Ising essa condição é satisfeita. Para modelos quânticos, generalizações de (2.9) podem ser obtidas a exemplo do modelo de Ising na presença de um campo transversal (KANEYOSHI; JASCUR M.CUR; FITTIPALDI, 1993).

Apesar de ser uma relação exata, há dificuldades na manipulação analítica da Equação (2.9) o que tem levado muitos autores a contornar esse problema por métodos alternativos, muitos dos quais, gerando teorias de Campo Efetivo (HONMURA; KANEYOSHI, 1979; KANEYOSHI; JASCUR M.CUR; FITTIPALDI, 1993; FITTIPALDI, 1994; FITTIPALDI; SARMENTO; KANEYOSHI, 1992) tendo como ponto de partida a identidade de Callen-Suzuki (CALLEN, 1963; SUZUKI, 1965).

Na próxima seção uma breve descrição da técnica do operador diferencial será apresentada, sendo esta a base para a EFT, largamente usada na literatura nos últimos anos e no presente trabalho.

2.2 Técnica do Operador Diferencial

Ao buscar-se soluções para Equação (2.9), ou seja, resolver o problema do cálculo do traço parcial desta equação, trilha-se o caminho da busca por uma função do tipo¹

$$\langle \mathcal{A}(\Omega) \rangle \longrightarrow \langle f(K, \sigma_j) \rangle. \quad (2.10)$$

A função $f(K, \sigma_j)$ contém os parâmetros da hamiltoniana, $K (\equiv J/k_B T)$, além dos termos relacionados aos spins, σ_j , pertencentes ao aglomerado Ω' que se encontram nas vizinhanças de Ω . Para se obter o valor médio de $f(K, \sigma_j)$ é interessante utilizar a chamada técnica do operador diferencial (HONMURA; KANEYOSHI, 1979; BARRETO; FITTIPALDI, 1981).

Pode-se relacionar o operador diferencial e uma função exponencial por meio de expansão em séries de potências, a saber

$$e^{\lambda D_\nu} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \nu^n}. \quad (2.11)$$

A expansão de uma função $g(\nu + \lambda)$ no entorno de $\lambda = 0$, tem-se:

$$g(\nu + \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} g^{(n)}(\nu) = e^{\lambda D_\nu} g(\nu), \quad (2.12)$$

em que $g^{(n)}$ representa a n -ésima derivada parcial de g com relação a ν . De modo simplificado, ν representa a variável do número de *spins* do *cluster*. Assim, para cluster com apenas um spin $\nu = x$, por simplicidade. Portanto, nesse caso

$$g(\lambda) = e^{\lambda D_x} g(x) \Big|_{x=0}. \quad (2.13)$$

Dessa forma, pode-se escrever a Equação (2.10) como

$$\langle f(K, \sigma_j) \rangle = \left\langle \prod_{j \in \Omega} e^{\sigma_j K D_x} f(x) \Big|_{x=0} \right\rangle, \quad (2.14)$$

em que $D_x = \partial/\partial x$ e j diz respeito ao conjunto de sítios que estão na vizinhança de Ω . Como $f(x)$ não depende do estado de nenhum *spin*, em particular, esta pode ser removida para fora do sinal da média. Portanto,

$$\langle f(K, \sigma_j) \rangle = \left\langle \prod_{j \in \Omega} e^{\sigma_j K D_x} f(x) \Big|_{x=0} \right\rangle = \left\langle \prod_{j \in \Omega} e^{\sigma_j K D_x} \right\rangle f(x) \Big|_{x=0}. \quad (2.15)$$

¹ $f(\dots)$ pode depender de um conjunto ainda mais extenso de variáveis.

Para sistemas de $spin-1/2$, as variáveis de $spin$ possuem a propriedade: $\sigma_j^{2p} = 1$ e $\sigma_j^{2p+1} = \sigma_j$ (p é inteiro positivo), tem-se, para qualquer λ :

$$\begin{aligned}
e^{\lambda\sigma_j} &= 1 + \lambda\sigma_j + \frac{\lambda^2}{2!}\sigma_j^2 + \frac{\lambda^3}{3!}\sigma_j^3 + \frac{\lambda^4}{4!}\sigma_j^4 + \dots \\
&= \left(1 + \frac{\lambda^2}{2!}\underbrace{\sigma_j^2}_{=1} + \frac{\lambda^4}{4!}\underbrace{\sigma_j^4}_{=1} + \dots\right) + \sigma_j\left(\lambda + \frac{\lambda^3}{3!} + \frac{\lambda^5}{5!} + \dots\right) \\
&= \left(1 + \frac{\lambda^2}{2!} + \frac{\lambda^4}{4!} + \dots\right) + \sigma_j\left(\lambda + \frac{\lambda^3}{3!} + \frac{\lambda^5}{5!} + \dots\right) \\
e^{\lambda\sigma_j} &= \cosh \lambda + \sigma_j \sinh \lambda.
\end{aligned} \tag{2.16}$$

A Equação (2.16) é conhecida como identidade de Van der Waerden (TUCKER, 1994), com $\sigma_j = \pm 1$ e $\sigma_j^2 = 1$ e, com essa representação, a Equação (2.15) passa a ser escrita como

$$\langle f(K, \sigma_j) \rangle = \left\langle \prod_{k \in \Omega} \left[\cosh(K D_x) + \sigma_j \sinh(K D_x) \right] \right\rangle f(x) \Big|_{x=0}. \tag{2.17}$$

Pode-se calcular a magnetização média através do cálculo envolvendo variáveis de $spins$ pertencentes ao aglomerado Ω . A princípio, por simplicidade, serão considerados aglomerados com um e dois $spins$ e, dessa forma, pode-se utilizar a EFT, calculando-se as médias apenas relativamente à vizinhança do aglomerado sob consideração (FITTIPALDI, 1994; ALBUQUERQUE; FITTIPALDI; SOUSA, 2006; FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012b; FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012a) e referências citadas.

2.3 Modelo de Ising Puro

O modelo de Ising foi proposto por Wilhelm Lenz ao seu aluno de doutorado, Ernst Ising, e o mesmo resolveu o modelo unidimensional em 1925 (ISING, 1925) chegando a conclusão de que este não exibia transição de fase. Em 1944, Lars Onsager resolveu o modelo bidimensional (ONSAGER, 1944), mostrando que este exhibe transição de fase. De fato, o modelo unidimensional não exhibe transição de fase para $T > 0$ e o equívoco de Ising foi ter extrapolado tal resultado para dimensões $d > 1$.

O modelo de Ising é utilizado desde o seu princípio como protótipo para estudar o ferromagnetismo e o anti-ferromagnetismo. Esse foi um dos primeiros modelos utilizados em Mecânica Estatística para explicar transições de fase do tipo ordem-desordem, a exemplo de sistemas que exibem magnetização espontânea (STANLEY, 1971; HERBUT, 2006; DOTSENKO, 2001).

Em geral, escreve-se o modelo em termos de variáveis discretas denominadas $spins$. Estes

localizam-se em sítios de uma rede regular. Por simplicidade, considere o modelo de Ising de spin-1/2, que é o modelo em que as variáveis de *spins* assumem um de dois estados possíveis, a saber, $\sigma = \pm 1$. Na ausência de campo magnético externo aplicado, a hamiltoniana desse modelo é dada por

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (2.18)$$

em que J corresponde ao parâmetro da interação de troca (a princípio variando para cada par de *spins*), $J > 0$ corresponde ao caso ferromagnético e $J < 0$ ao caso antiferromagnético), $\sigma_{i,(j)} = \pm 1$ corresponde às variáveis de *spins* e $\langle i, j \rangle$ denota a soma entre os primeiros vizinhos de um dado sítio numa rede de Bravais.

Considere aglomerados de um *spin* com $m_1 = \langle \sigma_1 \rangle$ e dois *spins* com $m_2 = \frac{1}{2} \langle \sigma_1 + \sigma_2 \rangle$. A partir da Equação (2.18), as hamiltonianas \mathcal{H}_Ω para as configurações de aglomerados de um e dois *spins* são descritas como:

$$\mathcal{H}_1 = -J \sigma_1 \sum_j \sigma_j, \quad (2.19)$$

$$\mathcal{H}_2 = -J \sigma_1 \sigma_2 - J \sigma_1 \sum_{j'} \sigma_{j'} - J \sigma_2 \sum_{j''} \sigma_{j''}. \quad (2.20)$$

Usando a equação (2.9) para cálculo de m_1 e m_2 , tem-se:

$$m_1 = \left\langle \frac{\text{Tr}_{\{\sigma_1\}}[\sigma_1 e^{-\beta H_1}]}{\text{Tr}_{\{\sigma_1\}}[e^{-\beta H_1}]} \right\rangle, \quad (2.21)$$

$$m_2 = \left\langle \frac{\text{Tr}_{\{\sigma_1+\sigma_2\}}[\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) e^{-\beta H_2}]}{\text{Tr}_{\{\sigma_1+\sigma_2\}}[e^{-\beta H_2}]} \right\rangle. \quad (2.22)$$

Resolvendo as equações (2.21) e (2.22) (ALBUQUERQUE; FITTIPALDI, 1994b), tem-se:

$$m_1 = \left\langle \tanh \left(\sum_i K \sigma_i \right) \right\rangle \quad (2.23)$$

$$m_2 = \left\langle \frac{\sinh(u+v)}{\cosh(u+v) + e^{-2K_{12}} \cosh(u-v)} \right\rangle, \quad (2.24)$$

em que $u \equiv K \sum_{i'} \sigma_{i'}$, $v \equiv K \sum_{i''} \sigma_{i''}$ e $K \equiv J/k_B T$. As equações (2.23) e (2.24) são conhecidas como identidades de Callen-Suzuki generalizadas (SUZUKI, 1965; CALLEN, 1963). A maior dificuldade em resolver as equações (2.23) e (2.24) está na presença das variáveis de *spins* nos argumentos das funções hiperbólicas. Para resolver este problema, deve-se empregar a técnica do operador diferencial introduzida na Seção 2.2. Aplicando a Equação (2.17) às

equações (2.23) e (2.24), tem-se:

$$m_1 = \left\langle \prod_{j \neq 1} [\cosh(KD_x) + \sigma_j \sinh(KD_x)] \right\rangle f(x) \Big|_{x=0}, \quad (2.25)$$

$$m_2 = \left\langle \prod_{j \neq 1} [\cosh(KD_x) + \sigma_j \sinh(KD_x)] \prod_{j \neq 2} [\cosh(KD_y) + \sigma_j \sinh(KD_y)] \times \prod_{k \neq 1,2} [\cosh(KD_x + KD_y) + \sigma_k \sinh(KD_x + KD_y)] \right\rangle g(x, y) \Big|_{x,y=0}, \quad (2.26)$$

em que o produtório é realizado sobre os vizinhos mais próximos do(s) *spin(s)* que forma(m) o(s) *cluster(s)*, sendo que o último termo à direita da equação (2.26) somente surge quando os dois *spins* do cluster têm vizinhos em comum.

As funções $f(x)$ e $g(x, y)$ são definidas como (ALBUQUERQUE, 1996; FITIPALDI; ALBUQUERQUE, 1992):

$$f(x) = \tanh(x), \quad (2.27)$$

$$g(x, y) = \frac{\sinh(x + y)}{\cosh(x + y) + e^{-2K_{12}} \cosh(x - y)}.$$

As funções $f(x)$ e $g(x, y)$ definidas em (2.27) satisfazem as seguintes propriedades:

$$f(x) = -f(-x), \quad (2.28)$$

$$g(x, y) = -g(-x, -y), \quad (2.29)$$

que juntamente com as propriedades do operador diferencial, definido em (2.13), permite concluir que apenas funcionais ímpares ($\Phi(D)_{\text{ímpar}}$), atuando sobre uma função $f(x)$ ou $g(x, y)$, contribuem para as expressões (2.25) e (2.26), i.e.,

$$\Phi_{\text{par}}(D_x) f(x) \Big|_{x=0} = 0, \quad (2.30)$$

$$\Phi_{\text{par}}(D_x, D_y) g(x, y) \Big|_{x=0, y=0} = 0. \quad (2.31)$$

As equações (2.25) e (2.26) são a base para o estudo do modelo de Ising puro por meio da EFT (ALBUQUERQUE, 1996; FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012b; FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012a; ALBUQUERQUE; FITIPALDI; SOUSA, 2006; FITIPALDI; ALBUQUERQUE, 1992). Na próxima seção, o tratamento teórico desenvolvido aqui será utilizado para estudo do modelo de Ising diluído.

2.4 Modelo de Ising Diluído

No modelo de Ising com diluição, a hamiltoniana (2.18) é reescrita na forma (na ausência de campo externo aplicado):

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j. \quad (2.32)$$

No problema de diluição usual por ligações, J_{ij} são interações de troca que obedecem a uma distribuição de probabilidades temperada (*quenched*) (SANTOS-FILHO, 2008), denotada por $P(J_{ij})$ onde se assume que esta seja independente das $P(J_{kl})$ para outras ligações (kl). A média configuracional de uma quantidade $Q\{J_{ij}\}$, que dependa do conjunto $\{J_{ij}\}$, é definida por:

$$\begin{aligned} \langle Q\{J_{ij}\} \rangle &= \int \dots \int Q\{J_{ij}\} \prod_{(i,j)} P(J_{ij}) dJ_{ij}, \\ P(J_{ij}) &= p\delta(J_{ij} - J) + q\delta(J_{ij}). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Uma vez que a hamiltoniana (2.32) depende da configuração espacial, através da constante de acoplamento J_{ij} , que varia de sítio a sítio, é conveniente escrever este último como

$$J_{ij} = \epsilon_{ij} J, \quad (2.34a)$$

$$J_{ij} = \epsilon_i \epsilon_j J, \quad (2.34b)$$

em que a Equação (2.34a) é utilizada no modelo de diluição por ligações e a Equação (2.34b) para diluição por sítios, $\epsilon_{ij}(\epsilon_i)$ são variáveis aleatórias (operadores de ocupação) que assumem valores iguais a *um* ou *zero*, a depender da ocupação ou não, respectivamente, de um sítio da rede, e obedecem à seguinte distribuição de probabilidades:

$$P(\epsilon) = p\delta(\epsilon - 1) + (1 - p)\delta(\epsilon), \quad (2.35)$$

em que $\epsilon = \epsilon_{ij}$, para diluição por ligações e $\epsilon = \epsilon_i$, para diluição por sítios.

Com a notação usada, p representa a probabilidade de existir uma ligação magnética entre *spins*, por exemplo, $p^{(bond)}$ (ou um sítio ocupado magneticamente, $p^{(site)}$) e $1 - p$, a probabilidade de não ocorrer a ligação (ou um sítio ser ocupado não-magneticamente ou vazio).

As considerações acima, referentes a natureza aleatória dos acoplamentos J_{ij} , devem ser introduzidas nas equações de estado que descrevem as magnetizações por *spins* estabelecidas

em (2.25) e (2.26). Usando a identidade de Van der Waerden (TUCKER, 1994), tem-se:

$$\begin{aligned}
e^{\sigma_i K_{ij} D_\mu} &= \cosh(K \epsilon_{ij} D_\mu) + \sigma_i \sinh(K \epsilon_{ij} D_\mu) \\
&= 1 - \epsilon_{ij} + \epsilon_{ij} (\cosh(K D_\mu) + \sigma_i \sinh(K D_\mu)), \quad \text{diluição por ligações} \\
&= 1 - \epsilon_i \epsilon_j + \epsilon_i \epsilon_j (\cosh(K D_\mu) + \sigma_i \sinh(K D_\mu)), \quad \text{diluição por sítios.}
\end{aligned} \tag{2.36}$$

Aqui, $D_\mu = D_x, D_y$ ou ainda $D_x + D_y$ (vizinhos comuns), com $K = J/k_B T$ e utiliza-se o fato de que $(\epsilon_{ij})^n = \epsilon_{ij}$ e $(\epsilon_i)^n = \epsilon_i$ para n inteiro positivo. Dessas considerações, as hamiltonianas descritas em (2.19) e (2.20) assumem as formas:

$$\mathcal{H}_1 = -\sigma_1 \sum_j J_{1j} \sigma_j, \tag{2.37}$$

$$\mathcal{H}_2 = -J_{12} \sigma_1 \sigma_2 - \sigma_1 \sum_{j'} J_{1j'} \sigma_{j'} - \sigma_2 \sum_{j''} J_{2j''} \sigma_{j''}. \tag{2.38}$$

Com isso, as equações (2.21) e (2.22) passam a ser escritas como:

$$m_1 = \left\langle \prod_{j \neq 1} [\cosh(K_{1j} D_x) + \sigma_j \sinh(K_{1j} D_x)] \right\rangle f(x) \Big|_{x=0}, \tag{2.39}$$

$$\begin{aligned}
m_2 = & \left\langle \prod_{j \neq 1} [\cosh(K_{1j} D_x) + \sigma_j \sinh(K_{1j} D_x)] \prod_{j \neq 2} [\cosh(K_{2j} D_y) + \sigma_j \sinh(K_{2j} D_y)] \times \right. \\
& \left. \prod_{k \neq 1,2} [\cosh(K_{1k} D_x + K_{2k} D_y) + \sigma_k \sinh(K_{1k} D_x + K_{2k} D_y)] \right\rangle g(x, y) \Big|_{x,y=0}. \tag{2.40}
\end{aligned}$$

No próximo capítulo, será realizada a aplicação do presente formalismo, objeto deste trabalho, para descrever as propriedades magnéticas das ligas Fe-Al, com destaque aos resultados recentemente publicados (FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012b; FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012a). Antes, será apresentada, de forma breve, a técnica de Monte Carlo.

2.5 Técnica de Monte Carlo

2.5.1 Considerações Preliminares

Numa simulação Monte Carlo, tenta-se resolver problemas que envolvem sistemas que mudam com o tempo sem seguir uma forma bem definida. A forma com que tais sistemas mudam pode depender, por exemplo, de uma sequência de números aleatórios, gerados durante

a própria simulação (LANDAU; BINDER, 2000).

Entre os sistemas que se enquadram na categoria acima citada, estão redes discretas, inicialmente vazias, que têm seus sítios aleatoriamente preenchidos (seria um exemplo simples de percolação); fractais; sistemas com muitos constituintes, a exemplo de sistemas magnéticos desordenados; dinâmica molecular, entre outros. Em geral, o método Monte Carlo é usado para resolução de problemas difíceis de se tratar de forma analítica.

O nome “Monte Carlo” foi dado por Metropolis (METROPOLIS; ULAM, 1949; METROPOLIS et al., 1953) por causa da semelhança entre a simulação e os jogos de azar e porque a capital de Mônaco, Monte Carlo, é um dos centros desses jogos. A primeira exposição sistemática deste método deu-se com a publicação do artigo *The Monte Carlo Method* por N. Metropolis e S. Ulam (METROPOLIS; ULAM, 1949).

Para ilustrar como o método de Monte Carlo funciona, pode-se partir do problema que se quer tratar neste trabalho: como comporta-se um sistema de *spins* que interagem com o ambiente externo? Este ambiente externo é chamado de *banho térmico*. Na linguagem da Mecânica Estatística, o “papel” desse *banho térmico* é trocar energia com o sistema de *spins* e levá-lo a alcançar o equilíbrio térmico em alguma temperatura T (SALINAS, 1997; LANDAU; BINDER, 2000). Quando o sistema ganha ou perde energia para esse *banho térmico*, os *spins* mudam (\uparrow ou \downarrow , ± 1 , no caso do modelo de Ising de spin-1/2), levando o sistema a uma nova distribuição de microestados (SANTOS-FILHO et al., 2007). Cada um destes microestados corresponde a um arranjo particular de *spins*. Os valores medidos de propriedades termodinâmica tais como a *magnetização*, dependem da probabilidade de encontrar o sistema em uma configuração particular de microestados.

O método Monte Carlo simula a troca de energia entre o sistema de *spins* e o *banho térmico*. No caso do método Monte Carlo clássico, no *ensemble canônico*, calcula-se a variação de energia (ΔE) resultante na mudança de estado de um *spin* (\uparrow ou \downarrow , por exemplo); gera-se um número aleatório; compara-se este número com $\exp(-\Delta E/k_B T)$ e, depois disso, permite-se ou não a troca de estado do *spin*. Proceder-se dessa forma para todos os outros *spins* da rede, aceitando-se ou não a mudança no estado do *spin*, repetindo-se o procedimento para outros valores de T , se necessário.

Como o fator de Boltzmann depende da temperatura, vê-se que a possibilidade ou não da troca no estado do *spin* também dependerá da temperatura. Se a troca de *spin* favorecer a minimização da energia, sua probabilidade de ocorrer é maior. O inconveniente dessa abordagem é que muitos passos são necessários até o sistema atingir o equilíbrio térmico. Com isso, exige-se um alto custo computacional para implementação do método em redes discretas, nas

quais deve-se levar em conta um número muito grandes de *spins*.

Devido a essa limitação computacional, embora conhecida desde o final da década de 1940, a técnica de Monte Carlo só começou a ser aplicada em grande escala após o desenvolvimento dos computadores, sendo otimizada a cada nova geração de computadores e algoritmos computacionais. Estes algoritmos melhoram o desempenho da simulação, diminuindo o tempo computacional, aproveitando o máximo oferecido por cada geração de computadores. Dentre esses algoritmos, destaca-se o mais comumente utilizado: o algoritmo de Metropolis, que será brevemente exposto, em suas principais características, na próxima seção.

2.5.2 Algoritmo de Metropolis

Este é o algoritmo mais comumente usado em simulações Monte Carlo. Baseia-se na criação de uma nova configuração a partir de uma configuração anterior (LANDAU; BINDER, 2000; SANTOS-FILHO et al., 2007). Considere um sistema num estado inicial n . O objetivo é fazer o *spin* mudar para o estado n' . O primeiro passo é calcular a variação de energia em decorrência da alteração do estado do sistema: $\Delta E = E_{n'} - E_n$. Se a energia do sistema diminuir ou não mudar, então gera-se o novo estado n' , levando o sistema de n para n' . Se a energia aumentar com a alteração, gera-se o novo estado com probabilidade $e^{-\beta\Delta E}$ (a probabilidade do sistema manter-se no antigo estado é dada por $(1 - e^{-\beta\Delta E})$). Com isso, a taxa de transição (taxa em que sistema faz transição para o estado n' ou saindo do estado n' para outro estado qualquer) do algoritmo de Metropolis é dada por (LANDAU; BINDER, 2000; SANTOS-FILHO, 2008):

$$W(n \rightarrow n') = \begin{cases} 1, & \text{se } \Delta E \leq 0 \\ e^{-\beta\Delta E}, & \text{se } \Delta E > 0 \end{cases} \quad (2.41)$$

A taxa de transição, $W(n \rightarrow n')$, satisfaz a condição de balanço detalhado. Esta diz que a razão entre as taxas de transição $n \rightarrow n'$ e $n' \rightarrow n$ é igual à razão entre as probabilidades delas ocorrerem, $P(n')$ e $P(n)$, respectivamente:

$$\frac{W(n \rightarrow n')}{W(n' \rightarrow n)} = \frac{P(n')}{P(n)} = e^{-\beta\Delta E} \quad (2.42)$$

Desta forma, pode-se implementar o algoritmo de Metropolis seguindo os passos (SALINAS, 1997; LANDAU; BINDER, 2000; SANTOS-FILHO, 2008):

1. Escolhe-se um estado inicial.
2. Escolhe-se um sítio i da rede.

3. Calcula-se a variação de energia ΔE resultante da possível mudança no estado do spin i (se o spin for invertido).
4. Se $\Delta E \leq 0$, aceita-se a nova configuração. Se $\Delta E > 0$, gera-se um número aleatório r entre 0 e 1. Se $e^{-\beta\Delta E} > r$, aceita-se a nova configuração. Caso contrário, rejeita-se a nova configuração.
5. Escolhe-se outro sítio e recomeça pelo passo 3.

A razão entre as probabilidades na Equação (2.42) deve ser igual ao fator de Boltzmann porque o modelo utilizado é o Monte Carlo clássico. A criação de uma nova configuração a partir de uma configuração anterior é chamada de processo markoviano. A esse processo markoviano é que está associada a taxa de transição $W(n \rightarrow n')$, que depende somente dos estados inicial, n , e final, n' .

Quando não há variação com o tempo da probabilidade $P(n)$ é que vale a Equação (2.42). Como condição para que o processo markoviano possa levar o sistema a atingir o equilíbrio, o sistema deve poder acessar, com igual probabilidade, todos os microestados acessíveis, a partir de um dado estado inicial, ou seja, o processo deve ser *ergódico*. A hipótese ergódica é o ponto de partida da Mecânica Estatística.

Por meio da simulação Monte Carlo, pode-se calcular o valor médio de uma grandeza física $\langle Q \rangle$ através da equação:

$$Q_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Q_i, \quad (2.43)$$

sendo Q_N uma estimativa para o valor de $\langle Q \rangle$, com N muito grande. Quando se trata de sistemas magnéticos, as médias de grandezas físicas tais como magnetização e susceptibilidade são dadas pelas equações:

$$M_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i,$$

$$\langle M \rangle = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n M_j, \quad (2.44)$$

$$\chi = \frac{1}{k_B T} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2), \quad (2.45)$$

em que N representa o número de sítios da rede e n representa o número de passos de Monte Carlo.

No próximo capítulo, serão apresentados os resultados da aplicação da Teoria de Campo

Efetivo ao modelo de Ising de $spin-1/2$ com diluição por sítios bem como comparação destes com os obtidos via simulação Monte Carlo. Após este preâmbulo, os resultados obtidos serão utilizados na descrição de propriedades magnéticas das ligas Fe-Al.

3 *Aplicações a sistemas magnéticos diluídos*

3.1 Modelo de Ising com diluição por sítios em uma rede bcc

Com o objetivo de estudar o modelo de Ising com diluição por sítios, deve-se aplicar a segunda das equações (2.36) às equações (2.39) e (2.40). Antes, deve-se fazer algumas considerações sobre médias configuracionais e acoplamento de variáveis de spins.

Como a distribuição dos sítios da rede é do tipo *temperada* (ou *quenched*) (ALBUQUERQUE, 1996; SANTOS-FILHO, 2008), deve-se, além do cálculo das médias térmicas, fazer o cálculo das médias configuracionais das grandezas físicas por meio da Equação (2.33). Para o modelo de Ising diluído, deve-se ter, para a média configuracional dos ϵ_i :

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_i \rangle_c &= \int P(\epsilon_i) \epsilon_i d\epsilon_i \\ &= \int [(1-q)\delta(\epsilon_i - 1) + q\delta(\epsilon_i)] \epsilon_i d\epsilon_i \\ &= (1-q), \end{aligned} \tag{3.1}$$

com $P(\epsilon_i)$ dado pela Equação (2.35) e $(1-q) = p$. Dessa forma, a segunda das equações (2.36) é reescrita como:

$$e^{\sigma_i K_{ij} D_\mu} = 1 - (1-q)^2 + (1-q)^2 (\cosh(KD_\mu) + \sigma_i \sinh(KD_\mu)). \tag{3.2}$$

Aplicando a Equação (3.2) às equações (2.39) e (2.40), tem-se:

$$m_1 = \left\langle \prod_{j \neq 1}^z [1 - (1-q)^2 + (1-q)^2 (\cosh(KD_x) + \sigma_j \sinh(KD_x))] \right\rangle f(x) \Big|_{x=0} \tag{3.3}$$

$$\begin{aligned}
m_2 = & \left\langle \prod_{j \neq 1}^z [1 - (1 - q)^2 + (1 - q)^2 (\cosh(KD_x) + \sigma_j \sinh(KD_x))] \times \right. \\
& \prod_{j \neq 2}^{z'} [1 - (1 - q)^2 + (1 - q)^2 (\cosh(KD_y) + \sigma_j \sinh(KD_y))] \times \\
& \left. \prod_{k \neq 1,2}^{z''} [1 - (1 - q)^2 + (1 - q)^2 (\cosh(KD_x + KD_y) + \right. \\
& \left. \sigma_k \sinh(KD_x + KD_y))] \right\rangle g(x, y) \Big|_{x,y=0}, \quad (3.4)
\end{aligned}$$

onde o produto é feito sobre os vizinhos mais próximos (z), segundos vizinhos (z') ou vizinhos compartilhados (z'') do(s) *spin*(s) sob consideração.

O cálculo das equações (3.3) e (3.4) envolve produtos de variáveis de *spin* do tipo $\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \dots \rangle$. Por meio da EFT (BARRETO; FITTIPALDI, 1981; FITTIPALDI; SARMENTO; KANEYOSHI, 1992), desconsidera-se a correlação entre o produto de variáveis de *spin*, levando-se em conta também que, na média configuracional deve-se ter $\langle \langle \sigma_i \rangle \rangle_c = m$ (magnetização média por *spin*) e:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \rangle \simeq \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \langle \sigma_k \rangle = m^3, \quad (3.5)$$

na aproximação de Zernike (ZERNIKE, 1940), desacoplamento de ordem zero das correlações de *spins*. Além disso, tem-se:

$$\langle \sigma_i^{2n} \rangle = 1 \quad (3.6)$$

$$\langle \sigma_i^{2n+1} \rangle = \langle \sigma_i \rangle. \quad (3.7)$$

A Equação (3.5) é uma aproximação que não leva em conta correlações de ordem mais alta entre os *spins* (HONMURA; KANEYOSHI, 1979; KANEYOSHI et al., 1981), encontrada em outros tipos de aproximação para o modelo de Ising como a Teoria de Campo Médio (SALAZAR et al., 2002). Já as Equações (3.6) e (3.7) são exatas, o que difere a EFT da Teoria de Campo Médio (*Mean Field Theory*, MFT) (INDEKEU; MARITAN; STELLA, 1982; INDEKEU; MARITAN; STELLA, 1987).

O próximo passo agora é aplicar as equações (3.3) e (3.4), utilizando as Equações (3.5), (3.6) e (3.7), a uma estrutura particular: a rede cúbica de corpo centrado ou rede *bcc* (do inglês *body centered cubic*). Tal será feito separadamente: para aglomerados com 1 *spin* e aglomerados com 2 *spins*.

3.1.1 Aglomerados com 1 spin

Cada *spin* da rede *bcc* tem $z = 8$ vizinhos mais próximos. Aplicando as aproximações (3.5), (3.6) e (3.7) à Equação (3.3), a magnetização média para aglomerados com 1 *spin* pode ser escrita como:

$$m = \left[1 - (1 - q)^2 + (1 - q)^2 (\cosh(KD_x) + m \sinh(KD_x)) \right]^z f(x) \Big|_{x=0}. \quad (3.8)$$

Com $f(x) = \tanh(x)$ e $z = 8$, tem-se:

$$m = \left[1 - (1 - q)^2 + (1 - q)^2 (\cosh(KD_x) + m \sinh(KD_x)) \right]^8 \tanh(x) \Big|_{x=0}. \quad (3.9)$$

Escrevendo $\cosh(KD_x)$ e $\sinh(KD_x)$ em termos de funções exponenciais, aplicando-os em $\tanh(x)$, levando em conta que $\tanh(-x) = -\tanh(x)$ e a Equação (2.13), tem-se:

$$\begin{aligned} \sinh(KD_x) \tanh(x) \Big|_{x=0} &= \frac{1}{2} [e^{KD_x} - e^{-KD_x}] \tanh(x) \Big|_{x=0} \\ &= \frac{1}{2} [\tanh(K) - \tanh(-K)] = \tanh(K) \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \cosh(KD_x) \tanh(x) \Big|_{x=0} &= \frac{1}{2} [e^{KD_x} + e^{-KD_x}] \tanh(x) \Big|_{x=0} \\ &= \frac{1}{2} [\tanh(K) + \tanh(-K)] = 0. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Expandindo os termos na Equação (3.9) e utilizando as equações (3.10) e (3.11), pode-se escrever a equação para magnetização em polinômios de m , na forma:

$$m = A_{1,1}(q, K)m + A_{1,3}(q, K)m^3 + A_{1,5}(q, K)m^5 + A_{1,7}(q, K)m^7. \quad (3.12)$$

Os termos $A_{n,i}$ foram obtidos por meio de programa computacional (ver Apêndice A). O $A_{1,1}$, por exemplo, tem a forma (para $q = 0$):

$$A_{1,1} = \frac{1}{16} \tanh(8K) + \frac{3}{8} \tanh(6K) + \frac{7}{8} \tanh(4K) + \frac{7}{8} \tanh(2K). \quad (3.13)$$

As expressões para os coeficientes são, em geral, muito extensas e não serão exibidas aqui (algumas delas são mostradas no Apêndice A). A resolução da Equação (3.12) permite escrever a magnetização como função da temperatura, já que $K = J/k_B T$. Pela dependência dos coeficientes $A_{n,i}$ com a concentração q , é evidente que a magnetização também depende do grau de diluição do modelo. Nesse caso, $p = 1 - q$ representaria o percentual de sítios da rede ocupados por variáveis de *spins*, que podem assumir os valores ± 1 (ou \uparrow e \downarrow , por exemplo) e $q =$ diluição

da rede. Numa liga real como a Fe-Al, $1 - q$ seria a concentração de átomos magnéticos (Fe) e q a concentração de átomos não-magnéticos (Al, lembrando que $q = 1 - p$).

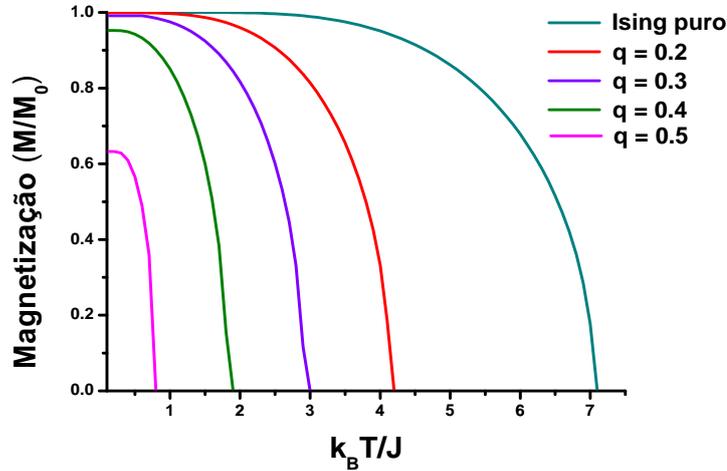


Figura 10: Magnetização versus temperatura reduzida ($k_B T/J$), para diversos valores de q .

Para o modelo de Ising puro ($q = 0$), a temperatura crítica obtida foi $k_B T_c/J = 7,06$, igual ao valor obtido em (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009). O valor obtido por meio de simulação Monte Carlo é $k_B T_c/J = 6,36$ (LUNDOW; MARKSTRÖM; ROSENGREN, 2009). Como se pode ver no gráfico da Figura 10, a magnetização reduzida mantém-se constante (e igual ao valor inicial, M_0), começando a variar quando T se aproxima de seu valor crítico. Na vizinhança do ponto crítico, m varia de acordo com a lei de potência expressa pela Equação (1.9).

O caráter de diluição do modelo fica expresso pela diminuição do valor da magnetização à medida que a concentração q aumenta. A concentração crítica, obtida por esta abordagem, na qual $m \rightarrow 0$ ($T_c(p_c) \rightarrow 0$), é $q_c \approx 0,54$. Isso implica $p_c \approx 0,46$, resultado bem próximo ao obtido por Dias, $p_c = 0,469$ (DIAS, 2009). Outra característica importante da diluição é que, quando aumenta-se a concentração q de sítios vazios, diminui-se cada vez mais o valor da temperatura crítica, o que fica claro no gráfico da Figura 10. Fisicamente, o aumento na concentração de sítios vazios (ou, num material real, introdução de átomos não-magnéticos) destrói, pouco a pouco, o ordenamento magnético, fazendo com que os aglomerados com sítios preenchidos (ou átomos magnéticos) não consigam estender-se por toda a rede. No gráfico da Figura 11, descreve-se a variação da temperatura crítica reduzida como função da concentração.

O modelo de Ising exibe um comportamento peculiar, que pode ser visto também no gráfico da Figura 11. Muito embora o valor da concentração crítica, q_c (ou $p_c = 1 - q_c$), somente dependa da estrutura de rede, a declividade da curva $T_c(q)$ na região crítica depende do modelo

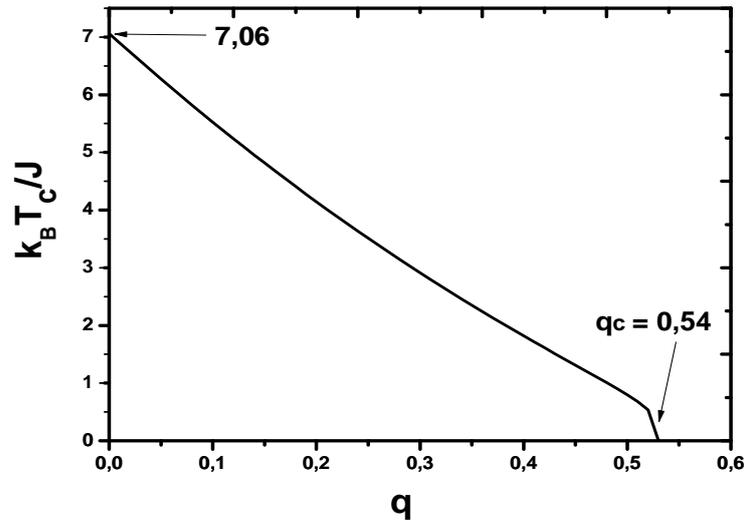


Figura 11: Diagrama para temperatura crítica reduzida em função da concentração q .

utilizado: no caso do modelo de Ising, a declividade $\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dq} \Big|_{p_c} \rightarrow \infty$ (SOUSA; ALBUQUERQUE, 1993; ALBUQUERQUE; FITTIPALDI, 1994a), o que pode ser facilmente visualizado na Figura 11. Outro aspecto apresentado no gráfico da Figura 11 é que a temperatura abaixo da qual há ordenamento magnético diminui à medida que a concentração q aumenta até anular-se (rigorosamente falando, tender a zero) na concentração crítica.

Na Figura 12, observa-se que a magnetização diminui até anular-se na concentração crítica, q_c , sendo que, para diferentes valores de temperatura, tem-se diferentes valores de q_c , e pode-se perceber, na mesma Figura 12, que, à medida que T aumenta, q_c diminui. Isso se dá pelo aumento da contribuição da energia térmica para a desordem do sistema à medida que a temperatura aumenta, fazendo com que a magnetização se anule mesmo se nenhum sítio da rede estiver vazio (DOTSENKO, 2001). Para certo valor de temperatura, não haverá magnetização espontânea, já que os *spins* da rede estarão orientados aleatoriamente, sem ordenamento de longo alcance.

3.1.2 Aglomerados com 2 *spins*

Com aglomerados de 2 *spins*, há necessidade de calcular a média configuracional da função $g(x, y)$, Equação (2.27), já que esta é escrita em termos da constante de troca dada pela

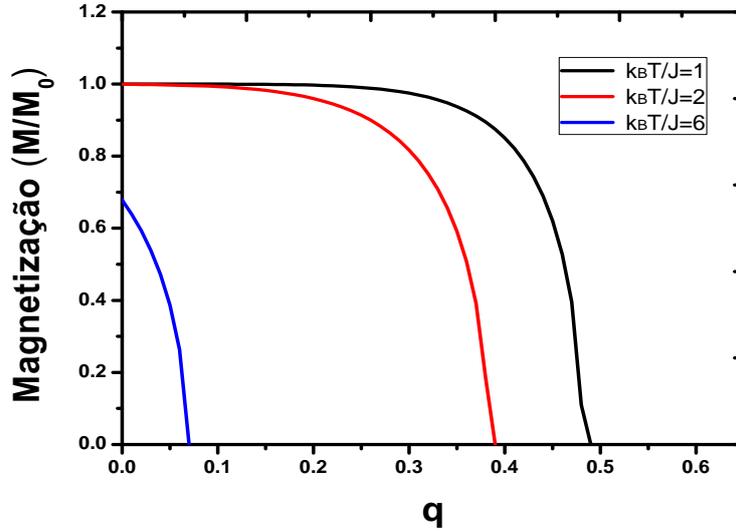


Figura 12: Magnetização reduzida em função da concentração q para diferentes valores de temperatura.

Equação (2.34b). Usando a Equação (2.33), $\langle g(x, y) \rangle_c$ é escrita como:

$$\begin{aligned}
 \langle g(x, y) \rangle_c &= \int \left[\frac{\sinh(x+y)}{\cosh(x+y) + e^{-2K_{ij}} \cosh(x-y)} \right] P(K_{ij}) dK_{ij} \\
 &= (1-q)^2 \frac{\sinh(x+y)}{\cosh(x+y) + e^{-2K} \cosh(x-y)} + \\
 &\quad (1 - (1-q)^2) \frac{\sinh(x+y)}{\cosh(x+y) + \cosh(x-y)},
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

onde $P(\epsilon_{ij})$ é dado pela Equação (2.35).

Combinando a expressão para $g(x, y)$ dada pela Equação (3.14) com a Equação (3.4), encontra-se uma expressão para a magnetização por *spin* na forma:

$$m = \sum_{l=0}^6 A_{2,2l+1}(q, K) m^{2l+1}. \tag{3.15}$$

A partir da expansão dos termos da Equação (3.15), pode-se traçar os diagramas de magnetização em função da temperatura e temperatura crítica em função de q (concentração de sítios vazios), bem como encontrar o valor da temperatura crítica, T_c , quando $m \rightarrow 0$. As expressões para os coeficientes $A_{2n}(q, K)$, obtidas via programa computacional, da Equação (3.15) não serão mostradas aqui por questão de praticidade, já que envolvem muitos termos e seria inviável colocá-las neste texto. A temperatura crítica obtida para o modelo puro, com alomerados de dois *spins*, é $k_B T/J = 6,96$. O gráfico da Figura 13 mostra uma comparação entre os diagramas de magnetização em função da temperatura para *clusters* com um e dois *spins*.

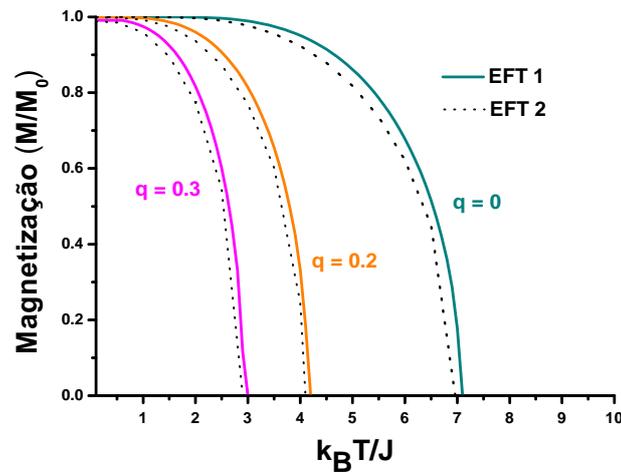


Figura 13: Diagramas da magnetização versus temperatura reduzida ($k_B T/J$), com *clusters* de 1 e 2 *spins*.

O diagrama de T_c versus q é mostrado no gráfico da Figura 14 e pode-se perceber que há uma pequena diferença entre os valores de $T_c(q)$ obtidos para *cluster* com dois *spins* relativamente aos valores obtidos para *cluster* com um *spin*.

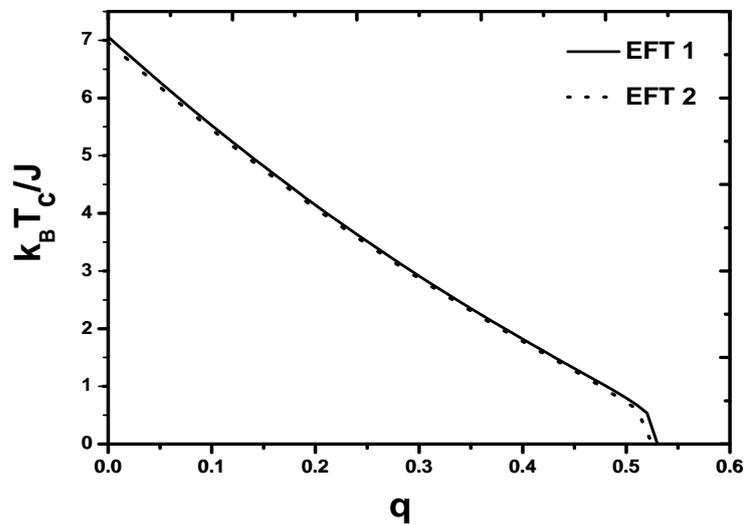


Figura 14: Diagramas T_c versus q para *clusters* com 1 e 2 *spins*.

A diferença entre valores de temperatura crítica obtidos para *clusters* diferentes somente seria considerável quando fossem tratados aglomerados com tamanhos muito maiores, por exemplo ao se comparar resultados obtidos com *cluster* de dois *spins* e os obtidos para *cluster* com doze *spins* (ALBUQUERQUE; SANTOS-SILVA; MORENO, 2009), por exemplo. A principal dificuldade em trabalhar com aglomerados muito grandes se dá pela estrutura da rede, pois quanto

mais complexa for esta estrutura maior a dificuldade em tratar computacionalmente as grandezas envolvidas, o que implicaria num aumento do número de termos das equações envolvidas.

A escolha do número de *spins* do aglomerado determina a convergência da abordagem de campo efetivo. Quanto maior o número de *spins*, maior a precisão nos valores críticos obtidos. Porém, na escolha do número de componentes do aglomerado deve-se levar em conta a simetria de rede considerada, sendo que tal aglomerado deve ser escolhido de tal forma que sua estrutura siga a simetria da rede em questão.

O cálculo do expoente crítico ν associado ao comprimento de correlação ξ (ver Tabela 1, pág. 15), faz-se utilizando os coeficientes $A_{n,1}(q, K)$ associados à expansão da magnetização para os aglomerados aqui tratados, com *um* e *dois spins*. Para aglomerados com um *spin*, tem-se $A_{1,1}(q, K)$; para aglomerados com dois spins, tem-se $A_{2,1}(q, K')$. Nas proximidades do ponto crítico, a magnetização obedece à relação de escala (1.9). Quando $m \rightarrow 0$, a relação:

$$A_{1,1}(q, K) = A_{2,1}(q, K'), \quad (3.16)$$

fornece o valor crítico K_c (SOUSA; ALBUQUERQUE, 1993; ALBUQUERQUE; FITTIPALDI, 1994a). Da Equação (3.16), resulta a relação de recorrência (ALBUQUERQUE, 1996):

$$K' = K'(K) \rightarrow K = K' = K_c \quad (\text{na região crítica}), \quad (3.17)$$

A relação de escala envolvendo os coeficientes K e K' , para aglomerados com 1 e 2 *spins*, pode ser escrita por meio das equações (3.16) e (3.17) da seguinte forma (SOUSA; ALBUQUERQUE, 1993; ALBUQUERQUE; FITTIPALDI, 1994a) (ver apêndice B):

$$\nu = \frac{\ln L}{\ln \frac{\frac{\partial A_{1,1}(q, K)}{\partial K} |_{K=K_c}}{\frac{\partial A_{2,1}(q, K')}{\partial K'} |_{K'=K_c}}}. \quad (3.18)$$

A relação de escala a ser considerada é tal que $L = 3\sqrt{\frac{d}{9d-5}}$ (SLOTTE, 1987; ALBUQUERQUE, 2000), onde d é dimensão da rede estudada. No presente caso, $d = 3$ e $L = 3\sqrt{\frac{3}{22}}$, o que fornece, para ν , a expressão:

$$\nu = \frac{\ln 3\sqrt{\frac{3}{22}}}{\ln \frac{\frac{\partial A_{1,1}(q, K)}{\partial K} |_{K=K_c}}{\frac{\partial A_{2,1}(q, K')}{\partial K'} |_{K'=K_c}}}. \quad (3.19)$$

Utilizando a Equação (3.19) e as expressões para os coeficientes $A_{1,1}(q, K)$ e $A_{2,1}(q, K')$ dadas pelas expansões das equações (3.12) e (3.15), obteve-se $\nu = 1,02$. Na literatura, o valor

de referência é $\nu = 0,63$ (STANLEY, 1971; PARISI, 1988; ALBUQUERQUE; SANTOS-SILVA; MORENO, 2009). Embora distante do valor mais condizente com resultados de expansões em séries e experimentos, por exemplo, o que se obteve para ν neste tratamento com 1 e 2 *spins* mostra-se melhor quando comparado a outros trabalhos feitos utilizando-se a mesma abordagem de campo efetivo (SALAZAR et al., 2002; ALBUQUERQUE; SANTOS-SILVA; MORENO, 2009). A convergência para o valor 0.63 somente se daria aumentando-se muito o número de *spins* do aglomerado (HONMURA; KANEYOSHI, 1979), o que, como discutido anteriormente, não é viável do ponto de vista computacional. Contudo, essa abordagem serve muito bem para uma descrição qualitativa sobre o comportamento de sistemas magnéticos diluídos, em especial, quando aplicada a ligas binárias tais como a Fe-Al (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; OUBELKACEM et al., 2010).

Na próxima seção, será feita uma comparação entre os resultados obtidos via técnica do operador diferencial e simulação Monte Carlo. A seguir, a EFT será utilizada para descrição de algumas propriedades magnéticas de ligas Fe-Al, em estudo que visa tanto uma descrição qualitativa dos diagramas de fases quanto uma análise quantitativa de certos valores críticos dessas propriedades magnéticas.

3.1.3 Comparação com dados obtidos via simulação Monte Carlo

Nas duas últimas seções foram apresentados resultados do estudo da rede *bcc* via EFT, com *clusters* de 1 e 2 *spins*. Nesta seção, resultados do estudo da *bcc* por meio da técnica de Monte Carlo serão apresentados. Em geral, esta técnica, se bem utilizada, permite que se obtenha valores mais precisos de expoentes críticos associados à variação de grandezas tais como a magnetização e comprimento de correlação, por exemplo, nas vizinhanças da temperatura crítica T_c . A título de comparação, esta seção trará gráficos com dados relativos à EFT e técnica Monte Carlo, confrontados de forma a assegurar a validade da aproximação feita pela EFT.

A magnetização reduzida é o parâmetro de ordem que define a transição contínua em sistemas magnéticos, como por exemplo a transição ferro-paramagnética em ligas tais como a Fe-Al. Ao contrário de aproximações tais como a de campo médio, numa simulação Monte Carlo não são desconsideradas as correlações, e, por questões de limitação computacional, há dificuldade de se considerar redes com um número muito grande de *spins*: na simulação Monte Carlo, as redes são finitas e deve-se fazer um tratamento correto para lidar com as condições de contorno, caso contrário pode-se obter resultados incorretos para médias de grandezas físicas tais como a magnetização, por exemplo.

O algoritmo utilizado para simulação foi o de Metropolis, com número de *spins* variando entre 8×10^3 até $2,16 \times 10^5$ ($L = 20$ até $L = 60$). Foram utilizados cerca de 10^4 passos de

Monte Carlo (MCS) por sítio da rede, sendo que os primeiros 2×10^3 foram descartados. O procedimento foi repetido para cada intervalo de temperatura considerado ($\Delta T = 0,1$), sendo que as grandezas físicas tais como magnetização por *spin*, susceptibilidade, eram calculadas após o descarte inicial. Na Figura 15, tem-se o gráfico da magnetização reduzida em função de $k_B T/J$, calculada utilizando-se a Equação 2.44, com dados obtidos via simulação Monte Carlo, comparados com o resultado fornecido via EFT-1 com *cluster* de 1 *spin*.

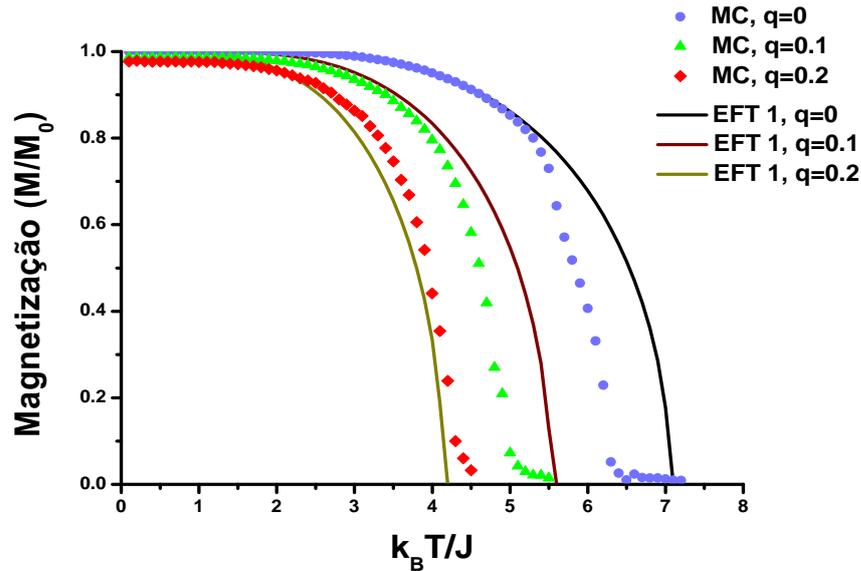


Figura 15: Diagramas de magnetização para várias concentrações q , com $L = 40$.

O valor para temperatura crítica obtido via simulação Monte Carlo, para o modelo puro, ou seja, $q = 0$, foi de $k_B T/J = 6,36$, próximo do valor obtido nas referências (LUNDOW; MARKSTRÖM; ROSENGREN, 2009; STINCHCOMBE, 1983), que ficou na casa de $k_B T/J = 6,35$. A magnetização reduzida permanece aproximadamente constante até as proximidades da temperatura crítica, sendo que os valores obtidos via simulação Monte Carlo coincidem com aqueles obtidos via EFT, porém, nessa região, as flutuações de grandezas como a magnetização são consideráveis e determinam a convergência ou não do método utilizado (CHANDLER, 1987; LUNDOW; MARKSTRÖM; ROSENGREN, 2009), seja ele analítico ou computacional. Para o modelo de Ising puro, é difícil obter o valor da temperatura crítica via gráfico da magnetização, devido às flutuações em torno do valor de T_c . A melhor forma de se obter o valor da temperatura crítica é por meio do máximo da susceptibilidade, calculada através da Equação 2.45, como se pode ver no gráfico da Figura 16.

O gráfico da susceptibilidade, Figura 16 mostra claramente que há um pico em determinada temperatura, sendo este o valor da temperatura crítica. Percebe-se que esse valor muda a depender da temperatura, sendo tanto maior quanto maior for o valor de $p = (1 - q)$, até atingir o

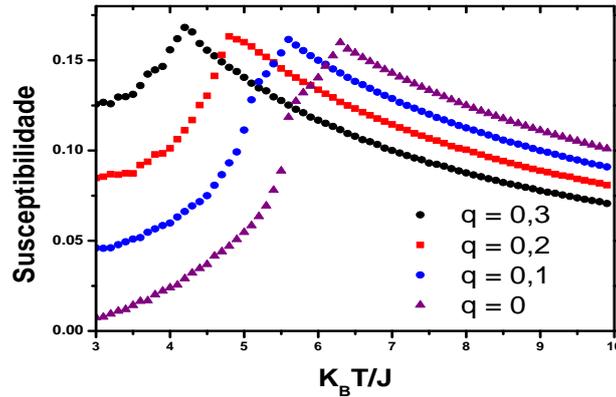


Figura 16: Diagrama da susceptibilidade em função da temperatura reduzida, para várias concentrações $q = (1 - p)$, com $L = 40$.

valor de $k_B T/J \approx 6,36$ em $p = 1$ (modelo puro). No gráfico da Figura 17, há uma comparação entre os diagramas de fase obtidos via EFT e simulação Monte Carlo:

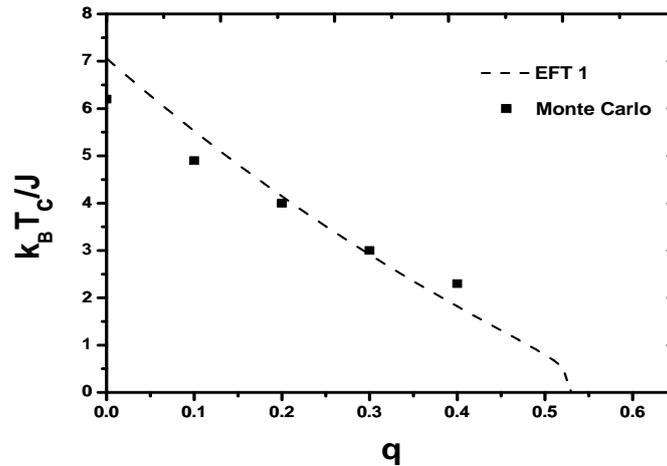


Figura 17: Diagramas T_c em função da concentração $q = (1 - p)$ de sítios vazios, obtidos via EFT e técnica Monte Carlo, para $L = 40$.

O limiar de percolação para *bcc*, ou seja, o valor de p para o qual não há mais transição de fase, obtido via técnica de Monte Carlo (DROUFFE; MORIARTY, 1989), é da ordem de $p \approx 0,25$, ou seja, $q \approx 0,75$. O valor previsto pela EFT é de $q \approx 0,54$. Pelo gráfico da Figura 17, vê-se que os dados referentes à simulação Monte Carlo levam a um valor para $T_c \rightarrow 0$ superior a $0,54$. Essa divergência entre os valores obtidos por meio dessas duas técnicas se dá porque as correlações desprezadas por aproximações como a EFT não levam em conta todas as correlações entre spins, que são importantes na região de transição. Dessa forma, no diagrama da Figura 17, que lida justamente com valores da temperatura crítica, não pode haver concordância exata

de valores obtidos pela EFT e pela simulação Monte Carlo, porém, deve-se obter o mesmo comportamento. Para concentrações diferentes, algumas vezes encontra-se, via EFT, valores para T_c maiores que os obtidos por meio da técnica de Monte Carlo, outras vezes encontra-se valores menores que os obtidos por meio da técnica de Monte Carlo. No diagrama da Figura 17, os valores obtidos via técnica de Monte Carlo são maiores que os obtidos pela EFT na região $q > 0,3$, o que não está em contradição com essa característica da aproximação de campo efetivo.

Quando se trata do gráfico da magnetização em função da concentração q , Figura 18, em uma temperatura específica, $T = 300K$, há uma melhor concordância, pois não se trata de calcular grandezas na vizinhança do ponto crítico. Há também um limiar crítico, q_c , para o qual a magnetização tende a zero. Esse valor obtido via EFT é $q_c \approx 0,49$, enquanto que o valor obtido via Monte Carlo é $q_c \approx 0,5$. Esse é mais um indicativo de que a diminuição no número de spins na rede (ou seja, aumento no número de vacâncias), faz com que o sistema não mais exiba magnetização espontânea. Em redes reais, isso é o mesmo que aumentar a concentração de átomos não magnéticos.

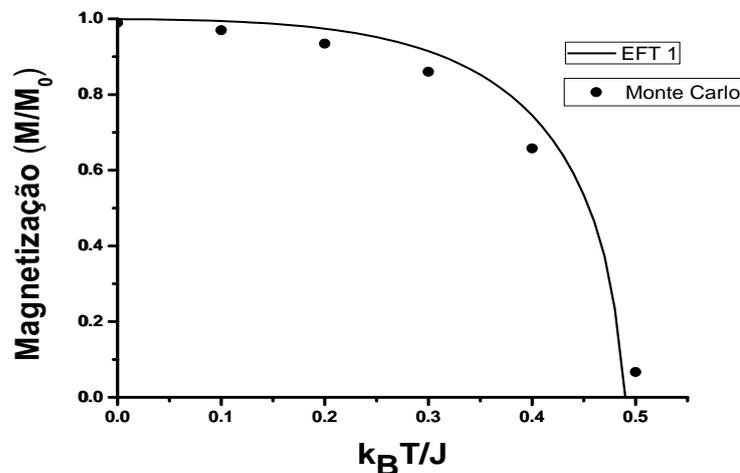


Figura 18: Magnetização em função da concentração q de sítios vazios, para $T = 300K$, com $L = 40$.

Embora forneça valores precisos para o tratamento do modelo de Ising 3D, a simulação Monte Carlo apresenta alguns problemas como, por exemplo, escolha do número de passos de Monte Carlo (MCS) necessários para o sistema “relaxar”, sendo que esse número de passos está ligado ao tempo de correlação (LANDAU; BINDER, 2000; SANTOS-FILHO, 2008), que depende do tamanho da rede: nas vizinhanças do ponto crítico, quanto maior o tamanho da rede, maior o número de passos necessários para que o sistema considerado atinja o equilíbrio com o banho térmico (LANDAU; BINDER, 2000; SANTOS-FILHO, 2008). Isso faz com que a escolha do tamanho

da rede seja importante não só para determinar a convergência do método, como também para contornar eventuais dificuldades relacionadas ao cálculo de grandezas físicas na região crítica. Na Figura 19, tem-se diagramas para magnetização em função da temperatura reduzida para vários tamanhos de rede, em comparação com resultados obtidos via EFT.

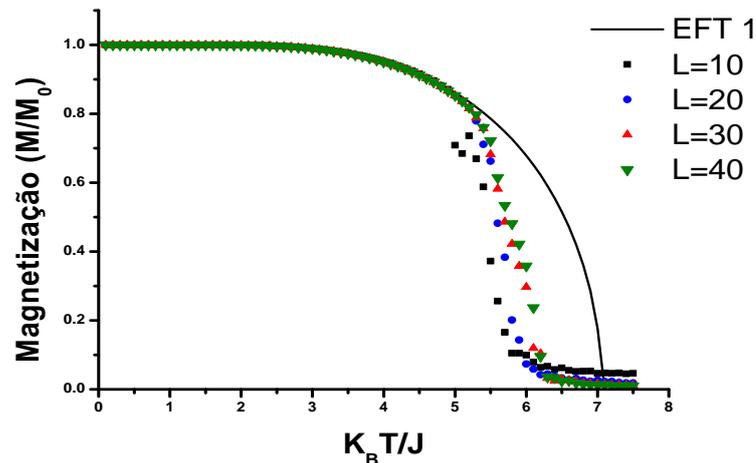


Figura 19: Comparação entre o diagrama da magnetização em função da temperatura reduzida e dados obtidos via algoritmo de Metropolis, com $q = 0, 13$.

Não há grande diferença qualitativa entre o comportamento da magnetização em função da temperatura reduzida para diferentes tamanhos de rede. Essa diferença somente é notada quando se considera o cálculo da temperatura crítica para vários tamanhos de rede, tomando como base o máximo da susceptibilidade, como se pode ver no gráfico da Figura 20.

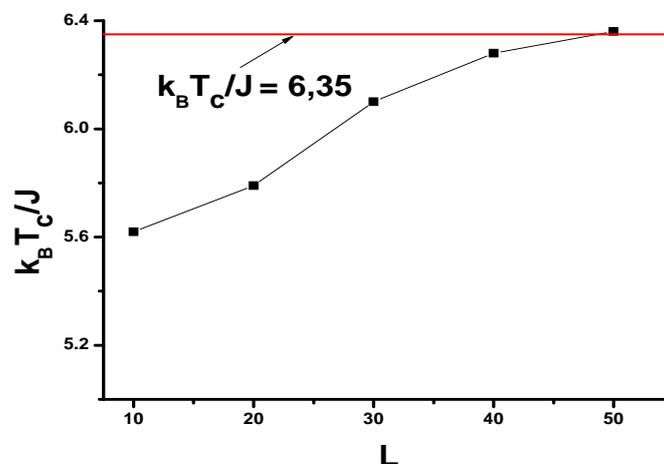


Figura 20: Gráfico da temperatura crítica em função do tamanho de rede (L) para o modelo de Ising puro. A linha é apenas um guia para os olhos (valor de referência: (LUNDOW; MARKSTRÖM; ROSENGREN, 2009; STINCHCOMBE, 1983)).

O valor de $T_c(L)$ tende ao obtido via expansão em séries à medida que o tamanho da rede aumenta. O valor obtido em outras referências gira em torno de $k_B T/J = 6,35$, que é o valor limite para a temperatura crítica obtida neste trabalho. Percebe-se que, para valores pequenos de L , o valor de T_c está muito distante desse limite. Isso indica que, quando $L \rightarrow \infty$, T_c tende ao valor encontrado via expansão em séries, por exemplo.

Esta comparação entre a técnica de Monte Carlo e EFT serve para assegurar a validade da última como ferramenta matemática para estudo de sistemas que podem ser descritos via modelo de Ising. Não somente o comportamento qualitativo (mas principalmente este) coincide com os resultados obtido via simulação computacional, como também valores obtidos para grandezas físicas tendem a manter-se próximos, dentro de certa margem de erro inerente a cada modelo.

3.2 Ligas Fe-Al

As ligas Fe-Al, bem como outros compostos intermetálicos, tais como FeMn, vêm sendo estudadas tanto pelo potencial tecnológico que apresentam quanto pela possibilidade de servirem como protótipos para aplicações de modelos teóricos simples para descrição de propriedades magnéticas dos materiais (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009; MORENO; MONTENEGRO, 1997; ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; OUBELKACEM et al., 2010). Em geral, os modelos teóricos mais utilizados para descrever propriedades deste tipo de liga são o de Ising e o de Heisenberg (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; SALAZAR et al., 2002; PLASCAK; ZAMORA; ALCAZAR, 2000; ARZHNIKOV; DOBYSHEVA; TIMIRGAZIN, 2008), sendo que a técnica de Monte Carlo também é muito utilizada para estudo dessas ligas (RESTREPO; GONZALEZ; ALCÁZAR, 1997).

A estrutura cristalina das ligas Fe-Al é do tipo cúbica de corpo centrado (do inglês, *body centered cubic*, *bcc*) (ASHCROFT; MERMIN, 1976; MORENO; MONTENEGRO, 1997; ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986). A distribuição dos átomos de Fe e Al na rede *bcc* se dá de acordo com a concentração q de átomos de Al e método de preparação das amostras, por exemplo, sendo que estes determinam uma fase estrutural ordenada ou desordenada (MORENO; MONTENEGRO, 1997; ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; PADUANI; PLASCAK; SILVA, 1991). Na fase ordenada, os átomos de Fe e Al distribuem-se em sub-redes cúbicas simples separadas (de forma homogênea, ver Figuras 21 e 22), enquanto que na fase desordenada a distribuição dos átomos dá-se de forma aleatória, cada átomo de Fe ou Al ocupando qualquer sítio da rede. A fase magnética também dependerá não só da temperatura como, também, da concentração de átomos de Al (MORENO;

MONTENEGRO, 1997; BESNUS; HERR; MEYER, 1975).

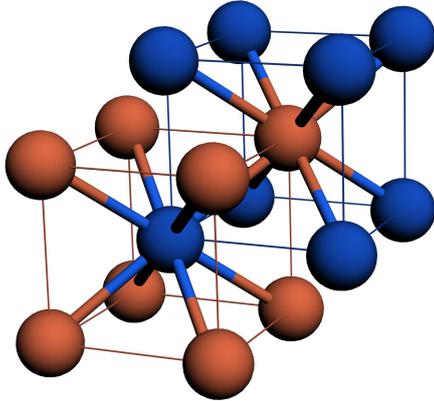


Figura 21: Representação esquemática da liga Fe-Al em sua fase ordenada. Os círculos azuis representam átomos de Fe e os círculos marrons representam átomos de Al.

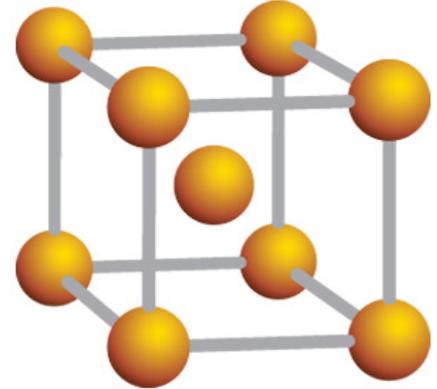


Figura 22: Representação esquemática da liga Fe-Al em sua fase desordenada. Os círculos amarelos representam átomos de Fe ou Al.

A maior parte dos trabalhos teóricos e experimentais referentes às ligas Fe-Al foi feita considerando a concentração de átomos de Al entre zero e cinquenta por cento ($0 < q < 0,5$) (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; PLASCAK; ZAMORA; ALCAZAR, 2000). Estes trabalhos indicam que essas ligas, na fase ordenada, apresentam uma rápida diminuição da temperatura crítica, T_c , com o aumento da concentração de Al, q , tendendo a zero quando $q \approx 0,3$, enquanto que, para as ligas Fe-Al desordenadas, o q crítico é da ordem de $0,5$ e o decréscimo de T_c é lento para $q < 0,3$. De acordo com outros estudos relatados na literatura (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; MORENO; MONTENEGRO, 1997; SALAZAR et al., 2002), as ligas Fe-Al desordenadas passam por uma transição ferro-paramagnética em temperatura ambiente, para uma concentração $q = 0,475$, valor bem diferente daquele referente às ligas ordenadas, $q \approx 0,3$. Neste trabalho, serão consideradas ligas Fe-Al desordenadas, com distribuição aleatória dos átomos de Fe e Al nos sítios da rede dada pela equação (ALBUQUERQUE, 1996):

$$P(\epsilon_i) = p\delta(\epsilon_i - 1) + (1 - p)\delta(\epsilon_i), \quad (3.20)$$

em que a hamiltoniana para o modelo de Ising com diluição por sítios, na ausência de campo magnético externo, é dada por:

$$\mathcal{H} = -J(q) \sum_{i,j} \epsilon_i \epsilon_j \sigma_i \sigma_j, \quad (3.21)$$

em que considera-se o parâmetro de troca, J , como função da concentração q de átomos de Al. Nesse modelo, os átomos de Al seriam os “diluidores”, ou seja, cada átomo de Al é representado por uma vacância na rede, implicando que quanto maior o percentual de átomos de Al menor

será o valor da temperatura na qual o sistema apresenta magnetização espontânea.

Como já discutido na seção 3.1.2, há pouca diferença entre os resultados obtidos utilizando-se aglomerados com 1 ou 2 *spins*. Dessa forma, será utilizada a abordagem para aglomerados com 1 *spin*, procedimento que simplifica, relativamente, os cálculos permitindo o esboço dos diagramas de fase necessários ao estudo das propriedades magnéticas das ligas Fe-Al.

A magnetização espontânea é dada pela Equação 3.12, com $K = K(q) = \beta J(q)$. A forma do parâmetro de troca, J , como função da concentração q é de crucial importância para o acordo entre a curva prevista via EFT e os dados experimentais. Os dados experimentais para o diagrama T vs. q não apresentam acordo com abordagens teóricas feitas, incluindo EFT (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; SALAZAR et al., 2002; RESTREPO; GONZALEZ; ALCÁZAR, 1997). Dias, Sousa e Plascak (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009) propõem uma interação de troca antiferromagnética para corrigir a discrepância entre teoria e experimento, mas não há suporte experimental para o surgimento de uma fase anti-ferromagnética no intervalo de concentração dado, $q < 0,3$ (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; OUBELKACEM et al., 2010). Nesse modelo proposto (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009), introduz-se um $J_1(q)$ variando linearmente com q , representando a interação ferromagnética entre primeiros vizinhos (Fe-Fe) e um $J_2(q)$ dependendo do quadrado de q , representando uma interação de supertroca antiferromagnética entre segundos vizinhos (Fe-Al-Fe).

A interação de troca, J , é a responsável pela magnetização espontânea que ocorre abaixo de certo valor de temperatura crítica, T_C , sendo que o sinal de J determinará se o sistema encontra-se numa fase ferro ou antiferromagnética (SKOMSKI, 2008), como mostra o esquema da Figura 23. Há, nesses sistemas com *spins* interagentes, uma competição entre energia relacionada à interação de troca e energia térmica, havendo predominância desta quando a temperatura ultrapassa certo valor crítico ($T > T_C$).

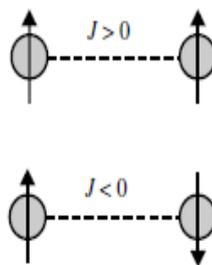


Figura 23: Representação esquemática para interação de troca ferromagnética ($J > 0$) e anti-ferromagnética ($J < 0$).

O “alinhamento” dos *spins* da rede (paralelo/antiparalelo) e, de certa forma, também a

interação de troca estão relacionados com a interação coulombiana (SKOMSKI, 2008), sendo J , geralmente, escrita em termos do potencial coulombiano e das funções de onda que descrevem o comportamento dinâmico dos *spins* da rede (SKOMSKI, 2008). Essa relação de J com o potencial coulombiano faz com que a interação de troca dependa da distância entre os momentos magnéticos: em geral, quanto maior a distância (r) menor o J , sendo que alguns modelos explicitando essa dependência foram propostos por (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; KAUL, 1983). Um modelo fenomenológico proposto por (KAUL, 1983) relaciona o J à exponencial de r (r seria a distância entre os átomos pertencentes à rede) da seguinte forma:

$$J(r) = J_1 \exp \alpha[(r/a_1) - 1], \quad (3.22)$$

em que α e a_1 são parâmetros ajustados de acordo com os dados experimentais. Diversos modelos teóricos, desenvolvidos com o objetivo de determinar, o comportamento de $J(r)$, demonstram que a interação de troca pode diminuir¹ com a distância entre os átomos com momento magnético não nulo que ocupam os sítios da rede (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; BESNUS; HERR; MEYER, 1975), porém há poucos modelos que levam em conta a variação de $J(r)$ também com a concentração q de átomos não-magnéticos, sendo que há trabalhos que mostram que essa concentração de átomos não-magnéticos também poderia alterar o caráter ferromagnético/antiferromagnético de $J(r)$, por exemplo (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009).

Em vias de simplificar a modelagem teórica proposta para descrever o comportamento de J , Pérez Alcazar, Plascak e Galvão da Silva (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986) propuseram uma expansão da expressão de $J(r)$, Equação 3.22, em potências de r e, por ser r pequeno (distâncias interatômicas), considerar somente até o termo de primeira ordem:

$$\begin{aligned} J(r) &= J_0 \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n, \\ J(r) &\approx J_0(1 + a_1 r), \end{aligned} \quad (3.23)$$

ou seja, há uma dependência linear entre J e r . Neste trabalho também será considerada uma dependência linear entre J e r , semelhante à Equação 3.23, porém, o foco da abordagem aqui adotada será na relação entre J , a interação de troca, e q , a concentração de átomos não-magnéticos na rede que representa a liga binária, nesse caso, a liga $\text{Fe}_{(1-q)}\text{Al}_q$. Essa dependência entre J e q será determinada por meio da relação entre o parâmetro de rede, r , e q (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; DIAS, 2009).

Diversos trabalhos experimentais (BESNUS; HERR; MEYER, 1975; DIAS, 2009; YELSUKOV;

¹Há possibilidade de J oscilar em determinado intervalo de r , vide, por exemplo, o modelo RKKY de interação de troca (SKOMSKI, 2008).

VORONINA; BARINOV, 1992) têm demonstrado que há uma dependência entre r e q e que o comportamento de $r(q)$ depende do intervalo de q a ser estudado e da forma como são feitas as medidas em determinada amostra (BESNUS; HERR; MEYER, 1975; YELSUKOV; VORONINA; BARINOV, 1992). De forma intuitiva e meramente ilustrativa, percebe-se claramente que a inserção de átomos não-magnéticos de um tipo “ x ” numa rede que contém átomos magnéticos do tipo “ y ”, altera, de alguma forma, as distâncias entre os átomos na rede. No caso da liga Fe-Al, o comportamento típico de r à medida que q aumenta é mostrado no gráfico da Figura 24.

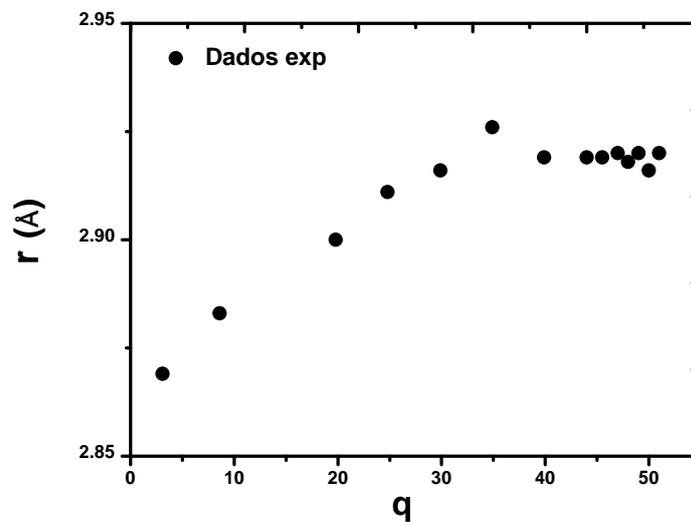


Figura 24: Variação de r com a concentração de átomos de Al numa liga Fe-Al. Fonte: Refs. (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009; BESNUS; HERR; MEYER, 1975)).

Pérez Alcazar, Plascak e Galvão da Silva (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986) e Dias, Sousa e Plascak (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009) propuseram um ajuste linear para o gráfico da Figura 24, ajuste esse que é mostrado no gráfico da Figura 30. Percebe-se que esse ajuste linear é uma boa descrição para o comportamento de $r(q)$ apenas para $q < 0,3$. Freitas, Albuquerque e Moreno (FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012b) propuseram uma variação quadrática de r com q , como mostra o gráfico da Figura 31, onde percebe-se que há um ganho significativo no acordo entre teoria e experimento quando a segunda potência de q é levada em conta. Neste trabalho, propõe-se uma dependência cúbica de r com q , com ajuste mostrado no gráfico da Figura 29. A conclusão lógica da suposição feita é que, como J depende linearmente de r e este depende de q até a terceira potência, J também depende da terceira potência de q , representando apenas a interação de troca ferromagnética entre primeiros vizinhos, sem a necessidade de introdução de uma interação de supertroca antiferromagnética entre segundos vizinhos Fe-Al-Fe, que não tem

suporte em dados experimentais, com $J(q)$ escrito na forma:

$$J(q) = J_0(1 + Aq + Bq^2 + Cq^3), \quad (3.24)$$

onde $J_0 = 12,7\text{meV}$, $A = 1,65$, $B = -4,9$, $C = -0,35$. As constantes A , B e C foram obtidas via ajuste de curvas e o J_0 é obtido experimentalmente (MORENO; MONTENEGRO, 1997; YELSUKOV; VORONINA; BARINOV, 1992). O gráfico de $J(q)$ (ver Figura 25) apresenta comportamento semelhante ao obtido pela referência (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009; DIAS, 2009).

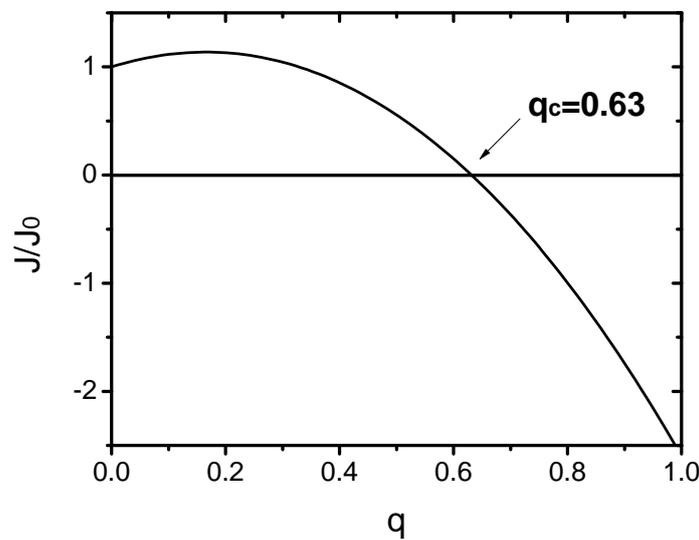


Figura 25: Variação do parâmetro de troca, J , em função da concentração q de átomos de Al.

Da Figura 25, percebe-se que a inserção de átomos de Al faz com que a curva $J(q)$ apresente um pico em $q \approx 0,19$, indicando que a concentração de Al influencia na interação de troca entre primeiros vizinhos Fe-Fe. Isso fica evidente ao analisar-se o diagrama $T - q$ na Figura 26.

O gráfico de $J(q)$ mostra que a interação é ferromagnética no intervalo em que há possibilidade de magnetização espontânea, não havendo necessidade de suportar uma interação de supertroca antiferromagnética ($J < 0$). O gráfico aqui obtido para $J(q)$ é semelhante ao mostrado em Dias, Sousa e Plascak (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009; DIAS, 2009), havendo também neste um máximo na curva de $J(q)$ para dado valor de q ($\partial J(q)/\partial q = 0$).

A inserção do $J(q)$ variando com a terceira potência de q faz com que ocorra uma maior adequação entre a curva teórica $T_c(q)$ e os dados experimentais disponíveis, especialmente na região anômala, $q < 0,3$, como mostra a Figura 26. Uma comparação entre o modelo teórico aqui utilizado para ajustar-se aos dados experimentais e outros modelos propostos encontra-

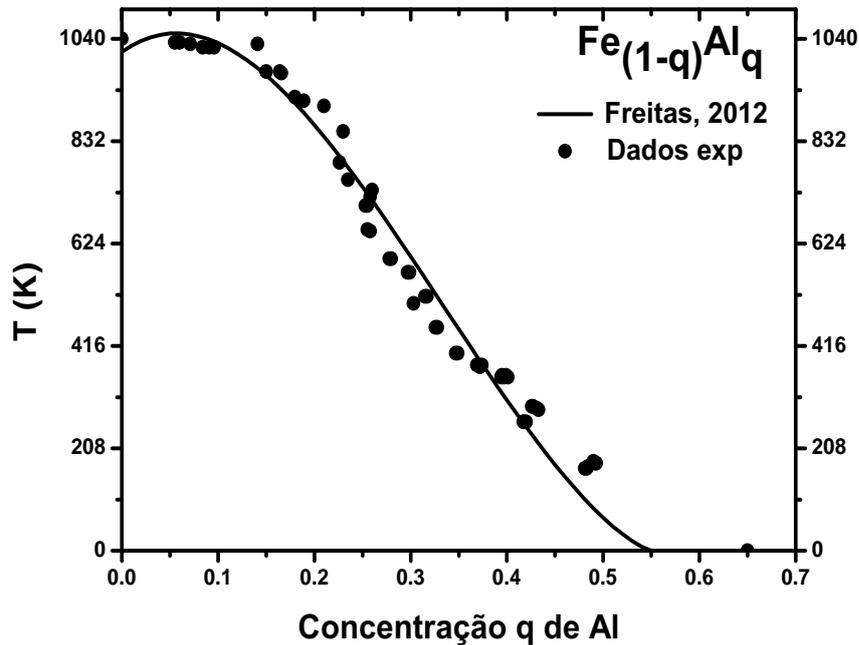


Figura 26: Diagrama $T - q$ para a liga Fe-Al (fonte dos dados experimentais: (YELSUKOV; VORONINA; BARINOV, 1992)).

se na Figura 27. Pode-se notar claramente que, entre todos os modelos teóricos utilizados, o apresentado neste trabalho é que melhor se ajusta aos dados experimentais para $q < 0,3$, sendo que também é o único a utilizar um J dependendo de q até a terceira potência.

Percebe-se, da Figura 26, que $T_c(q)$ aumenta até atingir um máximo em $q \approx 0,06$ e, a partir daí, voltar a cair. Para ajustar-se melhor aos dados nesse intervalo de q , $T_c(q)$ deveria ser constante ($dT_c/dq = 0$) até $q \approx 0,15$ e, a partir daí, decrescer, ou seja, a previsão teórica feita pelo modelo aqui utilizado tem um comportamento espúrio, que não condiz com o relatado em outros estudos feitos utilizando-se o modelo de Ising diluído (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; PLASCAK; ZAMORA; ALCAZAR, 2000; DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009; OUBELKACEM et al., 2010). A explicação para tal comportamento está ligada a dois fatores: *i*) utilização de potências de q para o ajuste de $J(q)$; *ii*) o Fe possui *spin* efetivo igual a $3/2$ para baixas temperaturas e *spin* 2 para altas temperaturas (KöBLER et al., 2003), porém, neste trabalho, foi utilizado o modelo de Ising de *spin* $1/2$ para descrição da liga Fe-Al. No caso de ligas ferróicas tais como a Fe-Al, o mais apropriado seria a utilização do modelo de Ising de *spin* 2 ou *spin* $3/2$ (KANEYOSHI; JASCUR M.CUR; FITTIPALDI, 1993; KANEYOSHI; TUCKER; JASCUR, 1992). Essa abordagem pode corrigir, inclusive, o valor da concentração crítica, q_c , que é igual a 0,65 para ligas Fe-Al, porém a previsão feita pelo modelo de Ising de *spin* $1/2$ é $q_c = 0,54$. Outra alternativa para resolver o

comportamento anômalo seria a utilização do modelo de Heisenberg quântico, pois através do mesmo pode-se levar em conta flutuações quânticas inerentes à redes de *spins* (SALAZAR et al., 2002; FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012a).

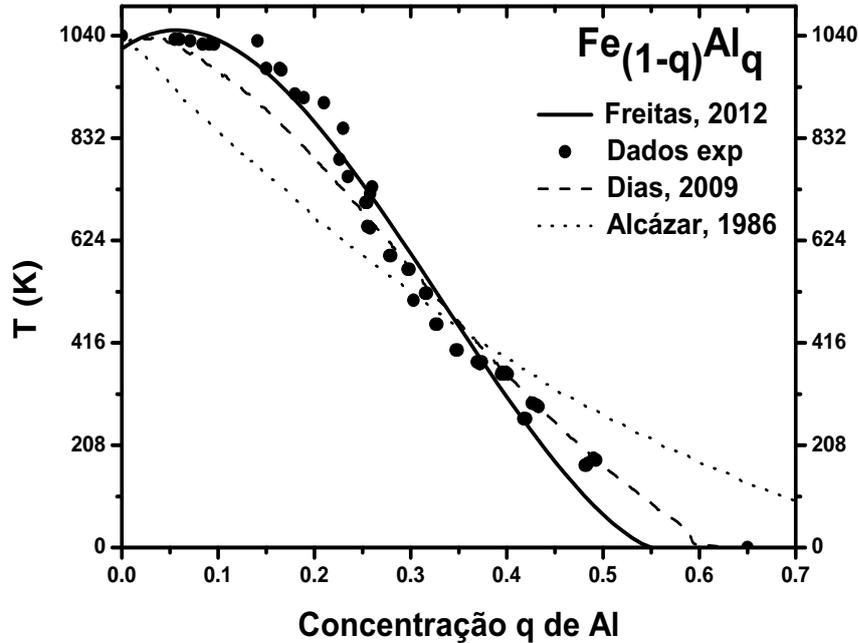


Figura 27: Comparação entre diversos modelos teóricos utilizados para descrição do comportamento anômalo da liga Fe-Al. Nota-se que os modelos utilizados adequam-se bem aos dados experimentais para $q > 0,3$, porém, o melhor ajuste obtido para a região anômala, $q < 0,3$, é obtido pelo modelo proposto neste trabalho (fonte dos dados experimentais: (YELSUKOV; VORONINA; BARINOV, 1992)).

A variação de T_c com q (dT_c/dq) é negativa em boa parte do intervalo de q considerado. Aqui, a exemplo do trabalho de Dias, Sousa e Plascak (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009), encontra-se um $\frac{dT_c}{dq} \ll 1$, para $q < 0,2$. A variação pequena, indica que uma concentração de 20% de átomos de Al influencia muito pouco nas propriedades magnéticas da liga (ARZHNIKOV; DOBYSHEVA; TIMIRGAZIN, 2008), como se pode perceber claramente no gráfico da Figura 28. A magnetização reduzida é aproximadamente constante até $q \approx 0,15$, quando começa a apresentar uma queda que torna-se abrupta para $q \gtrsim 0,15$ (o q_c encontrado nesse gráfico corresponde ao valor para temperatura $T = 300K$, já que q varia com a temperatura).

A principal justificativa física para utilização do J cúbico surge da análise do gráfico da Figura 29, parâmetro de rede em função da concentração q . O parâmetro de rede, que é a distância média entre os íons de uma rede cristalina (ASHCROFT; MERMIN, 1976), muda (em geral, aumenta) quando há inserção de átomos de Al em sítios da rede (DIAS; SOUSA; PLASCAK,

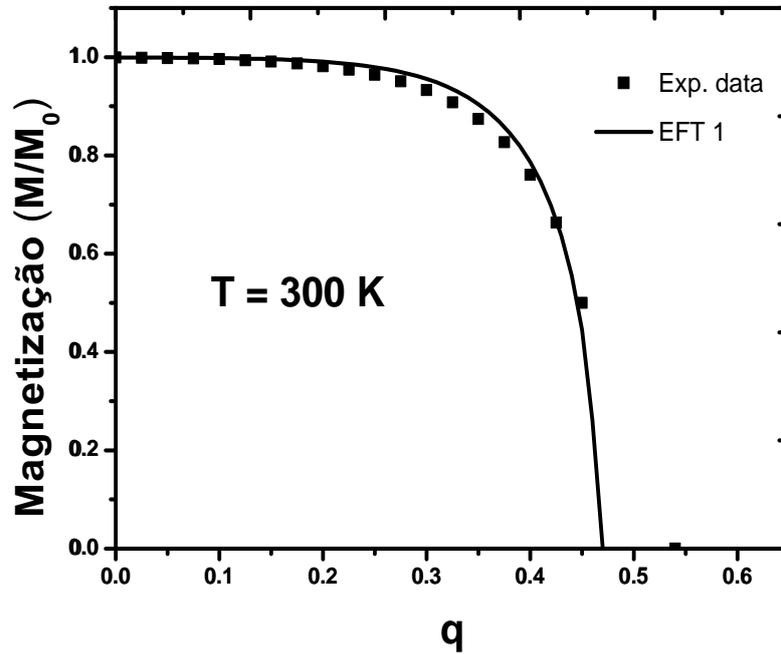


Figura 28: Magnetização reduzida em função da concentração de átomos de Al, para $T = 300K$. Para $q < 0,2$, percebe-se que M/M_0 permanece praticamente constante. (fonte dos dados experimentais: (YELSU KOV; VORONINA; BARINOV, 1992))

2009). Pérez Alcazar, Plascak e Galvão da Silva (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986), mostra uma discussão sobre como o J varia com o parâmetro de rede, r , onde propõe-se uma variação linear de J com r . Dessa forma, é o modo como r varia com q que pode determinar o tipo de função $J(q)$.

Pelo gráfico da Figura 29, percebe-se que esse aumento no espaçamento dos íons da rede é aproximadamente linear até certa concentração $q \approx 0,2$, que é valor de q para o qual há pouca variação na magnetização reduzida e, conseqüentemente, na temperatura crítica. Em seguida, há uma alteração não linear, mantendo-se constante após $q = 0,5$, porém com r maior que o inicial.

Pérez Alcazar, Plascak e Galvão da Silva (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986; SALAZAR et al., 2002), propuseram um ajuste linear tanto para $J(r)$ quanto para $r(q)$, implicando numa variação linear de J em relação a q . No trabalho de Dias, Sousa e Plascak e Pérez Alcazar, Plascak e Galvão da Silva (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009; PLASCAK; ZAMORA; ALCAZAR, 2000), há proposta de utilização de dois parâmetros de troca, um com dependência linear de J com q , representando uma interação ferromagnética entre primeiros vizinhos Fe-Fe, e outro, que depende do quadrado de q , que representa uma interação de supertroca antiferromagnética entre

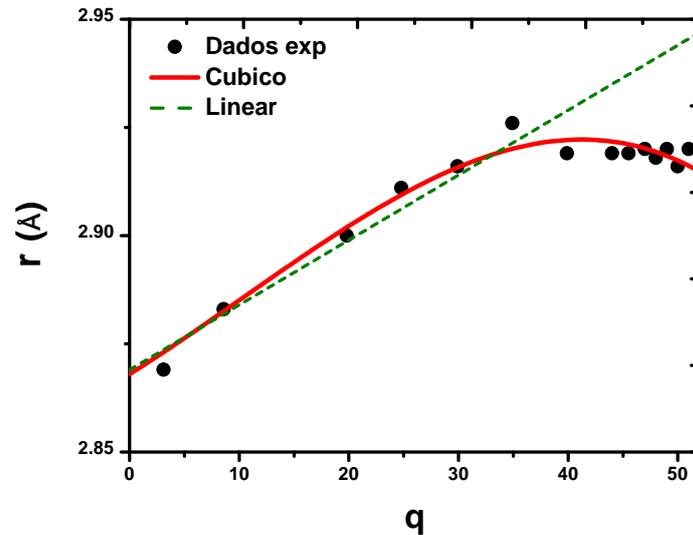


Figura 29: Parâmetro de rede em função da concentração de átomos de Al com ajuste apresentado neste trabalho. (fonte dos dados experimentais: (BESNUS; HERR; MEYER, 1975))

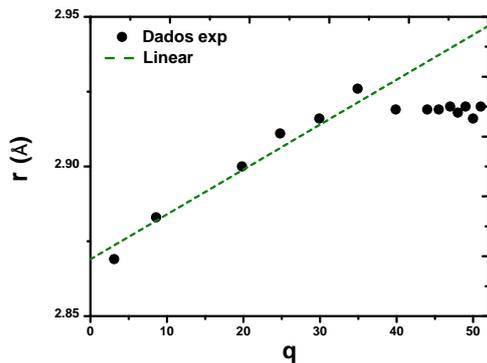


Figura 30: Ajuste linear (ALCAZAR; PLASCAK; SILVA, 1986) feito para $r(q)$.

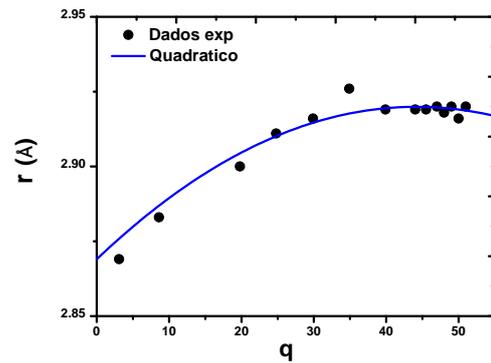


Figura 31: Ajuste quadrático (FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012b) feito para $r(q)$.

segundos vizinhos Fe-Al-Fe, mas esta proposta apresenta dois problemas principais: (i) não há confirmação experimental da existência de uma interação de supertroca antiferromagnética entre segundos vizinhos (DIAS; SOUSA; PLASCAK, 2009; SALAZAR et al., 2002); (ii) a variação de r com q é melhor descrita quando se adota o ajuste cúbico e não o quadrático, como se pode ver claramente na comparação feita nos gráficos das Figuras 30 e 31.

Com estas comparações, percebe-se que a concordância entre EFT e dados experimentais, para o caso da liga Fe-Al é melhor quando se supõe uma dependência cúbica entre r e q , levando, também, a uma dependência cúbica entre o parâmetro de troca, J , e q , não havendo necessidade de supor uma interação de supertroca anti-ferromagnética, sendo que, dentre outras possibilidades de extensão do trabalho aqui apresentado uma seria a utilização do modelo

de Heisenberg na abordagem EFT ou MFT para tratar das propriedades magnéticas das ligas Fe-Al (SALAZAR et al., 2002; OUBELKACEM et al., 2010; FREITAS; ALBUQUERQUE; MORENO, 2012a).

4 *Considerações Finais*

Neste trabalho, foi discutida uma aplicação do modelo de Ising a sistemas magnéticos diluídos, com especial atenção à liga Fe-Al; fez-se uma revisão das características principais de sistemas desordenados, bem como foi apresentado um panorama geral sobre universalidade, expoentes críticos e as hipóteses de escala e, a partir dessas idéias iniciais, junto com o ferramental matemático adequado, foram estudadas as propriedades magnéticas de uma rede cúbica de corpo centrado.

Discutiu-se diluição por ligações e por sítios, sendo enfatizada esta última, pois corresponde ao modelo utilizado para tratar a liga Fe-Al, sendo que, dentro dessa análise da diluição, discutiu-se os respectivos limiares de percolação, tanto para sistemas diluídos por sítios quanto para sistemas diluídos por ligações, salientando o processo de formação de aglomerados ou *clusters* que favorecem a magnetização de longo alcance.

Igualmente importante para a descrição de sistemas magnéticos, o estudo das transições de fase em sistemas físicos, magnéticos ou não, foi, em seguida, abordado de forma sucinta, porém diversos detalhes importantes relacionados a tais fenômenos foram descritos e junto a essa análise das transições de fase, foram apresentados universalidade e expoentes críticos, bem como as relações de escala entre grandezas físicas tais como a magnetização e energia livre. Este é o ponto de partida para descrição de sistemas físicos que apresentam algum tipo de transição de fase magnética e, a partir disso, concentrou-se na apresentação de todo um método para buscar soluções analíticas, mesmo que aproximadas, do modelo de Ising: a Teoria de Campo Efetivo, juntamente à técnica do operador diferencial.

Após isso, o modelo de Ising diluído foi apresentado, comparando-se os resultados por ele obtidos àqueles oriundos de simulação Monte Carlo. Posteriormente, tal modelo foi aplicado ao estudo de diagramas de fase do modelo de Ising numa rede *bcc*, em especial, à liga Fe-Al. Usando o modelo de Ising diluído, foram traçados diagramas de fase para a liga Fe-Al e foi feita uma comparação entre a previsão teórica e os dados experimentais, usando uma interação de troca que depende de potências da concentração de átomos de alumínio, com de-

pendência cúbica mais que linear, como anteriormente proposto em outros trabalhos, sendo essa a principal modificação do modelo proposto relativamente a outras descrições das propriedades magnéticas da liga Fe-Al. Com boa concordância entre modelo proposto e dados experimentais, essa modificação da expressão correspondente à interação de troca, de modo a incluir uma dependência com a concentração de átomos de Al, mostra-se uma alternativa interessante a outras abordagens utilizadas para tratar sistemas magnéticos diluídos, mantendo o rigor matemático e a possibilidade de aplicar o modelo a outros sistemas físicos.

Muito embora tenha existido um bom acordo entre teoria e experimento, no caso da liga Fe-Al, tanto nos diagramas de fase quanto na descrição do comportamento do parâmetro de rede em função da concentração q , ainda há dificuldades para se obter valores corretos de expoentes críticos, tais como o expoente ν , pois o número de *spins* dos *clusters* considerados foi o mais simples possível (com 1 e 2 *spins*). Aumentando-se consideravelmente o número de *spins* do *cluster*, resultados melhores serão obtidos.

Para estudos futuros, fica a proposta de utilização do modelo de Heisenberg quântico para estudo das propriedades magnéticas desta liga, Fe-Al, e do modelo de Ising com valores mais altos de *spins*, tais como Ising de *spin* 2 ou Ising de *spin* 3/2. Pode-se usar, da mesma forma que o tratamento efetuado aqui, um $J(q)$ dependendo de potências de q , bem como outras alterações realizadas no modelo, de forma a melhorar ou generalizar a previsão teórica e obter melhor ajuste.

APÊNDICE A - Coeficientes para aglomerados com 1 spin

Expressões para o primeiro coeficiente da magnetização, $A_{1,1}(q, K)$, para $q = 0$, $q = 0, 2$, $q = 0, 4$ e $q = 0, 5$.

- $q = 0$

$$A_{1,1}(k) = 1/16 \tanh(8k) + 3/8 \tanh(6k) + \frac{7}{8} \tanh(4k) + \frac{7}{8} \tanh(2k)$$

- $q = 0, 2$

$$A_{1,1}(k) = 0.156938103 \tanh(5k) + 0.0017592186 \tanh(8k) + 0.05731204397 \tanh(6k) + 0.3102834817 \tanh(4k) + 0.4542647880 \tanh(3k) + 0.013853847 \tanh(7k) + 0.315192770 \tanh(k) + 0.4806327637 \tanh(2k)$$

- $q = 0, 4$

$$A_{1,1}(k) = 0.00478674 \tanh(6k) + 0.3947412 \tanh(k) + 0.4702759 \tanh(2k) + 0.29757168 \tanh(3k) + 0.1175981 \tanh(4k) + 0.029933152 \tanh(5k) + 0.000438840 \tanh(7k) + 0.0000176319760 \tanh(8k)$$

- $q = 0, 5$

$$A_{1,1}(k) = 0.0461560 \tanh(4k) + 0.00004004 \tanh(7k) + 0.4015980646 \tanh(2k) + 0.000726730 \tanh(6k) + 0.17772100 \tanh(3k) + 0.0074099894 \tanh(5k) + 0.00000095000 \tanh(8k) + 0.4373190210 \tanh(k)$$

APÊNDICE B - Obtenção da relação de recorrência para cálculo do expoente crítico ν

Para obter a relação de recorrência utilizada para cálculo do expoente crítico ν , relacionado ao comprimento de correlação (ξ), podemos começar com um exemplo ilustrativo. Considere uma rede com N spins, com espaçamento a , que é subdividida em aglomerados (blocos ou *clusters*) de lados iguais a La , sendo $L > 1$, obtendo-se, após a renormalização, $N' = L^{-d}N$ aglomerados com um total de L^d spins por aglomerado, sendo que os novos N' novos spins interagem da mesma forma que os spins da rede original. A Figura 32 ilustra a situação para uma rede quadrada. Na transformação do sistema original para o novo sistema

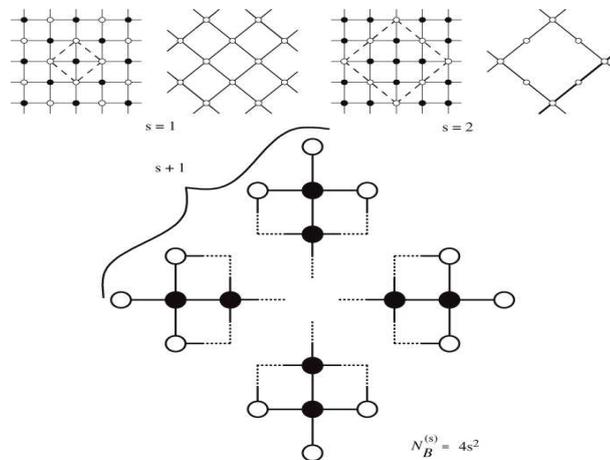


Figura 32: Representação de uma rede quadrada renormalizada (ou reescalada) em que cada bloco da rede reescalada tem quatro spins da rede inicial.

renormalizado, o número de graus de liberdade diminui pelo fator

$$\frac{N'}{N} = L^{-d}. \quad (\text{B.1})$$

Grandezas tais como a energia livre devem manter a mesma forma funcional na rede renormalizada, incorporando na sua expressão para a rede renormalizada o fator de escala, L , que corresponde ao tamanho do aglomerado da rede reescalada. O comprimento de correlação,

por exemplo, da rede renormalizada ($\xi(K', h')$) pode ser escrito em termos do comprimento de correlação da rede original, $\xi(K, h)$, onde h é o campo magnético, como

$$\xi(K', h') = L^{-1}\xi(K, h) \quad (\text{B.2})$$

onde K' e h' são, respectivamente, o acoplamento e o campo magnético em forma reescalada, sendo que no ponto crítico, $K' = K = K_C$. Na vizinhança do ponto crítico, o comprimento de correlação tem comportamento singular, variando com $(K - K_C)^{-\nu}$. Como, na região de K_C , o comprimento de correlação obedece à relação de escala, Equação B.2, esta pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \xi(K', h' = 0) &= (K' - K_C)^{-\nu} \\ \xi(K, h = 0) &= (K - K_C)^{-\nu} \\ (K' - K_C)^{-\nu} &= L^{-1}(K - K_C)^{-\nu}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Pode-se supor também que K' é escrito em termos de K por meio de alguma relação de escala, como no caso da Equação B.2, resultando em $K' = K'(K)$. Sendo assim, pode-se escrever a relação de escala em termos da variação de K' , o acoplamento da rede renormalizada, com relação à K , já que, pela Equação B.3, quando $|K' - K_C| \Rightarrow 0$ e $|K - K_C| \Rightarrow 0$, $\frac{K' - K_C}{K - K_C} \Rightarrow \frac{dK'}{dK}$. Logo, pela Equação B.3:

$$\begin{aligned} \left(\frac{K - K_C}{K' - K_C} \right)^{-\nu} &= L^{-1} \\ L^{\frac{1}{\nu}} &= \frac{(K' - K_C)}{(K - K_C)} \approx \frac{dK'}{dK}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Para chegar à Equação 3.19, pode-se derivar à Equação 3.16 em relação a K e usar a Equação B.4:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_{1,1}(q, K)}{\partial K} &= \frac{\partial A_{2,1}(q, K')}{\partial K} = \frac{\partial A_{2,1}(q, K')}{\partial K'} \frac{dK'}{dK} \\ &\Rightarrow \frac{dK'}{dK} = L^{\frac{1}{\nu}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\frac{\partial A_{1,1}(q, K)}{\partial K}}{\frac{\partial A_{2,1}(q, K')}{\partial K'}} = L^{\frac{1}{\nu}}, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

ou seja, aplicando \ln dos dois lados da Equação B.5 chega-se à Equação 3.19.

APÊNDICE C - Artigos publicados

- Journal of Applied Physics

Freitas, A. S., de Albuquerque, Douglas F., Moreno, N. O. Mean field renormalization group: A theoretical approach to the $\text{Fe}_{1-q}\text{Al}_q$ in the bcc lattice. **111**. p. 113921-1 - 113921-4. 2012.

- Journal of Superconductivity and Novel Magnetism

Freitas, Augusto S., de Albuquerque, Douglas F., Moreno, N. O. Magnetization of the Site-Diluted Spin 1/2 Ising Model with Interactions in a Body Centered Cubic Lattice. 25. 1-4. 2012.

- Physica A

Freitas, A. S., de Albuquerque, Douglas F., Moreno, N. O. A new theoretical approach to the $\text{Fe}_{1-q}\text{Al}_q$ in the bcc lattice by employing effective field theory. **391**. p. 6332-6336. 2012.

Referências

- ALBUQUERQUE, D. F. *Estudo de Sistemas Magnéticos Desordenados por Métodos de Grupo de Renormalização*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco - Departamento de Física, 1996.
- ALBUQUERQUE, D. F. D. *J. Mag. Magn. Mater.*, v. 219, n. 3, p. 349–354, 2000.
- ALBUQUERQUE, D. F. D.; FITTIPALDI, I. P. *J. Appl. Phys.*, v. 75, n. 10, p. 5832–5834, 1994.
- ALBUQUERQUE, D. F. de; FITTIPALDI, I. P. *J. Appl. Phys.*, v. 75, p. 5832, 1994.
- ALBUQUERQUE, D. F. de; FITTIPALDI, I. P.; SOUSA, J. R. de. *J. Mag. Magn. Mater.*, v. 306, p. 92, 2006.
- ALBUQUERQUE, D. F. de; SANTOS-SILVA, E.; MORENO, N. O. *J. Mag. Magn. Mater.*, v. 321, n. 19, p. L63–L64, 2009.
- ALCAZAR, G. A. P.; PLASCAK, J. A.; SILVA, E. G. D. *Phys. Rev. B*, v. 34, n. 3, p. 1940–1943, 1986.
- ARZHNIKOV, A. K.; DOBYSHEVA, L. V.; TIMIRGAZIN, M. A. *J. Mag. Magn. Mater.*, v. 320, n. 13, p. 1904–1908, 2008.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Harcourt College Publishers, 1976.
- BARRETO, F. C. S.; FITTIPALDI, I. P. *Rev. Bras. Fís.*, v. 11, p. 745–762, 1981.
- BESNUS, M. J.; HERR, A.; MEYER, A. J. P. *J. Phys. F*, v. 5, n. 11, p. 2138–2147, 1975.
- CALLEN, H. B. *Phys. Lett.*, v. 4, p. p. 161+, 1963.
- CHANDLER, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. [S.l.]: Oxford University Press, 1987.
- CHIMOWITZ, E. H. *Introduction to Critical Phenomena in Fluids*. [S.l.]: Oxford University Press, Inc., 2005.
- DIAS, D. A. *Estudo analítico do diagrama de fases da liga Fe-Al através da técnica do operador diferencial*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Física - Universidade Federal do Amazonas, 2009.
- DIAS, D. A.; SOUSA, J. R. de; PLASCAK, J. A. *Phys. Lett. A*, v. 373, n. 39, p. 3513–3515, 2009.

- DOTSENKO, V. *Introduction to the Replica Theory of Disordered Statistical Systems*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2001.
- DROUFFE, J. M.; MORIARTY, K. J. M. *Comp. Phys. Comm.*, v. 52, p. 249–259, 1989.
- FITIPALDI, I. P.; ALBUQUERQUE, D. F. de. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 236, p. 104, 1992.
- FITIPALDI, I. P. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 131, p. 43–53, 1994.
- FITIPALDI, I. P.; SARMENTO, E. F.; KANEYOSHI, T. *Physica A*, v. 186, n. 3-4, p. 591–607, 1992.
- FREITAS, A. S.; ALBUQUERQUE, D. F. d.; MORENO, N. O. *J. Appl. Phys.*, v. 111, p. 113921–1 – 113921–4, 2012.
- FREITAS, A. S.; ALBUQUERQUE, D. F. de; MORENO, N. O. *J. Supercond. Nov. Mag.*, v. 25, p. 1–4, 2012.
- HAMZEHPOUR, H. et al. *Phys. Rev. E*, v. 79, Issue: 3 Pt 2, p. 036302, 2009.
- HERBUT, I. *A Modern Approach to Critical Phenomena*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.
- HOLOVATCH, Y. *Order, Disorder and Criticality. Advanced problems of phase transition theory*. [S.l.]: World Scientific, 2004.
- HONMURA, R.; KANEYOSHI, T. *J. Phys. C*, v. 12, n. 19, p. 3979–3992, 1979.
- INDEKEU, J. O.; MARITAN, A.; STELLA, A. L. *J. of Phys. A*, v. 15, n. 6, p. L291–L297, 1982.
- INDEKEU, J. O.; MARITAN, A.; STELLA, A. L. *Phys. Rev. B*, v. 35, n. 1, p. 305–310, 1987.
- ISING, E. *Z. Phys.*, v. 31, 1925.
- KANEYOSHI, T. et al. *Phys. Rev. B*, v. 24, n. 1, p. 481–484, 1981.
- KANEYOSHI, T.; JASCUR M.CUR, M.; FITIPALDI, I. P. *Phys. Rev. B*, v. 48, n. 1, p. 250–255, 1993.
- KANEYOSHI, T.; TUCKER, J. W.; JASCUR, M. *Physica A*, v. 186, p. 495–512, 1992.
- KAUL, S. N. *Phys. Rev. B*, v. 27, n. 11, p. 6923–6933, 1983.
- KöBLER, U. et al. *Physica B*, v. 339, p. 156–163, 2003.
- LANDAU, D. P.; BINDER, K. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000.
- LI, G.; SANDER, L. M. *Phys. Rev. B*, v. 36, p. 4551, 1987.
- LUNDOW, P. H.; MARKSTRÖM, K.; ROSENGREN, A. *Philosop. Mag.*, v. 89, p. 2009–2042, 2009.
- METROPOLIS, N. et al. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 1087–1092, 1953.

- METROPOLIS, N.; ULAM, S. *J. Am. Stat. Assoc.*, v. 44, p. 335–341, 1949.
- MILLER, J. C. *Phys. Rev. E*, Volume: 80, Issue: 2 Pt 1, p. 020901, 2009.
- MORAIS, A. M. A. *Gravitação e Cosmologia - Uma Introdução*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2010.
- MORENO, N. O.; MONTENEGRO, F. C. *Phys. Rev. B*, v. 56, n. 21, p. 13708–13711, 1997.
- MUSSARDO, G. *Statistical Field Theory: An Introduction to Exactly Solved Models in Statistical Physics*. [S.l.]: Oxford University Press, 2010.
- ONSAGER, L. *Phys. Rev.*, v. 117, 1944.
- OUBELKACEM, A. et al. *Physica A*, v. 389, n. 17, p. 3427–3434, 2010.
- OXLEY, J. G.; WELSH, D. J. A. *J. Appl. Prob.*, v. 16, p. 526–540, 1979.
- PADUANI, C.; PLASCAK, J. A.; SILVA, E. G. D. *Phys. Rev. B*, v. 44, n. 17, p. 9715–9718, 1991.
- PARISI, G. *Statistical Field Theory*. [S.l.]: Addison-Wesley, 1988.
- PLASCAK, J. A.; ZAMORA, L. E.; ALCÁZAR, G. A. P. *Phys. Rev. B*, v. 61, n. 5, p. 3188–3191, 2000.
- REICHL, L. E. *A Modern Course in Statistical Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1998.
- RESTREPO, J.; GONZALEZ, J. M.; ALCÁZAR, G. A. P. *J. of Appl. Phys.*, v. 81, n. 8 PART 2B, p. 5270–5272, 1997.
- SALAZAR, M. et al. *Physica B*, v. 320, n. 1-4, p. 236–238, 2002.
- SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. [S.l.]: Edusp, 1997.
- SANDER, L. M. et al. *Math. Bio.*, v. 180, Issue: 1-2, p. 293–305, 2002.
- SANTOS-FILHO, J. B. *Estudo do modelo de Ising com interações mistas através de simulação Monte Carlo e Teoria de Campo Efetivo*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Sergipe - Núcleo de Pós-Graduação em Física, 2008.
- SANTOS-FILHO, J. B. et al. *Physica. B*, p. 294, 2007.
- SKOMSKI, R. *Simple Models of Magnetism*. [S.l.]: Oxford University Press, 2008.
- SLOTTE, P. A. *J. Phys. A*, v. 20, p. L177, 1987.
- SOUSA, J. R. D.; ALBUQUERQUE, D. F. D. *Phys. Rev. B*, v. 48, n. 22, p. 16484–16488, 1993.
- STANLEY, H. E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. [S.l.]: Clarendon Press, 1971.
- STAUFFER, D.; AHARONY, A. *Introduction to Percolation Theory*. [S.l.]: Taylor and Francis, London, 1985.

- STINCHCOMBE, R. B. *Phase Transitions and Critical Phenomena*. [S.l.]: Academic Press, 1983.
- SUZUKI, H. *Phys. Lett.*, v. 19, p. p. 267, 1965.
- TUCKER, J. W. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 27, p. 659, 1994.
- UZUNOV, D. I. *Introduction to the Theory of Critical Phenomena: Mean field, fluctuations and renormalization*. [S.l.]: World Scientific, 1992.
- WILSON, K. G. *Phys. Rev. B*, v. 4, n. 9, p. 3174–3183, 1971.
- WILSON, K. G. *Phys. Rev. B*, v. 4, n. 9, p. 3184–3205, 1971.
- YELSUKOV, E. P.; VORONINA, E. V.; BARINOV, V. A. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 115, 1992.
- YEOMANS, J. M. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. [S.l.]: Oxford University Press, 1992.
- ZERNIKE, F. *Physica*, v. 7, p. 565–585, 1940.
- ZHAO, M.; SONG, L.; FAN, X. *The Boundary Theory of Phase Diagrams and Its Application: Rules for Phase Diagram Construction with Phase Regions and Their Boundaries*. [S.l.]: Science Press and Springer-Verlag, 2009.
- ZINN-JUSTIN, J. *Phase Transitions and Renormalization Group*. [S.l.]: Oxford University Press, Inc., 2007.