

MAGNETISMO EM SISTEMAS DE TAMANHO FINITO

Vanessa Souza Leite

April 8, 2006

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Wagner: pelos quase oito anos de orientação, pela paciência, atenção, dedicação e carinho. Por me ensinar que a nobreza de um grande mestre está em sua simplicidade, sobretudo diante de todo o seu conhecimento.

Em seguida, gostaria de agradecer à Professora Bartira: pelo incentivo, pelo carinho de mãe, por toda a ajuda e pela amizade, mesmo depois de eu ter invadido sua sala.

Meus Pais, minha irmã, meu cunhado também foram muito importantes durante todo o período de meu doutorado. A vocês, o meu muito obrigada por toda a paciência, incentivo, apoio e força nestes anos.

Gostaria de agradecer também ao Maurício Godoy, pela colaboração em dois dos trabalhos apresentados nesta Tese, por toda a ajuda principalmente no início do meu doutorado, pelos *papers* indicados, pela companhia nos encontros de Caxambú, nas escolas de São Carlos e em tantos outros encontros.

Muito obrigada também ao Maurício Girardi, pela ajuda em todos os meus problemas computacionais e pela boa vontade em solucioná-los.

Obrigada a todos os profissionais do Departamento de Física da UFSC que de alguma forma colaboraram em meu trabalho durante esses quatro anos no Bloco G da Física.

Gostaria de agradecer a todos os amigos e pessoas queridas que passaram por mim durante esse tempo, e que mesmo sem saber, me deram apoio, incentivo e me impulsionaram para a finalização deste trabalho.

Finalmente, meus agradecimentos ao CNPq, pelo financiamento de meus quatro anos de bolsa e pelo auxílio tese, através do qual pude participar de diversos encontros durante o meu doutorado.

Sumário

| | |
|---|-------------|
| Lista de Figuras | iii |
| Resumo | viii |
| Abstract | ix |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Partícula antiferromagnética | 9 |
| 2.1 Modelo | 12 |
| 2.2 Aproximação de campo médio | 14 |
| 2.3 Simulações de Monte Carlo | 16 |
| 2.4 Resultados e conclusões | 18 |
| 2.5 Perspectivas de trabalhos futuros | 25 |
| 3 Partícula ferrimagnética: spins mistos | 27 |
| 3.1 Modelo | 29 |
| 3.2 Aproximação de campo médio | 30 |
| 3.3 Simulações de Monte Carlo | 32 |
| 3.4 Resultados e conclusões | 35 |
| 3.5 Perspectivas de trabalhos futuros | 41 |
| 4 Partícula ferromagnética tridimensional | 43 |
| 4.1 Modelo | 44 |
| 4.2 Aproximação de campo médio | 46 |
| 4.2.1 Partícula isotrópica | 46 |
| 4.2.2 Eixo fácil paralelo ao campo | 47 |
| 4.2.3 Eixo fácil perpendicular ao campo | 48 |
| 4.3 Simulações de Monte Carlo | 49 |
| 4.4 Resultados e conclusões | 50 |
| 4.5 Perspectivas de trabalhos futuros | 56 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Diagrama de fases de partículas antiferromagnéticas | 57 |
| 5.1 | Modelo | 60 |
| 5.2 | Aproximação de campo médio | 61 |
| 5.3 | Simulações de Monte Carlo | 64 |
| 5.4 | Resultados e conclusões | 65 |
| 5.4.1 | Campo paralelo ao eixo fácil | 65 |
| 5.4.2 | Campo perpendicular ao eixo fácil | 71 |
| 5.5 | Perspectivas de trabalhos futuros | 75 |
| 6 | Conclusões | 76 |
| | Apêndices | 78 |
| A | Aproximação de campo médio via desigualdade de Bogoliubov | 79 |
| A.1 | Desigualdade de Bogoliubov | 79 |
| A.2 | Cálculo de G_{CM} | 80 |
| B | Uso e abuso da aproximação de campo médio | 87 |
| B.1 | Aproximação correta | 87 |
| B.2 | Abuso da aproximação de campo médio: I | 92 |
| B.3 | Abuso da aproximação de campo médio: II | 94 |
| C | Determinação de curvas de histerese | 96 |
| D | Sistema ferrimagnético de spins mistos | 104 |
| D.1 | Modelo | 104 |
| D.2 | Aproximação de campo médio | 105 |
| D.3 | Simulações de Monte Carlo | 106 |
| D.4 | Resultados e conclusões | 110 |
| E | Energia livre de uma partícula com spins contínuos | 116 |
| E.1 | Cálculo de G_{CM} no caso de uma partícula isotrópica | 117 |
| E.2 | Cálculo de G_{CM} quando o eixo fácil da partícula é paralelo ao campo . . . | 120 |
| E.3 | Cálculo de G_{CM} quando o eixo fácil da partícula é perpendicular ao campo | 124 |
| | Bibliografia | 129 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Representação esquemática de uma partícula de seis camadas, disposta em um substrato hexagonal | 12 |
| 2.2 | Magnetização por spin de uma partícula antiferromagnética a campo magnético nulo em função da temperatura | 19 |
| 2.3 | Curvas de histerese para uma partícula antiferromagnética, obtidas através da aproximação de campo médio | 20 |
| 2.4 | Curvas de histerese de uma partícula antiferromagnética, obtidas através de simulações de Monte Carlo | 21 |
| 2.5 | Curvas completas de histerese de uma partícula antiferromagnética, obtidas na aproximação de campo médio e através de simulações de Monte Carlo . | 22 |
| 2.6 | Curvas de histerese de camadas da partícula antiferromagnética, obtidas através da aproximação de campo médio e de simulações de Monte Carlo . | 23 |
| 2.7 | Curvas de histerese de uma partícula antiferromagnética considerando superfícies perfeitas e com ligações quebradas entre seus spins | 24 |
| 3.1 | Representação esquemática de uma partícula ferrimagnética de seis camadas, dispostas em um substrato hexagonal | 29 |
| 3.2 | Magnetização total de uma partícula ferrimagnética e total para cada sub-rede em função da temperatura | 34 |
| 3.3 | Temperatura crítica em função do número de camadas da partícula, n . . . | 35 |
| 3.4 | Valor mínimo de J_2 em função do campo cristalino, para o aparecimento de um ponto de compensação da partícula ferrimagnética | 37 |

| | | |
|-----|--|----|
| 3.5 | Valores mínimo e máximo de $-J_3$ em função do campo cristalino, para o aparecimento de um ponto de compensação da partícula ferrimagnética . . . | 38 |
| 3.6 | Dependências de T_{comp} e T_c com o campo cristalino | 39 |
| 3.7 | Dependências de T_{comp} e T_c com o valor da interação de troca entre os spins primeiros vizinhos do tipo σ | 40 |
| 3.8 | Dependências de T_{comp} e T_c com o valor da interação de troca entre os spins primeiros vizinhos do tipo S | 41 |
| 4.1 | Representação esquemática de uma partícula esférica de seis camadas, inscrita em uma rede cúbica simples | 45 |
| 4.2 | Magnetização média por spin e susceptibilidade de uma partícula ferromagnética isotrópica a campo nulo obtida na aproximação de campo médio | 51 |
| 4.3 | Temperatura crítica de uma partícula isotrópica em função de seu número de camadas, n , obtida na aproximação de campo médio | 52 |
| 4.4 | Temperatura crítica de uma partícula com eixo de fácil magnetização paralelo ao campo em função de seu número de camadas, n , e do valor da constante de anisotropia, obtida na aproximação de campo médio | 52 |
| 4.5 | Magnetização média por spin e susceptibilidade de uma partícula ferromagnética isotrópica a campo nulo obtidas nas simulações de Monte Carlo | 53 |
| 4.6 | Temperatura crítica de uma partícula isotrópica em função de seu número de camadas, n , obtida nas simulações de Monte Carlo | 54 |
| 4.7 | Temperatura crítica de uma partícula com eixo de fácil magnetização paralelo ao campo em função de seu número de camadas, n , e do valor da constante de anisotropia, obtida nas simulações de Monte Carlo | 55 |
| 5.1 | Representação esquemática do diagrama de fases de um sistema antiferromagnético uniaxial com campo magnético externo aplicado (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo fácil do sistema | 58 |

| | | |
|-----|--|----|
| 5.2 | Magnetização média por spin e magnetização <i>staggered</i> de uma partícula antiferromagnética num campo $H = 1,0J$ aplicado paralelamente ao seu eixo fácil | 66 |
| 5.3 | Magnetização média por spin e magnetização <i>staggered</i> de uma partícula antiferromagnética num campo $H = 8,0J$ aplicado paralelamente ao seu eixo fácil | 67 |
| 5.4 | Diagrama de fases no plano temperatura <i>versus</i> campo magnético de uma partícula antiferromagnética com seis camadas submetida a um campo paralelo ao seu eixo fácil | 68 |
| 5.5 | Magnetização média por spin e magnetização <i>staggered</i> de uma partícula antiferromagnética na temperatura $T = 0,40J/k_B$ em função do campo aplicado paralelamente ao seu eixo fácil | 69 |
| 5.6 | Diagrama de fases no plano temperatura <i>versus</i> campo magnético de uma partícula antiferromagnética de diferentes tamanhos submetida a um campo magnético paralelo ao seu eixo fácil | 70 |
| 5.7 | Magnetização média por spin e magnetização <i>staggered</i> de uma partícula antiferromagnética num campo $H = 5.0J$ aplicado perpendicularmente ao seu eixo fácil | 72 |
| 5.8 | Diagramas de fases no plano temperatura <i>versus</i> campo de uma partícula antiferromagnética de seis camadas num campo magnético perpendicular ao seu eixo fácil | 73 |
| 5.9 | Diagrama de fases no plano temperatura <i>versus</i> campo de partículas antiferromagnéticas de diferentes tamanhos num campo magnético perpendicular ao seu eixo fácil | 74 |
| C.1 | Curvas de histerese obtidas para um sistema infinito com spins de Ising e $q = 6$, na aproximação de campo médio | 98 |
| C.2 | Solução da equação C.6 para um sistema infinito com spins de Ising e $q = 6$ | 99 |

| | | |
|-----|---|-----|
| C.3 | Energia livre por spin para um sistema infinito com spins de Ising e $q = 6$, em função de sua magnetização para $T = 1,0J/k_B$ | 100 |
| C.4 | Energia livre por spin para um sistema infinito com spins de Ising e $q = 6$, em função de sua magnetização para $T = 5,0J/k_B$ | 101 |
| D.1 | Representação esquemática de um sistema infinito ferrimagnético de spins mistos | 105 |
| D.2 | Magnetização total e de cada sub-rede de spins do sistema ferrimagnético em função da temperatura | 108 |
| D.3 | Cumulantes de quarta ordem do sistema infinito ferrimagnético, obtidos para as redes $L = 8$, $L = 16$, $L = 32$ e $L = 64$. Susceptibilidade e calor específico em função da temperatura para a rede $L = 64$ | 109 |
| D.4 | Temperatura de compensação em função do tamanho linear da rede hexagonal | 110 |
| D.5 | Valor mínimo de J_2 em função do campo cristalino, para o aparecimento de um ponto de compensação | 111 |
| D.6 | Valores mínimos e máximos de $-J_3$ em função do campo cristalino, para o aparecimento de um ponto de compensação | 112 |
| D.7 | Dependência de T_{comp} e T_c com o campo cristalino | 113 |
| D.8 | Dependência de T_{comp} e T_c com o valor da interação de troca entre os spins primeiros vizinhos do tipo σ | 114 |
| D.9 | Dependência de T_{comp} e T_c com o valor da interação de troca entre spins primeiros vizinhos do tipo S | 115 |

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades magnéticas de sistemas finitos, em particular, de pequenas partículas formadas por um reduzido número de momentos magnéticos. Consideramos modelos simplificados onde os spins podem ser representados por variáveis de Ising ou contínuas. No caso em que as variáveis de spin são discretas, os modelos foram estudados em redes bidimensionais com simetria hexagonal. Para uma partícula cujos spins se acoplam antiferromagneticamente em seu núcleo, mostramos que as curvas de histerese e as suas correspondentes assimetrias devem ser atribuídas a uma desordem magnética do tipo vidro de spin na superfície da partícula. Mostramos ainda que para uma partícula ferrimagnética, formada por camadas alternadas de spins de Ising $\sigma = 1/2$ e $S = 1$ numa rede hexagonal, o ponto de compensação ocorre somente se o acoplamento entre os spins σ for ferromagnético. No caso de spins contínuos, estudamos modelos de Heisenberg clássicos em três dimensões, tanto ferro- quanto antiferromagnéticos, em função da temperatura, da anisotropia uniaxial e do campo magnético. Particularmente, no caso de interações antiferromagnéticas, determinamos o diagrama de fases do sistema no plano campo magnético *versus* temperatura, nos casos em que o campo é paralelo ou perpendicular ao eixo de fácil magnetização da partícula. Os campos de transição e suas dependências na temperatura foram determinados em função do diâmetro da partícula considerada. Em todos os estudos realizados neste trabalho utilizamos sistematicamente simulações de Monte Carlo e aproximações de campo médio.

Abstract

In this work we study the magnetic properties of finite systems, in particular, small particles formed by a reduced number of magnetic moments. We consider simple models where the spins can be represented by Ising or continuous variables. When we use discrete variables, the models were studied in two-dimensional lattices with hexagonal symmetry. For a particle whose spins have an antiferromagnetic coupling in its core, we show that the hysteresis curves and their shifts are due to the spin-glass magnetic disorder at the surface of the particle. We also show that for a ferrimagnetic particle, which is formed by alternate layers of Ising spins $\sigma = 1/2$ and $S = 1$ in a hexagonal array, the compensation point occurs only for a ferromagnetic coupling between the σ spins. For continuous spins systems, ferromagnetic as well as antiferromagnetic, classical Heisenberg models were considered in three dimensions, as a function of temperature, uniaxial anisotropy and magnetic field. Particularly, in the case of antiferromagnetic interactions, we determine the phase diagram of the system in the magnetic field *versus* temperature plane, for the cases where the magnetic field is parallel or perpendicular to the easy magnetization axis of the particle. The transition fields and their dependences on temperature were found as a function of the particle diameter. In all the studies, we systematically employ Monte Carlo simulations and mean-field approximations.

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos importantes avanços têm sido alcançados na direção do desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia em todo o mundo. Tanto a nanociência quanto a nanotecnologia têm como objetivos criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos, baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas, e na capacidade da ciência de explicar e prever as diferentes propriedades observadas em dimensões tão pequenas. As possíveis aplicações dos resultados das pesquisas em sistemas cada vez menores são inúmeras: aumento da capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores, criação de novos mecanismos mais seguros e menos prejudiciais na transferência de medicamentos aos pacientes, criação de materiais mais leves e mais resistentes do que metais e plásticos, que poderiam ser usados na construção de prédios, automóveis, aviões; e muitas outras inovações em desenvolvimento ou que ainda não foram nem sequer imaginadas.

A possibilidade de se fabricar estruturas magnéticas artificiais na escala nanométrica tem levado ao surgimento de novas áreas de pesquisa básica em magnetismo, estimuladas pela descoberta de novos fenômenos. Os chamados nanomagnetos, devido ao fato de possuírem tamanhos extremamente pequenos, possuem propriedades magnéticas muito diferentes daquelas observadas em uma amostra macroscópica do mesmo elemento. A maioria dessas propriedades é devida aos efeitos de superfície, e como esses sistemas nanoestruturados podem ter até 50% de seus átomos na superfície, novas propriedades

magnéticas podem ser obtidas e estudadas com o objetivo de serem aplicadas no desenvolvimento de novas tecnologias. O desenvolvimento e estudo de materiais nanoestruturados ocorreu principalmente após a descoberta do fenômeno conhecido por magnetoresistência gigante [1, 2], inicialmente em multicamadas magnéticas [3], e posteriormente em sistemas granulares. Apesar do grande impulso no estudo desses sistemas nanoscópicos ter se originado principalmente devido às enormes perspectivas de seu uso em sistemas computacionais, há uma infinidade de outras possíveis aplicações, tais como: produção de ímãs ainda mais poderosos, de materiais magnéticos doces com perdas energéticas menores, na produção de micro-sensores, no diagnóstico médico, na indústria de medicamentos, pigmentos e cerâmicas [4, 5].

Do ponto de vista acadêmico, os sistemas magneticamente estruturados apresentam uma grande variedade de propriedades físicas interessantes e formam um conjunto único para se estudar diversos problemas em física da matéria condensada, como superparamagnetismo [6, 7, 8, 9], cinética de nucleação e crescimento de grãos [10, 11], frustração e competição, que são comportamentos típicos dos vidros de spin [12, 13], etc. Devido à sua complexidade, a resposta de uma nanoestrutura às excitações externas é extremamente difícil de se modelar e prever. Por isso, apesar desses sistemas nanocristalinos estarem sendo intensamente estudados nos últimos anos, eles apresentam diversas características que permanecem incompreendidas.

Existem diversos métodos de produção de partículas sólidas ultrafinas. Como exemplo, pode-se citar as técnicas de deposição de vapor, *sputtering*, *melt-spinning*, eletrodeposição e moagem mecânica [4, 5]. A essas técnicas específicas são acrescidas diferentes formas de tratamento térmico [14, 15] na formação da nanoestrutura final. Como resultado, obtém-se sistemas com uma grande variedade de propriedades físicas interessantes, que além das já citadas anteriormente, pode-se incluir ainda, a magnetoresistência túnel [16] e o efeito Hall gigante [17].

Os sistemas magnéticos nanoscópicos de várias partículas são muito mais complicados de se tratar do que um sistema formado por uma única partícula isolada, pois

deve-se considerar a contribuição de partículas com diferentes tamanhos e formas, além das próprias interações entre elas. Quando essas partículas estão suficientemente próximas, o campo gerado por uma delas será sentido pelas outras através de uma interação dipolar e, portanto, as interações entre todas as partículas devem ser consideradas para se descrever de modo correto as propriedades observadas.

Na tentativa de se elucidar as propriedades dinâmicas desses sistemas de nanopartículas magnéticas, diferentes modelos teóricos têm sido propostos [18, 19, 20]. Em alguns deles, as interações entre as partículas são consideradas através de uma simples variação nas barreiras de energia vistas pelas partículas isoladas, de modo a excluir o comportamento magnético coletivo do sistema [19], enquanto que em outros, a consideração do comportamento coletivo torna-se a principal característica do modelo [20]. Tais modelos são empregados de acordo com as características de cada sistema observado (tamanho, forma, concentração de partículas magnéticas) e do efeito que se deseja estudar. Por outro lado, o estudo do comportamento de uma única partícula, formada internamente por vários momentos magnéticos que interagem entre si através de um acoplamento de troca entre primeiros vizinhos, já se apresenta como um problema bastante interessante. Para esse tipo de sistema, podemos citar o interesse pelo estudo dos métodos de reversão da magnetização da partícula na presença de campos magnéticos: para pequenas anisotropias sabe-se que a reversão se dá de forma coerente, enquanto que para valores suficientemente grandes da anisotropia cristalina, o mecanismo de reversão se dá através do processo de nucleação.

Os primeiros estudos teóricos nessa área se concentraram principalmente no desenvolvimento de equações para o contínuo, onde o cálculo das estruturas magnéticas e de sua reversão sob o efeito da temperatura e do campo magnético é realizado supondo-se que as contribuições de troca, de anisotropia cristalina e dipolares variam continuamente [21]. Mais recentemente, métodos baseados em computação de larga escala têm sido utilizados para investigar os efeitos de temperatura finita nos fenômenos de nucleação e crescimento de estruturas magnéticas [22, 23].

Como problemas específicos de nosso interesse, encontram-se os sistemas nanoscópicos heterogêneos, ou seja, partículas que possuem interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas competindo entre si, os sistemas de spins mistos, o estudo da dependência da magnetização de partículas ferromagnéticas com o ângulo entre o campo magnético externo e o eixo de fácil magnetização da partícula, e, finalmente, a investigação dos estados de equilíbrio de uma partícula antiferromagnética submetida a campos magnéticos elevados.

Os modelos de nanopartículas heterogêneas oferecem uma visão um pouco mais realista de uma nanopartícula [24, 25, 26, 27, 28, 29]. Em geral, a desordem magnética e estrutural existente nas bordas desses sistemas leva a uma competição entre as diferentes interações nas proximidades da superfície da nanopartícula, o que acaba se refletindo nas propriedades magnéticas das camadas mais internas da mesma. No caso de nanopartículas antiferromagnéticas, tal desordem acaba por gerar estados onde a nanopartícula comporta-se como um ferromagneto fraco [30, 31, 32].

No caso de sistemas mistos, o principal objetivo é a consideração de materiais ferrimagnéticos, e a investigação da possível existência de uma temperatura de compensação abaixo de sua temperatura crítica, onde as magnetizações de suas várias sub-redes cancelam-se. A existência de um ponto de compensação torna esse tipo de material potencialmente interessante para diversas aplicações tecnológicas, especialmente aquelas que empregam métodos de gravação termomagnética [33, 34, 35, 36]. Alguns modelos teóricos simples já foram empregados na investigação da temperatura de compensação de sistemas infinitos de spins mistos. No caso de redes quadradas, muitas técnicas de análise foram e continuam sendo empregadas no estudo desses sistemas, tais como: expansões em séries de altas temperaturas [37], grupo de renormalização [38, 39], teorias efetivas de campo médio [40, 41] e simulações de Monte Carlo [42, 43].

Sabe-se que partículas suficientemente pequenas comportam-se como um domínio único, de forma que todos os seus momentos magnéticos giram coerentemente na direção de um campo magnético externo [44]. Por outro lado, quando o tamanho da partícula

crece, a configuração de um único domínio deixa de ser energeticamente favorável. Nesse caso, quando os momentos magnéticos da partícula giram na direção de um campo magnético externo, ela assume uma configuração de múltiplos domínios. Quando a partícula pode ser descrita por um único domínio, ela apresenta curvas de magnetização bastante diferentes dependendo do ângulo entre o campo e o seu eixo fácil. No caso de partículas ferromagnéticas não tão pequenas para serem consideradas como um domínio único, deve-se levar em conta que seus momentos magnéticos, apesar de interagirem entre si, não são necessariamente coerentes. Desta forma, a partícula como um todo pode apresentar um comportamento bastante diferente daquele verificado no caso de um único domínio. A determinação da magnetização de partículas que não são consideradas monodomínios se revela interessante, pois os resultados obtidos nos casos em que o campo magnético é paralelo ou perpendicular ao eixo fácil diferem daqueles conhecidos para partículas com um único domínio [44].

No caso de partículas antiferromagnéticas uniaxiais, é de interesse se estudar os diferentes estados de equilíbrio que este tipo de sistema apresenta quando submetido a campos magnéticos intensos. A investigação de antiferromagnetos uniaxiais no limite termodinâmico mostra a existência de um rico diagrama de fases, principalmente quando o campo magnético externo e o eixo fácil da partícula são paralelos. Esse diagrama de fases apresenta linhas de transição de primeira e segunda ordem, onde a dependência do campo com a temperatura é bem conhecida [45, 46, 47, 48, 49]. O objetivo de se estudar esse tipo de sistema é o de se investigar os efeitos de tamanho finito e de superfície sobre seus estados de equilíbrio, bem como a dependência das linhas críticas nos parâmetros do hamiltoniano do sistema.

Nos capítulos seguintes, apresentamos alguns modelos simplificados utilizados no estudo das propriedades magnéticas de uma pequena partícula magnética isolada. Em todos os modelos supõem-se que os momentos magnéticos são localizados e distribuídos discretamente numa rede. No dois primeiros modelos, considera-se uma partícula bidimensional, formada por um spin central envolvido por anéis concêntricos de spins. A

rede utilizada como base para o arranjo dos spins apresenta simetria hexagonal [50]. No Capítulo 2, considera-se uma partícula antiferromagnética [51, 52], formada por um núcleo de spins antiferromagneticamente acoplados e uma superfície com estrutura do tipo vidro de spin [53]. Além da interação de troca existente entre os spins primeiros vizinhos do sistema, considera-se também o efeito da aplicação de um campo magnético externo. O modelo, que pode ser utilizado como uma simplificação para uma nanopartícula antiferromagnética, foi estudado através da aproximação de campo médio e de simulações de Monte Carlo [54]. Essas técnicas de análise nos possibilitaram estudar o comportamento do modelo em função da temperatura e do campo magnético externo. Como será visto, apesar de bastante simplificado, o modelo considerado reproduz alguns dos resultados experimentais observados em nanopartículas reais [30, 31].

No Capítulo 3 tratamos uma pequena partícula ferrimagnética mista com spins do tipo Ising $\sigma = 1/2$ e $S = 1$ [55]. O arranjo de spins nesse sistema é tomado de forma que cada camada da partícula seja formada por um único tipo de spin, e possua camadas vizinhas com spins do outro tipo. Por exemplo, se o spin central for um spin $\sigma = 1/2$, a primeira camada deve ser constituída somente por spins $S = 1$, a segunda camada somente por spins $\sigma = 1/2$, e assim sucessivamente, até um limite máximo de camadas consideradas. Além da interação de troca entre os spins primeiros vizinhos da partícula (que neste modelo pode ser do tipo $\sigma - S$, $\sigma - \sigma$ e $S - S$), também leva-se em conta o efeito do campo cristalino sobre os spins do tipo S . Novamente, emprega-se a aproximação de campo médio e simulações de Monte Carlo para investigar as propriedades magnéticas do modelo. Em particular, é dada ênfase na determinação da temperatura de compensação do sistema, considerando as contribuições de cada termo do hamiltoniano do modelo. O mesmo tipo de análise relativamente ao ponto de compensação em sistemas macroscópicos já havia sido realizado para sistemas em redes do tipo *honeycomb* e quadrada [40, 41, 42, 43] com duas sub-redes interpenetrantes. Nesses sistemas, as interações de troca entre spins primeiros vizinhos são todas do tipo $\sigma - S$. No modelo apresentado nesta Tese, assim como no caso de um sistema macroscópico formado por camadas de dois tipos diferentes

de spins [56, 57], considera-se, além do acoplamento $\sigma - S$, interações de troca do tipo $\sigma - \sigma$ e $S - S$ entre primeiros vizinhos. Como veremos a seguir, os resultados obtidos considerando-se uma pequena partícula são qualitativamente similares aos obtidos no caso de um sistema infinito (resultado apresentado no Apêndice D).

No Capítulo 4 desta Tese, consideramos uma partícula tridimensional, formada por um spin central envolvido por esferas concêntricas de spins. As esferas são circunscritas em uma rede cúbica e os spins localizados em cada sítio da rede podem girar em qualquer direção de um sistema de referência cartesiano. O modelo é descrito por um hamiltoniano de Heisenberg clássico, com interações ferromagnéticas entre os spins primeiros vizinhos, uma interação com o campo magnético externo e um termo de anisotropia uniaxial de íon único [58]. Com a utilização da aproximação de campo médio e através de simulações de Monte Carlo obtivemos a dependência da magnetização do sistema em função da temperatura nos casos de campo paralelo ou perpendicular ao eixo fácil.

No último capítulo desta Tese, consideramos uma pequena partícula antiferromagnética com spins interagindo entre si através de um acoplamento de troca entre primeiros vizinhos, dado pelo hamiltoniano de Heisenberg clássico. Além dessa interação de troca, também leva-se em conta o efeito do campo cristalino, através da contribuição de uma anisotropia uniaxial de íon único, bem como o acoplamento com um campo magnético externo. Consideramos os casos em que o campo magnético externo é paralelo e perpendicular ao eixo fácil da partícula. Através da aproximação de campo médio e de simulações de Monte Carlo obtivemos os estados de equilíbrio do sistema, determinando o seu diagrama de fases no plano campo magnético *versus* temperatura.

Para o estudo de todos os modelos descritos acima, utilizamos como uma das ferramentas de análise a aproximação de campo médio. É importante salientar que nesses sistemas a utilização da aproximação de campo médio requer um pouco mais de trabalho do que no caso dos sistemas infinitos. No caso de um sistema finito, devido à quebra de simetria translacional, não se pode considerar que o campo efetivo sobre cada momento

seja o mesmo, independentemente de sua posição. Na verdade, deve-se considerar que o campo efetivo é dependente da posição do spin na partícula e, desta forma, deve-se levar em conta um número bastante grande de equações acopladas. Para uma melhor discussão do uso correto da aproximação de campo médio nos tipos de sistemas considerados nesta Tese, apresentamos nos Apêndices A e B uma descrição simplificada da aproximação considerada para os modelos que empregam variáveis de Ising, bem como no Apêndice E, para o caso de sistemas com hamiltonianos de spins contínuos.

A outra ferramenta utilizada no estudo dos modelos descritos acima são as simulações de Monte Carlo. A idéia do método de Monte Carlo consiste em se escolher adequadamente uma seqüência de configurações que obedecem a uma cadeia de Markov. A partir do hamiltoniano de cada modelo estudado, utilizamos geradores de números aleatórios para simular a contribuição estatística dos diferentes estados do modelo, a fim de que as configurações geradas evoluam para a distribuição de equilíbrio correta. Algumas configurações iniciais são geradas longe do equilíbrio, mas à medida que o tempo passa o algoritmo utilizado leva a muitas configurações típicas de equilíbrio do sistema que podem, então, ser empregadas no cálculo das grandezas termodinâmicas de interesse [59, 60]. O método de Monte Carlo é por definição um método de estudo dos estados de equilíbrio, entretanto, é bastante comum o seu emprego para a análise de estados estacionários, como em transições de fases fora do equilíbrio [61]. Nesta Tese, além do uso das simulações de Monte Carlo para a obtenção dos estados de equilíbrio dos sistemas considerados, bem como para calcular suas propriedades termodinâmicas, este método também é empregado para descrever as curvas de histerese e os estados metaestáveis alcançados pelo sistema. Neste sentido, apresentamos no Apêndice C uma breve discussão sobre a determinação de uma curva de histerese e uma descrição sobre como simulações são utilizadas nos casos de não equilíbrio termodinâmico.

Apesar de no final de cada capítulo apresentarmos as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros, no Capítulo 6 apresentamos as conclusões gerais sobre os estudos realizados nesta Tese.

Capítulo 2

Partícula antiferromagnética

O estudo de pequenas partículas antiferromagnéticas tem recebido muita atenção nos últimos anos, principalmente devido ao fato de apresentarem algumas características magnéticas de origem ainda não suficientemente esclarecidas (a presença de uma pequena magnetização permanente) ou não esperadas (como por exemplo, o potencial que essas partículas apresentam de reversão de sua magnetização por tunelamento quântico [62, 63]). Essas partículas possuem uma grande razão entre sua superfície e seu volume e, portanto, parece ser razoável correlacionar algumas dessas propriedades magnéticas como consequência dos efeitos de sua superfície. Por outro lado, no caso de uma pequena partícula antiferromagnética, o número de spins em cada sub-rede pode não estar compensado em baixas temperaturas, e esta característica por si só pode ser o fator responsável pela emergência de uma fase ferromagnética fraca, por exemplo.

Alguns resultados experimentais obtidos através do espalhamento de nêutrons polarizados [64], Mössbauer [65] e medidas de magnetização [24] em nanopartículas ferromagnéticas e antiferromagnéticas corroboram a idéia de que essas pequenas partículas sejam formadas por um núcleo de spins antiferromagneticamente acoplados, envolto por uma camada magneticamente desordenada. Os efeitos de tamanho finito são inerentes a essas partículas, e o número de coordenação reduzido dos spins da superfície seria o responsável pela desordem magnética da superfície que, por sua vez, determinaria o comportamento magnético das camadas mais internas de spins da nanopartícula. Além disso,

a existência de uma camada magneticamente desordenada nessas nanopartículas, torna impossível a tradicional análise do antiferromagnetismo baseada na divisão do sistema em duas ou mais sub-redes interpenetrantes, devido à baixa simetria translacional.

A desordem magnética dos spins na superfície de uma pequena partícula antiferromagnética ou ferrimagnética pode ser esperada por muitas razões. O ordenamento magnético de um material macroscópico ferrimagnético ou antiferromagnético envolve o acoplamento de spins com constantes de troca negativas, e o sistema pode ser descrito por duas ou mais sub-redes com momentos em diferentes direções ou sentidos. No caso de antiferromagnetos típicos, a formação dessas sub-redes é espontânea, enquanto que nos ferrimagnetos, ela depende da composição atômica do material. No caso de uma pequena partícula antiferromagnética, a redução do campo efetivo experimentado pelos spins de sua superfície (devido ao seu reduzido número de coordenação) é suficiente para provocar uma desordem magnética nesses spins. Por outro lado, no caso de uma pequena partícula ferrimagnética, quando alguns íons de oxigênio estão ausentes em sua superfície, ou ligam-se a moléculas orgânicas, a interação de troca, usualmente mediada por um íon de oxigênio, é enfraquecida, sendo isto suficiente para induzir a desordem magnética na superfície [24, 25, 30, 31].

O efeito dos spins que se encontram na superfície sobre o comportamento magnético da partícula (ferromagnética, antiferromagnética ou ferrimagnética) tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores. Por exemplo, citamos o trabalho de Trohidou e Blackman [66], que consideram uma pequena partícula antiferromagnética esférica com spins de Ising. Nesse trabalho, os autores investigaram o efeito da superfície e do número de spins não compensados no comportamento antiferromagnético da partícula. As interações de troca foram consideradas iguais em toda a partícula e o parâmetro de ordem era a diferença entre a magnetização das sub-redes acopladas entre si antiferromagneticamente. Alguns anos mais tarde, Trohidou e colaboradores examinaram um modelo um pouco mais realístico com a utilização de spins de Heisenberg [67, 68, 69]. Nesses trabalhos, eles consideraram uma partícula completamente antiferromagnética, onde o núcleo

apresentava uma anisotropia uniaxial e a superfície apresenta anisotropia tanto uniaxial quanto radial. Com esse modelo, os autores investigaram o efeito da anisotropia sobre os spins da superfície na magnetização e coercividade da partícula e no mecanismo de reversão de sua magnetização. Na mesma linha, Dimitrov e Wysin [70, 71] usaram as equações de Landau-Lifshitz para investigar o efeito da anisotropia na superfície de uma partícula ferromagnética esférica. Em um desses trabalhos [70] todos os eixos de fácil magnetização apontam em direções aleatórias na partícula; no outro [71], apenas os spins próximos à superfície apresentam anisotropia radial.

Outros trabalhos mais recentes têm sido publicados com o objetivo de esclarecer o papel dos spins da superfície de uma pequena partícula em suas curvas de magnetização e histerese. Por exemplo, no caso de uma partícula ferromagnética, as simulações realizadas por Dimian e Kachkachi [72, 73] e Labaye e colaboradores [74] ajudam a esclarecer a reversão não uniforme da magnetização da partícula. Dimian e Kachkachi estimaram a contribuição de uma anisotropia radial na superfície de uma partícula enquanto seu núcleo experimentava uma anisotropia uniaxial. Por outro lado, Labaye e colaboradores estudaram o efeito da anisotropia radial da superfície da partícula em função do tamanho da partícula. No caso de uma partícula ferrimagnética, lembramos ainda os estudos realizados por Iglesias e Labarta [75, 76], onde foi investigada a dependência do mecanismo de reversão da magnetização da partícula com a anisotropia de superfície e a forma da partícula.

Considerando as investigações descritas acima, estudamos neste Capítulo um modelo bidimensional simplificado para o estudo de algumas das propriedades magnéticas apresentadas por uma pequena partícula antiferromagnética. Assumimos que a partícula é formada por spins do tipo Ising, antiferromagneticamente acoplados em seu núcleo, e magneticamente desordenados em sua superfície. O desordenamento da camada superficial da partícula é representado por uma distribuição de acoplamentos entre spins primeiros vizinhos do tipo vidro de spin [53]. Para estudar o comportamento magnético apresentado por este modelo, utilizamos a aproximação de campo médio e simulações

de Monte Carlo. No restante deste Capítulo, apresentamos o modelo e os cálculos na aproximação de campo médio (detalhes são mostrados no primeiro apêndice desta Tese), a descrição das simulações de Monte Carlo e, finalmente, os resultados obtidos, em que apresentamos o comportamento magnético do sistema em função da temperatura e do campo magnético externo aplicado.

2.1 Modelo

O modelo considerado para a partícula consiste de um arranjo bidimensional de spins, em que esses encontram-se dispostos em anéis hexagonais concêntricos. Na figura 2.1 vemos um exemplo de um sistema de seis camadas.

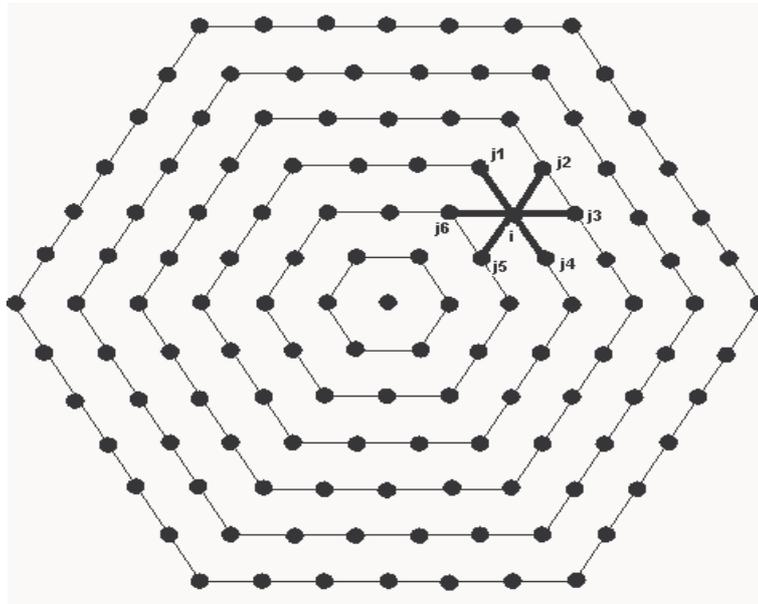


Figura 2.1: *Representação esquemática de uma partícula de seis camadas, disposta em um substrato hexagonal. Os círculos indicam os spins da partícula.*

Na ausência de desordem magnética na superfície, este tipo de partícula apresenta simetria hexagonal, de forma que a partícula pode ser dividida em sub-redes formadas por grupos de spins que possuem posições equivalentes. Entretanto, com a quebra de simetria imposta pela superfície desordenada, os spins de um dado grupo da partícula deixam

de ser equivalentes entre si, de forma que a cada spin, pode ser associada uma sub-rede diferente.

Supomos que o sistema apresenta uma forte anisotropia uniaxial, de forma que seus spins podem apontar apenas numa única direção. Os momentos magnéticos são descritos por spins de Ising, onde cada variável de spin assume os valores $\sigma_i = \pm 1$. Na investigação das propriedades do modelo estudado são consideradas partículas de diferentes números de camadas, entretanto, nas análises apresentadas consideramos particularmente uma partícula com seis camadas de spins. Essa partícula possui uma razão aproximadamente igual a 0,30 entre o número de spins na sua superfície e no seu volume, tornando-se razoável esperar-se que os spins encontrados na superfície da mesma, contribuam substancialmente para as suas propriedades magnéticas.

O hamiltoniano do modelo para a partícula antiferromagnética é representado por

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i, \quad (2.1)$$

onde H é o campo magnético externo, e J_{ij} é a interação de troca existente entre spins primeiros vizinhos. Por exemplo, na figura 2.1 exemplificamos um spin no sítio i e seus seis primeiros vizinhos ($j1, \dots, j6$). J_{ij} assume o valor $J_{ij} = J$, com $J < 0$, quando σ_i e σ_j são spins que pertencem ao núcleo do sistema. O núcleo inclui o spin central da partícula e todos os demais até a sua quinta camada mais interna. Por outro lado, os spins da superfície da partícula (neste modelo, a superfície compreende todos os spins pertencentes à sexta camada) apresentam uma desordem magnética típica de um vidro de spin de Ising. Portanto, para as interações na superfície, e entre esta e o núcleo, a constante de troca, J_{ij} , deve satisfazer

$$\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} = 0, \quad (2.2)$$

onde a soma é realizada sobre todos os pares de spins primeiros vizinhos da partícula,

com pelo menos um spin na superfície. Desta forma, para os acoplamentos entre os spins da superfície e destes com o núcleo, assumimos a seguinte distribuição de probabilidade:

$$p_{sf}(J_{ij}) = \frac{1}{2}[\delta(J_{ij} + J) + \delta(J_{ij} - J)], \quad (2.3)$$

onde $\delta(x)$ é a distribuição delta de Dirac.

A seguir apresentamos os cálculos da aproximação de campo médio e das simulações de Monte Carlo.

2.2 Aproximação de campo médio

O estudo das propriedades magnéticas da partícula antiferromagnética, na aproximação de campo médio, é realizado após a obtenção das equações aproximadas para as magnetizações médias de cada spin σ_i do sistema:

$$m_i = \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (2.4)$$

onde o somatório \sum_{σ_i} é realizado sobre todas as configurações de spins do sistema e Z é a sua função partição.

Para se obter essas magnetizações, utilizamos a desigualdade de Bogoliubov, mostrada detalhadamente no Apêndice A desta tese. Utilizando o hamiltoniano tentativa

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i n_i \sigma_i, \quad (2.5)$$

obtém-se a energia livre do sistema como

$$G_{CM}(T, H, N) = \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{J_{ij}}{2} m_i m_j - k_B T \sum_i \ln \left\{ 2 \cosh[\beta(H + \sum_j J_{ij} m_j)] \right\}. \quad (2.6)$$

$G_{CM}(T, H, N)$ é a energia livre do sistema na aproximação de campo médio, que pode ser escrita como

$$G_{CM}(T, H, N) = \sum_i g_i(T, H, N). \quad (2.7)$$

A magnetização média total do sistema, M , pode ser obtida através da equação da termodinâmica,

$$M(T, H, N) = -\frac{\partial G_{CM}(T, H, N)}{\partial H}. \quad (2.8)$$

Assim, a magnetização média de cada spin da partícula pode ser escrita como

$$m_i = -\frac{\partial g_i(T, H, N)}{\partial H}, \quad (2.9)$$

obtendo-se

$$m_i = \tanh\left[\beta\left(H + \sum_j J_{ij}m_j\right)\right]. \quad (2.10)$$

A equação 2.10 é válida para todos os spins da partícula. Para o cálculo da magnetização dos spins que encontram-se no núcleo, m_i^n , considera-se o acoplamento antiferromagnético, de forma que a constante J_{ij} assume um único valor $J_{ij} = J < 0$. Por outro lado, para as interações de troca na superfície, e entre esta e o núcleo, utiliza-se a distribuição de probabilidades definida na equação 2.3. A magnetização desses spins, m_i^{sf} , é obtida então, calculando-se a média configuracional,

$$m_i^{sf} = \int m_i p_{sf}(J_{ij}) dJ_{ij}. \quad (2.11)$$

As equações 2.10 e 2.11 fornecem um sistema de equações acopladas para as magnetizações locais da partícula na aproximação de campo médio. Para a solução desse sistema de equações utiliza-se as sub-rotinas numéricas de convergência global já conhecidas (ver Cap. 10 do *Numerical Recipes* [77]).

É interessante perceber como algumas aproximações, ditas de campo médio, podem levar a expressões incorretas para a energia livre, embora possam resultar em expressões corretas para a magnetização do sistema. Na tentativa de melhor esclarecer

esse ponto, no Apêndice B apresentamos algumas versões dessa aproximação aplicadas para o modelo de Ising. Mostramos que a utilização da desigualdade de Bogoliubov leva à expressão correta para a energia livre do sistema na aproximação de campo médio partindo-se de um hamiltoniano tentativa de partículas não interagentes.

Finalmente, resolvendo-se o sistema de equações em função da temperatura e do campo magnético externo, podemos determinar a magnetização média por spin da partícula:

$$m = \frac{1}{N} \sum_i m_i, \quad (2.12)$$

e algumas das propriedades magnéticas da partícula antiferromagnética na aproximação de campo médio.

2.3 Simulações de Monte Carlo

O modelo de uma partícula antiferromagnética descrito nas seções anteriores foi simulado através do método de Monte Carlo utilizando-se a amostragem por importância. Em cada passo de Monte Carlo (*pMC*) foram realizadas N tentativas aleatórias para a inversão de um spin do sistema. No caso da partícula de seis camadas aqui considerada, temos $N = 127$ spins distribuídos nos seis anéis hexagonais mostrados na figura 2.1.

Utilizando-se a amostragem por importância, as configurações dos spins do sistema são geradas escolhendo-se aleatoriamente em cada unidade de tempo um spin, e invertendo-o de acordo com a prescrição de Metropolis [54, 78]. Com esse procedimento, para a obtenção dos valores médios de interesse para cada par de valores de temperatura e de campo magnético externo, utilizamos em geral 10.000 *pMC*, onde os 2.000 primeiros são desprezados devido ao processo de termalização do sistema. Além das médias para cada partícula, utilizamos ainda cerca de 250 diferentes amostras de partículas (com diferentes distribuições das constantes de interação de troca entre os spins da superfície) no cálculo final das propriedades magnéticas.

No algoritmo da simulação calcula-se a magnetização média por momento magnético da partícula em função da temperatura e do campo magnético externo. Essa média é realizada primeiro entre os spins que compõem a partícula da seguinte forma:

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i, \quad (2.13)$$

e em seguida, entre os vários passos de Monte de Carlo considerados, de forma a se obter $\langle m \rangle$. Finalmente, é realizada a média dos valores encontrados para $\langle m \rangle$ entre as diferentes amostras de partículas utilizadas.

Além da magnetização média da partícula, sua energia média e o desvio da magnetização e da energia também são calculados. A energia média da partícula é calculada a partir da média do hamiltoniano do sistema (eq. (2.1)):

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle. \quad (2.14)$$

E, como no caso da magnetização, em seguida considera-se a média entre os vários passos de Monte de Carlo considerados, obtendo-se $\langle E \rangle$, e finalmente, entre as diferentes amostras de partículas utilizadas.

Os desvios das médias são calculados pelas expressões seguintes,

$$\Delta m = | \langle m^2 \rangle - \langle |m| \rangle \cdot \langle |m| \rangle |, \quad (2.15)$$

$$\Delta E = | \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle \cdot \langle E \rangle |, \quad (2.16)$$

onde, como se sabe, a susceptibilidade do sistema é proporcional a Δm ,

$$\chi \propto \Delta m, \quad (2.17)$$

e o calor específico é proporcional a ΔE ,

$$c_V \propto \Delta E. \quad (2.18)$$

Finalmente, esclarecemos que as barras de erro encontradas nos resultados das simulações são menores que os símbolos utilizados para identificar os pontos da simulação e, desta forma, não são mostradas nas figuras apresentadas na próxima seção.

2.4 Resultados e conclusões

Inicialmente consideramos o comportamento magnético do sistema em um campo magnético externo nulo. Conforme foi citado anteriormente, mesmo no caso de uma partícula antiferromagnética perfeita (sem desordem magnética em sua superfície e que pode ser dividida em sub-redes de spins apontando nas direções positiva e negativa), o número de spins em cada sub-rede pode não estar balanceado em baixas temperaturas e isto, por si só, pode ser o fator responsável pela existência de estados em que a partícula apresenta uma fraca magnetização. Por outro lado, a consideração de uma superfície desordenada na partícula, influencia as camadas mais internas de spins da mesma e, efetivamente, reduz o seu ordenamento antiferromagnético. Desta forma, deseja-se investigar se a contribuição antiferromagnética da partícula pode ser dominada pela existência de spins que não possuem o seu momento magnético compensado, ou pelos efeitos de sua superfície desordenada. Com este objetivo, utiliza-se a magnetização média por spin do sistema como seu parâmetro de ordem, em lugar da magnetização *staggered*, como em geral é considerado no estudo das propriedades de sistemas antiferromagnéticos infinitos.

Na figura 2.2 são apresentadas as curvas para a magnetização média por spin da partícula antiferromagnética em função da temperatura, obtidas na aproximação de campo médio e através de simulações de Monte Carlo. Conforme pode-se verificar nessa figura, em baixas temperaturas o sistema exhibe estados ferromagnéticos fracos, que são caracterizados por uma magnetização não-nula, porém muito pequena. À medida que a temperatura cresce, a fase ferromagnética fraca desaparece, e acima de uma determinada temperatura, que consideramos como a temperatura crítica desse sistema, a partícula antiferromagnética passa a comportar-se como um paramagneto. Observando-se a posição

do valor máximo do calor específico do sistema, pode-se estimar a temperatura crítica do mesmo, obtendo-se $T_c = 0.22J/k_B$ através da aproximação de campo médio e $T_c = 0.16J/k_B$ através das simulações de Monte Carlo.

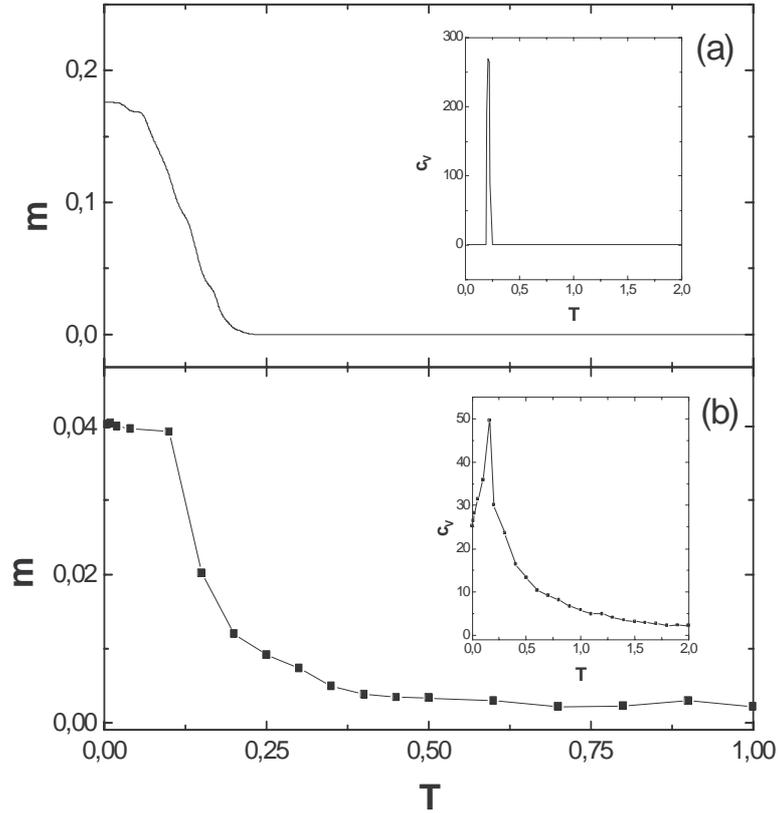


Figura 2.2: Magnetização por spin de uma partícula antiferromagnética a campo magnético nulo em função da temperatura, obtida (a) na aproximação de campo médio, e (b) através das simulações de Monte Carlo. Os destaques da figura mostram o calor específico do sistema. A temperatura é medida em unidades de J/k_B .

É importante salientar que a temperatura crítica obtida nas simulações de Monte Carlo para uma partícula antiferromagnética, é na verdade, uma temperatura pseudo-crítica. Conceitualmente um sistema finito não pode apresentar nenhuma singularidade em suas propriedades magnéticas numa temperatura finita; entretanto, pode-se associar uma temperatura pseudo-crítica à posição do valor máximo do calor específico ou da

susceptibilidade do sistema [79]. Além disso, em todas as simulações com $H = 0$, deve-se calcular o parâmetro de ordem do sistema como $\langle |m| \rangle$, uma vez que $\langle m \rangle$ tem sempre um valor nulo.

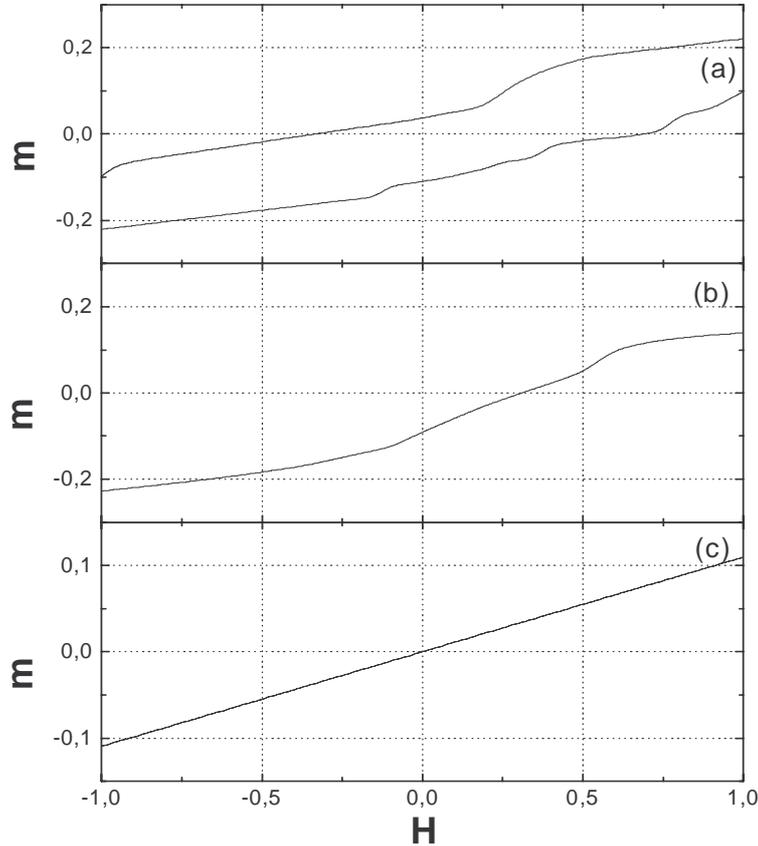


Figura 2.3: *Curvas de histerese para uma partícula antiferromagnética, obtidas na aproximação de campo médio nas temperaturas (a) $T = 0,05J/k_B$, (b) $T = 0,5J/k_B$ e (c) $T = 2,0J/k_B$. A fim de melhor visualizar os diferentes comportamentos das curvas nos arredores de $H = 0$, apenas uma pequena parte da curva de histerese é mostrada.*

Nas figuras 2.3 e 2.4 são apresentadas as curvas de histerese obtidas para a partícula antiferromagnética na aproximação de campo médio e através de simulações de Monte Carlo, respectivamente. Apesar do método de Monte Carlo ser, por definição, utilizado para o cálculo dos valores médios de sistemas no equilíbrio, ele também pode ser utilizado na obtenção de curvas de histerese, utilizando-se para tanto, os estados metaestáveis do

sistema (uma discussão mais ampla é realizada no Apêndice C). As curvas foram obtidas tomando-se um estado inicial desmagnetizado para $H = 0$.

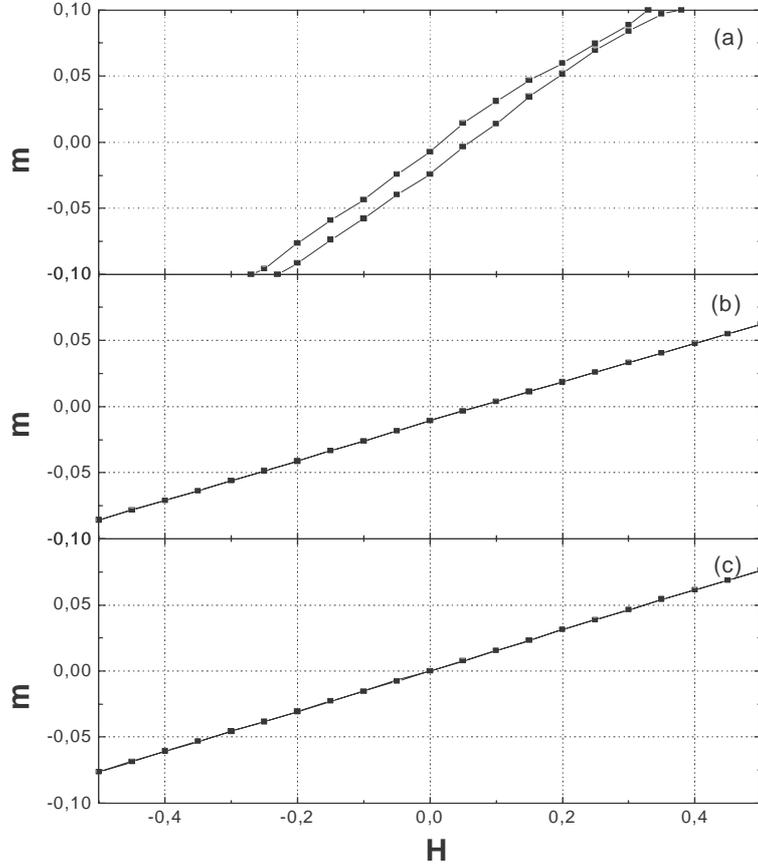


Figura 2.4: Curvas de histerese de uma partícula antiferromagnética, obtidas através de simulações de Monte Carlo nas temperaturas (a) $T = 0,05J/k_B$, (b) $T = 0,20J/k_B$ e (c) $T = 2,0J/k_B$. A fim de melhor visualizar os diferentes comportamentos das curvas nos arredores de $H = 0$, apenas uma pequena parte da curva de histerese é mostrada.

A partir desse estado, o campo magnético sobre a partícula é aumentado em passos constantes, $\delta H = 0,05J$, levando-a ao estado saturado. Partindo-se de um estado totalmente saturado, o campo magnético é diminuído (também em passos constantes $\delta H = -0,05J$), até que seja atingido o estado de saturação negativa. Nessas figuras mostramos apenas as curvas típicas obtidas abaixo (a), nas vizinhanças (b) e acima (c) da temperatura crítica calculadas através de cada um dos métodos. As curvas obtidas em temperaturas abaixo

e próximas da temperatura crítica apresentam como característica principal o fato de não serem simétricas em relação ao campo magnético externo. Além disso, é interessante destacar nessas figuras, em especial nas figuras 2.3 (a) e 2.4 (a), que as curvas obtidas em temperaturas abaixo da temperatura crítica, além de não serem simétricas em relação ao campo magnético externo, exibem ainda o fenômeno de histerese. Essas características estão de acordo com as observações experimentais de nanopartículas antiferromagnéticas [30, 31, 32].

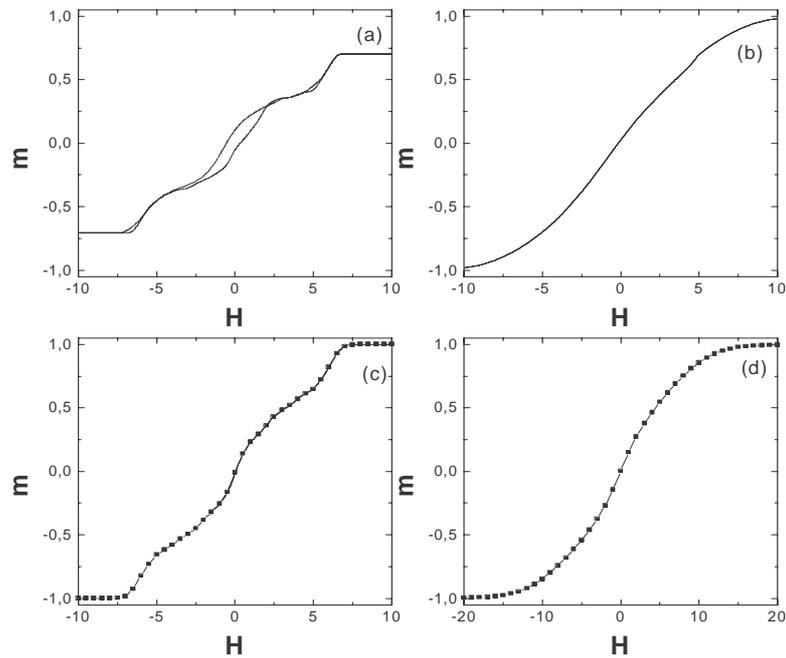


Figura 2.5: *Curvas completas de histerese de uma partícula antiferromagnética, obtidas na aproximação de campo médio para (a) $T = 0,05J/k_B$ e (b) $T = 2,0J/k_B$, e através de simulações de Monte Carlo para (c) $T = 0,05J/k_B$ e (d) $T = 2,0J/k_B$.*

As curvas completas de histerese da partícula, apresentadas na figura 2.5, mostram ainda que para temperaturas pequenas, os estados de saturação do sistema são alcançados através de saltos no valor da magnetização total da partícula, ou seja, a reversão de sua magnetização total se dá devido à inversão conjunta de pequenos grupos de spins. Por outro lado, as curvas obtidas em temperaturas maiores que a temperatura crítica, revelam

curvas simétricas em relação ao campo magnético externo e típicas de estados paramagnéticos, ou seja, a reversão da magnetização do sistema ocorre de forma contínua, sem saltos em seu valor. Apesar de não ser possível a observação devido à escala usada na figura, a fig. 2.5 (c) apresenta, nos arredores de $H = 0$, o fenômeno de histerese correspondente ao apresentado na figura 2.4 (a).

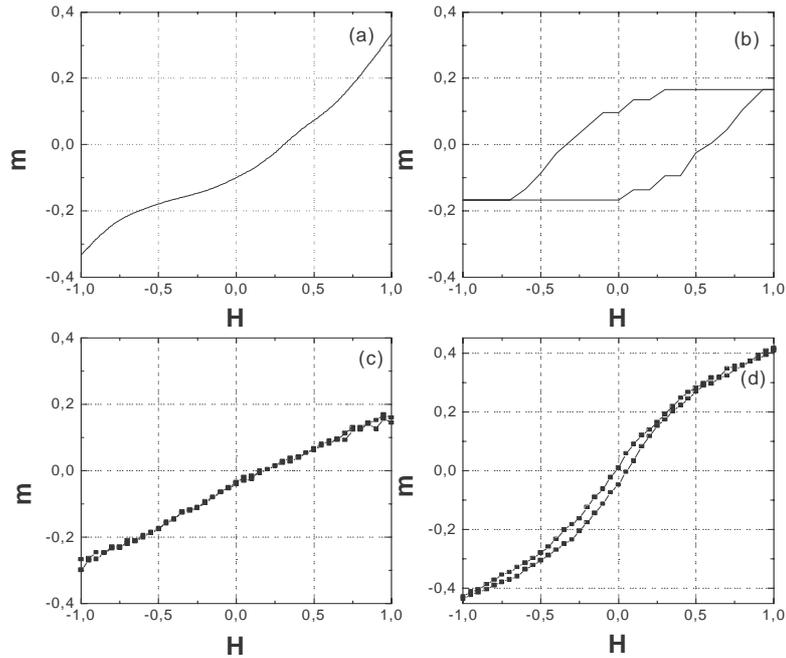


Figura 2.6: *Curvas de histerese obtidas através da aproximação de campo médio (linha sem símbolos) e de simulações de Monte Carlo (linha com símbolos) da terceira camada mais interna [(a) e (c)] e da superfície da partícula antiferromagnética [(b) e (d)] na temperatura $T = 0,05J/k_B$. Apenas a região nos arredores de $H = 0$ é mostrada.*

A observação simultânea da não simetria das curvas de histerese e da existência de ciclos de histerese em baixas temperaturas ($T < T_c$) é uma conseqüência da desordem do tipo vidro de spin na superfície da partícula. A figura 2.6 é apresentada na tentativa de justificar melhor essa afirmação. As curvas obtidas através da aproximação de campo médio e de simulações de Monte Carlo representam as curvas de histerese da terceira camada mais interna e da superfície da partícula. Nessas curvas pode-se perceber que apesar da terceira camada corresponder a uma curva de histerese não simétrica, ela não

apresenta um ciclo de histerese (o mesmo comportamento é observado para todas as outras camadas pertencentes ao núcleo do sistema). Por outro lado, a curva relativa à superfície da partícula apresenta simultaneamente o ciclo de histerese e a não simetria em relação ao campo. Quando o campo magnético externo é removido, devido à frustração na superfície (causada pela densidade de probabilidade das constantes de troca entre os spins), alguns spins dessa camada permanecem paralelos entre si, de forma que a magnetização na superfície da partícula não seja nula. O núcleo da partícula passa então a experimentar o campo gerado pela superfície na direção do campo magnético previamente aplicado, o que justifica a presença do ciclo de histerese observado nas curvas 2.3 (a) e 2.4 (a).

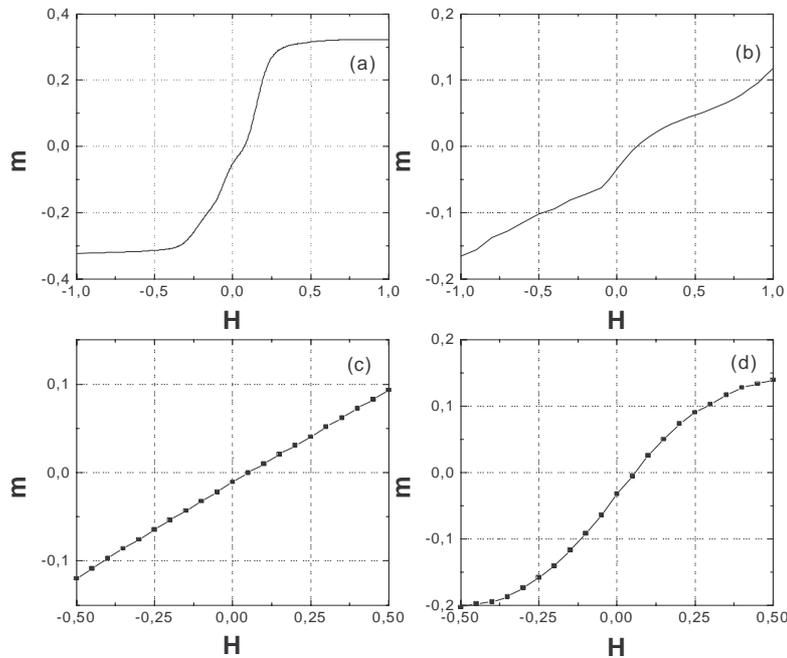


Figura 2.7: *Curvas de histerese de uma partícula antiferromagnética na temperatura $T = 0,05J/k_B$, considerando uma superfície perfeita e uma superfície com 50% das ligações entre seus spins quebradas: (a) e (b), resultados da aproximação de campo médio; (c) e (d), resultados obtidos nas simulações de Monte Carlo. Apenas a região nos arredores de $H = 0$ é mostrada.*

O fato da partícula ser um sistema finito e, desta forma, possuir em sua borda spins com momento magnético não compensado, é responsável pela magnetização rema-

nente observada no sistema que, por sua vez, causa a não simetria das curvas de histerese obtidas. Na figura 2.7 mostramos as curvas de histerese obtidas considerando-se uma partícula antiferromagnética perfeita (sem desordem magnética em sua superfície) e uma partícula antiferromagnética quase perfeita, onde foram quebradas 50% das ligações entre os spins de sua superfície. A figura apresenta os resultados obtidos através da aproximação de campo médio e de simulações de Monte Carlo. Vemos que as curvas de histerese obtidas não são simétricas em relação ao campo magnético externo, devido à existência de spins com momento magnético não compensado, embora elas não sejam capazes de exibir o fenômeno de histerese, que aparece somente no caso de uma partícula antiferromagnética com uma superfície desordenada do tipo vidro de spin.

As figuras 2.6 e 2.7 indicam que a não simetria observada nas curvas de histerese é devido ao baixo número de coordenação dos spins na superfície da partícula e, por conseqüência, à existência de spins com momento magnético não compensado. Por outro lado, essas figuras também evidenciam que a ocorrência simultânea da não simetria das curvas e do fenômeno de histerese é resultado de algum efeito de desordem que é dominante relativamente à contribuição antiferromagnética do núcleo da partícula. Esse efeito de desordem pode ser alcançado através da aleatoriedade nas constantes de troca entre os spins da superfície (do tipo vidro de spin, por exemplo), o qual influencia o comportamento magnético de algumas camadas de spins, além da própria superfície da partícula.

2.5 Perspectivas de trabalhos futuros

O modelo e análise das características da partícula antiferromagnética estudada, remete a outras idéias que podem ser investigadas. A primeira delas tem a ver com a forma da partícula. A simetria hexagonal apresentada aqui surgiu da idéia de um corte bidimensional da nanopartícula usada por Kodama [80] em um dos seus trabalhos referentes a nanopartículas antiferromagnéticas. Entretanto, essa simetria mostra-se inadequada devido ao fato de, por si só, causar uma frustração magnética na partícula. Desta forma, a

utilização de outras simetrias que não gerem esse problema (como a quadrada) fica como uma sugestão de continuação desse trabalho. Ainda pensando na forma da partícula, a utilização de um modelo tridimensional em lugar de um bidimensional é uma evidente e necessária otimização a ser feita, na tentativa de torná-lo mais próximo de um sistema real.

Além da forma da partícula, seria interessante estudar o efeitos de diferentes distribuições de acoplamentos dentro da partícula, como por exemplo, considerar a superfície como sendo formada por duas ou mais camadas de spins mais externos. Outro fato a ser considerado, tem a ver com a introdução de um termo dipolar no hamiltoniano do sistema se levarmos em conta a interação entre duas ou mais partículas vizinhas.

Finalmente, e com a intenção de tornar o modelo mais próximo da descrição de um sistema real, pode-se considerar uma partícula com uma anisotropia uniaxial não extrema, de forma que seus momentos magnéticos sejam descritos por spins contínuos, podendo girar em qualquer direção. O uso de spins contínuos é especialmente importante na investigação do papel da anisotropia no comportamento magnético da partícula para campos paralelos ou perpendiculares ao eixo fácil.

Capítulo 3

Partícula ferrimagnética: spins mistos

Nos sistemas ferrimagnéticos, a existência de uma temperatura de compensação abaixo de sua temperatura crítica, onde as magnetizações das diferentes sub-redes envolvidas se cancelam, torna-os potencialmente interessantes para diversas aplicações tecnológicas, especialmente aquelas que empregam métodos termomagnéticos de gravação [33, 34, 35, 36]. Esse comportamento é devido ao fato de que as diferentes magnetizações de sub-rede apresentam diferentes dependências com a temperatura e com o campo cristalino.

Um número bastante grande de materiais ferrimagnéticos tem sido sintetizado nos últimos anos e devido à complexidade de suas estruturas cristalina e magnética, alguns modelos simplificados foram introduzidos, como o modelo de Ising de spins mistos, com o objetivo de estudar o seu comportamento magnético. Esses modelos têm sido muito estudados nos últimos anos, através de vários métodos teóricos [37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 81].

Vários trabalhos em sistemas infinitos foram realizados empregando-se spins mistos, com o intuito de se compreender o mecanismo responsável pelo aparecimento do ponto de compensação. Kaneyoshi [40, 41], utilizando a aproximação de campo médio, mostrou a existência de um ponto de compensação para redes infinitas onde apenas interações de troca entre spins primeiros vizinhos e a presença de um campo cristalino são levados em

conta. Nos trabalhos de Kaneyoshi, devido à utilização de duas sub-redes interpenetrantes, uma delas formada por spins $\sigma = \pm 1/2$ e a outra por spins $S = \pm 1, 0$, com números de coordenação $z = 3$ e $z = 4$, as interações entre spins primeiros vizinhos são sempre do tipo $\sigma - S$. Buendia e colaboradores [42, 43], por outro lado, mostraram através de simulações de Monte Carlo e estudos baseados no método da matriz de transferência, que não pode haver uma temperatura de compensação para os modelos estudados por Kaneyoshi visto que são consideradas apenas as interações entre spins primeiros vizinhos. O ponto de compensação só é induzido pela presença da interação entre spins segundos vizinhos do tipo $\sigma - \sigma$. Recentemente, mostramos através da aproximação de campo médio e simulações de Monte Carlo [56, 57], que no caso de uma rede hexagonal formada por linhas alternadas de spins (de forma que as interações inter- e intra-sub-redes são todas entre spins primeiros vizinhos), a existência de um ponto de compensação depende apenas dos valores escolhidos para as constantes da interação inter-sub-redes (este trabalho é discutido no Apêndice D desta Tese).

Neste capítulo, consideramos uma partícula finita de spins mistos formada por N camadas hexagonais concêntricas que envolvem um spin central. A partícula é formada por dois diferentes tipos de spins ($\sigma = 1/2$ e $S = 1$), sendo que cada camada é formada por um único tipo de spin e se encontra localizada entre camadas de spins do outro tipo. Tal arranjo configuracional possibilita a existência de interações entre spins primeiros vizinhos do mesmo tipo ($\sigma - \sigma$ e $S - S$), além da interação entre spins de tipos diferentes, $\sigma - S$. Conforme veremos nas seções seguintes deste capítulo, o modelo considera apenas interações entre spins primeiros vizinhos e a presença de um campo cristalino. Essas características são suficientes para que o modelo apresente um ponto de compensação, ou seja, uma temperatura, T_{comp} , abaixo da temperatura crítica, T_c , onde a magnetização total da partícula é nula.

Para se estudar o comportamento magnético exibido por este modelo, utilizamos a aproximação de campo médio, bem como as simulações de Monte Carlo. No restante deste capítulo, apresentamos o modelo e os cálculos na aproximação de campo médio,

a descrição das simulações de Monte Carlo e, finalmente, os resultados obtidos, onde mostramos a relevância de cada termo do hamiltoniano na determinação do ponto de compensação.

3.1 Modelo

O modelo considerado para a pequena partícula ferrimagnética consiste de um arranjo bidimensional de spins, dispostos em anéis hexagonais concêntricos e alternados.

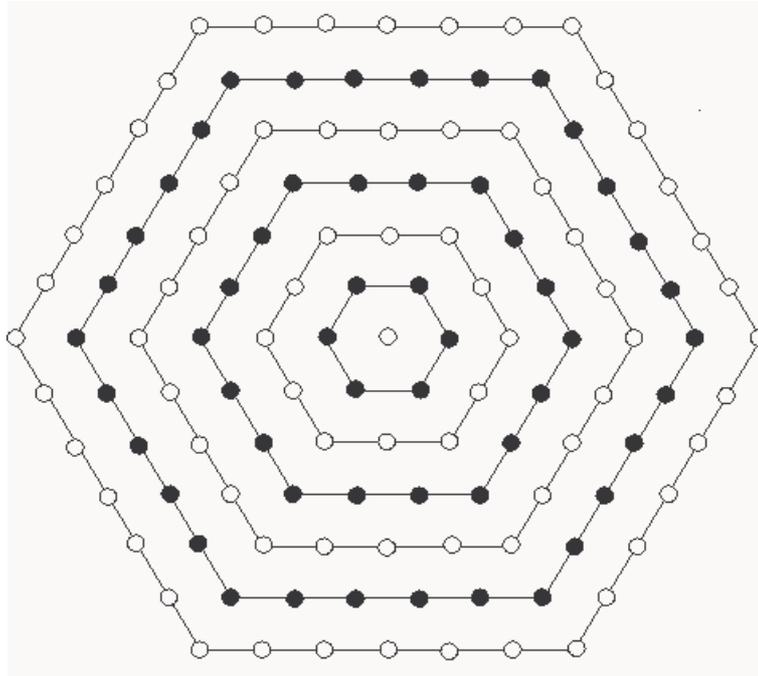


Figura 3.1: *Representação esquemática de uma partícula ferrimagnética de seis camadas, dispostas em um substrato hexagonal. Os círculos vazios representam os spins do tipo σ , e aqueles cheios, os spins do tipo S da partícula.*

Por exemplo, se o spin central for $\sigma = 1/2$, a primeira camada deve ser constituída somente por spins $S = 1$, a segunda camada somente por spins $\sigma = 1/2$, e assim sucessivamente, até um limite máximo de camadas. Além da interação de troca entre os spins primeiros vizinhos da partícula (que neste modelo podem ser do tipo $\sigma - S$, $\sigma - \sigma$ e $S - S$), também leva-se em consideração o efeito do campo cristalino sobre os spins do tipo S . Na figura

3.1 apresentamos uma representação do modelo para uma partícula de seis camadas.

Os momentos magnéticos da partícula são descritos por spins de Ising, onde cada variável de spin assume os valores $\sigma_i = \pm 1/2$ ou $S_i = \pm 1, 0$. Nos resultados mostrados a seguir, em geral consideramos sistemas com sete camadas de spins, muito embora os resultados encontrados para partículas menores ou maiores sejam qualitativamente os mesmos.

O hamiltoniano do modelo para a partícula ferrimagnética é dado por

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle ij \rangle} S_i \sigma_j - J_2 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_3 \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - D \sum_i S_i^2 - H \sum_i (\sigma_i + S_i), \quad (3.1)$$

onde J_1 , J_2 e J_3 são as interações de troca entre spins primeiros vizinhos $\sigma - S$, $\sigma - \sigma$ e $S - S$, respectivamente. O parâmetro J_1 é tomado como sendo negativo em todas as análises mostradas a seguir, ou seja, o acoplamento inter-sub-redes dessa partícula é antiferromagnético. D representa a contribuição do campo cristalino que age apenas sobre os spins S do sistema e H é o campo magnético externo.

3.2 Aproximação de campo médio

O estudo das propriedades magnéticas da partícula ferrimagnética, na aproximação de campo médio, é realizado após a obtenção das equações aproximadas para as magnetizações médias de cada spin σ_i e S_i do sistema:

$$m_{\sigma_i} = \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma_i, S_i\}} \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (3.2)$$

$$m_{S_i} = \langle S_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma_i, S_i\}} S_i e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (3.3)$$

onde o somatório \sum_{σ_i, S_i} é realizado sobre todas as configurações de spins do sistema e Z é a sua função partição.

Como no capítulo anterior, para se obter as equações para as magnetizações, utilizamos a desigualdade de Bogoliubov (Apêndice A). Tomando-se o seguinte hamiltoniano tentativa

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i n_i \sigma_i - \sum_i p_i S_i - \sum_i q_i S_i^2, \quad (3.4)$$

obtém-se a energia livre do sistema como

$$\begin{aligned} G_{CM}(T, H, N) = & -\frac{J_1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_{\sigma_i} m_{S_j} - \frac{J_2}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_{\sigma_i} m_{\sigma_j} - \frac{J_3}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_{S_i} m_{S_j} - D \sum_i m_{S_i}^2 \\ & - k_B T \sum_i \ln \left\{ 2 \cosh \left[\beta \left(H + J_1 \sum_j m_{\sigma_j} + J_1 \sum_j m_{S_j} \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + J_2 \sum_j m_{\sigma_j} + J_3 \sum_j m_{S_j} + D m_{S_i}^2 \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Escrevendo-se $G_{CM}(T, H, N)$ na forma

$$G_{CM}(T, H, N) = \sum_i [g_{\sigma_i}(T, H, N) + g_{S_i}(T, H, N)], \quad (3.6)$$

e como a magnetização total do sistema, M , é dada por

$$M(T, H, N) = - \frac{\partial G_{CM}(T, H, N)}{\partial H}, \quad (3.7)$$

podemos escrever a magnetização média de cada spin da partícula como

$$m_{\sigma_i} = - \frac{\partial g_{\sigma_i}(T, H, N)}{\partial H}, \quad (3.8)$$

e

$$m_{S_i} = - \frac{\partial g_{S_i}(T, H, N)}{\partial H}, \quad (3.9)$$

obtendo-se

$$m_{\sigma_i} = \frac{1}{2} \tanh \left[\beta \left(J_1 \sum_j m_{S_j} + J_2 \sum_j m_{\sigma_j} \right) \right], \quad (3.10)$$

e

$$m_{S_i} = \frac{2 \sinh[\beta(J_1 \sum_j m_{\sigma_j} + J_3 \sum_j m_{S_j})]}{2 \cosh[\beta(J_1 \sum_j m_{\sigma_j} + J_3 \sum_j m_{S_j})] + \exp(-\beta D)}, \quad (3.11)$$

onde colocamos $H = 0$.

As equações 3.10 e 3.11 são válidas para todos os spins σ e S da partícula. Elas formam um sistema de equações acopladas para as magnetizações locais da partícula na aproximação de campo médio. Para a solução desse sistema de equações utilizamos novamente as sub-rotinas numéricas de convergência global [77].

Finalmente, após resolvido o sistema de equações para cada valor de temperatura e dos parâmetros do hamiltoniano, podemos determinar a magnetização média por spin da partícula:

$$m = \frac{1}{N} \sum_i (m_{\sigma_i} + m_{S_i}). \quad (3.12)$$

3.3 Simulações de Monte Carlo

O modelo para a pequena partícula ferrimagnética descrito nas seções anteriores deste capítulo foi simulado utilizando-se a técnica da amostragem por importância. As configurações iniciais dos estados do sistema foram tomadas aleatoriamente. As tentativas de mudança de estado de cada spin são realizadas de acordo com o algoritmo do banho térmico [54], sendo que em cada passo de Monte Carlo (*pMC*) são realizadas N tentativas (N é o número de spins da partícula). Para o sistema contendo sete camadas, utilizamos cerca de 5000 *pMC*, dos quais os 1000 primeiros são desconsiderados devido ao processo de termalização.

O algoritmo utilizado na simulação calcula as magnetizações médias por spin do tipo σ e do tipo S em função da temperatura, dos valores das constantes de troca e do campo cristalino. Essas médias são calculadas inicialmente entre os spins que compõem a partícula da seguinte forma:

$$m_\sigma = \frac{1}{N_\sigma} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \langle \sigma_i \rangle , \quad (3.13)$$

$$m_S = \frac{1}{N_S} \sum_{i=1}^{N_S} \langle S_i \rangle , \quad (3.14)$$

onde as somas são realizadas sobre todos os N_σ spins do tipo σ e sobre todos os spins N_S do tipo S , respectivamente. A magnetização total por spin da partícula, por sua vez, é calculada como

$$m_{tot} = \frac{1}{N} (N_\sigma m_\sigma + N_S m_S) , \quad (3.15)$$

onde $N = N_\sigma + N_S$.

Em seguida, essas médias são consideradas para todos os passos de Monte de Carlo após a termalização, de forma a se obter $\langle m_\sigma \rangle$, $\langle m_S \rangle$ e $\langle m_{tot} \rangle$. Finalmente, realizamos a média sobre o ensemble de amostras.

A magnetização total, $\langle m_{tot} \rangle$, anula-se na temperatura de compensação, T_{comp} . Desta forma, o ponto de compensação pode ser determinado pelas seguintes condições

$$|N_\sigma \langle m_\sigma(T_{comp}) \rangle| = |N_S \langle m_S(T_{comp}) \rangle| , \quad (3.16)$$

e

$$sign \langle m_\sigma(T_{comp}) \rangle = -sign \langle m_S(T_{comp}) \rangle , \quad (3.17)$$

onde $sign$ é a função sinal. Além disso, $T_{comp} < T_c$, onde T_c é a temperatura no ponto crítico do sistema.

Essas condições indicam que para $T = T_{comp}$, a magnetização total dos spins σ e dos spins S cancelam-se mutuamente, sem entretanto serem nulas. Apenas em $T = T_c$ ambas são nulas. Para melhor ilustrar essa afirmação, apresentamos na figura 3.2 a magnetização total da partícula e a total para cada tipo de spin (m_σ é multiplicada por $\frac{N_\sigma}{N}$ e m_S é multiplicada por $\frac{N_S}{N}$) em função da temperatura, para um determinado conjunto de parâmetros do hamiltoniano, onde sabemos que o sistema apresenta um ponto

de compensação. Para a figura mostrada tem-se $J_2 = -J_1$, $J_3 = 0,2J_1$ e $D = -2,0|J_1|$, onde foi tomado uma partícula de sete camadas, com spin central do tipo σ . O resultado dessas simulações fornece $T_{comp} = (0,19 \pm 0,02)|J_1|/k_B$ para o ponto de compensação, e $T_c = (0,66 \pm 0,02)|J_1|/k_B$, para a temperatura no ponto crítico. O ponto de compensação aparece devido apenas às diferentes dependências das magnetizações dos spins σ e S com a temperatura e, ao contrário de T_c , em T_{comp} nenhuma singularidade é observada. A susceptibilidade e o calor específico do sistema são funções bem comportadas para $T = T_{comp}$.

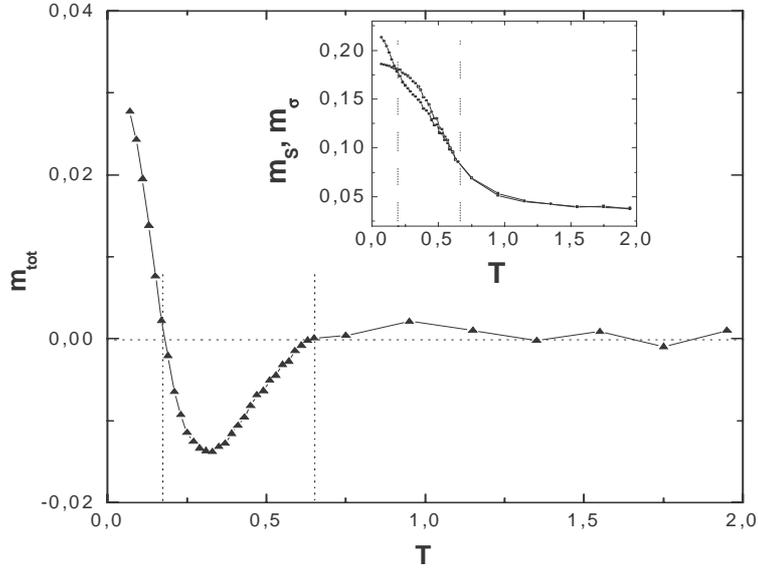


Figura 3.2: Magnetização total de uma partícula e total para cada sub-rede (m_σ está multiplicada por $\frac{N_\sigma}{N}$ e m_S está multiplicada por $\frac{N_S}{N}$) em função da temperatura, para $J_2 = -J_1$, $J_3 = 0,2J_1$ e $D = -2,0|J_1|$.

Além dessas médias, assim como no capítulo anterior, a energia média e as flutuações da magnetização e da energia da partícula também são calculadas.

3.4 Resultados e conclusões

Primeiramente verificamos o efeito do tamanho finito da partícula ferrimagnética em suas propriedades magnéticas de equilíbrio. Na figura 3.3 mostra-se a temperatura crítica obtida para partículas de $n = 2$ até $n = 12$ camadas, com $J_2 = -J_1$, $J_3 = J_1$ e $D = -0,75|J_1|$. Também é apresentada a temperatura crítica obtida para o sistema infinito que possui o mesmo arranjo de spins que a partícula [56, 57].

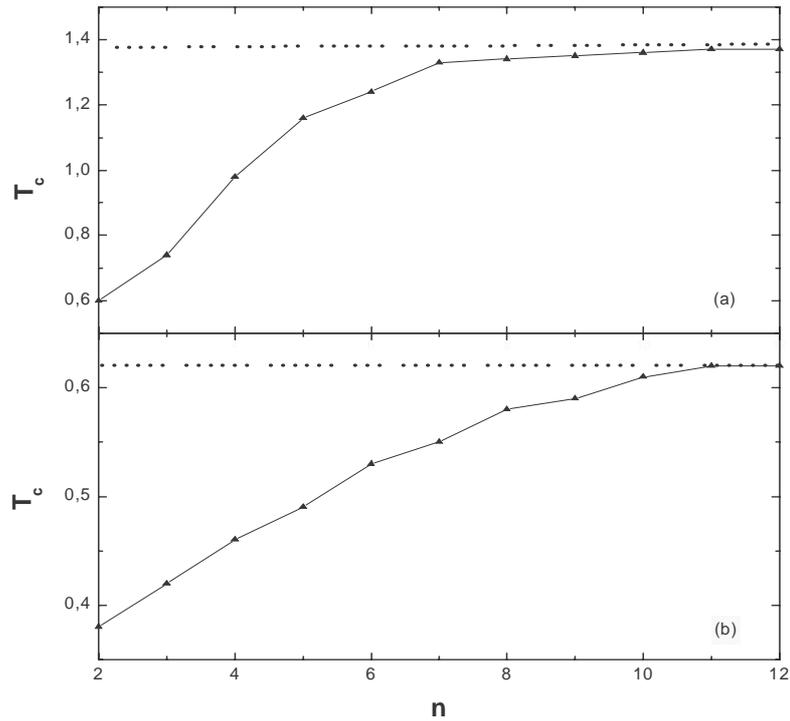


Figura 3.3: Temperatura crítica em função do número de camadas da partícula, n , obtida (a) na aproximação de campo médio e (b) através de simulações de Monte Carlo. Os parâmetros do hamiltoniano são $J_2 = -J_1$, $J_3 = J_1$ e $D = -0,75|J_1|$. A temperatura crítica obtida no caso do sistema infinito é representada pela linha pontilhada.

Como podemos ver, os resultados obtidos na aproximação de campo médio e nas simulações de Monte Carlo indicam que a temperatura crítica obtida para cada partícula cresce com o aumento do número de camadas, até um dado tamanho máximo. Com o aumento do número de camadas da partícula, a razão entre o número de spins em sua superfície e

no volume diminui, e assim, o efeito de superfície torna-se menos relevante. No modelo considerado, para partículas com $n \geq 11$ camadas, a temperatura crítica obtida é igual àquela do sistema infinito, ou seja, já para esse tamanho, o efeito da superfície da partícula pode ser desconsiderado, e ela se comporta como um sistema verdadeiramente infinito.

As figuras mostradas na seqüência desse capítulo referem-se a uma partícula ferrimagnética de sete camadas que, como pode ser observado na figura 3.3, tem suas propriedades magnéticas influenciadas pelos efeitos de tamanho finito. Nosso estudo agora volta-se para os parâmetros do hamiltoniano do modelo para os quais pode existir um ponto de compensação. Apesar das discussões serem focalizadas para uma pequena partícula de sete camadas com o spin central do tipo σ , todos os resultados encontrados são qualitativamente aplicáveis para partículas de diferentes tamanhos e arranjo de spins (spin central do tipo S). Como veremos a seguir, o aparecimento de um ponto de compensação está restrito apenas à região onde o acoplamento entre os spins σ é ferromagnético. Além disso, também será necessário que os spins do tipo S estejam sujeitos a um acoplamento antiferromagnético entre si ou que consideremos um campo cristalino bastante negativo. Essas condições são necessárias para que a magnetização total dos spins S possa diminuir de forma mais acentuada que a magnetização total dos spins σ quando aumenta-se a temperatura do sistema, de forma que as condições 3.16 e 3.17 possam ser satisfeitas.

Na figura 3.4 (a) mostramos o valor mínimo do acoplamento entre spins do tipo σ , J_2 , para a existência de T_{comp} em função de D , utilizando-se a aproximação de campo médio, com $J_3 = J_1$. Para valores de J_2 menores que um dado valor mínimo, $N_S m_S$ é sempre maior que $N_\sigma m_\sigma$ para qualquer valor de $T < T_c$. O valor mínimo de J_2 depende da intensidade do campo cristalino D , sendo uma função crescente do mesmo. À medida que D diminui, a magnetização dos spins S torna-se menor, de forma que o ponto de cruzamento das curvas $N_S m_S$ e $N_\sigma m_\sigma$ é deslocado para temperaturas menores. Para os parâmetros da interação de troca J_1 e J_3 considerados nesta figura, o modelo não exibe nenhum ponto de compensação para $D < -1,0|J_1|$. Nessa região de valores de D , a

magnetização dos spins do tipo S torna-se menor que a magnetização dos spins σ para qualquer valor de J_2 . A figura 3.4 (b) representa os valores mínimos de J_2 obtidos através das simulações de Monte Carlo com $J_3 = 0,9J_1$. Para $D < -1,0|J_1|$, o modelo não exhibe nenhum ponto de compensação para qualquer valor de J_2 , da mesma forma que na aproximação de campo médio.

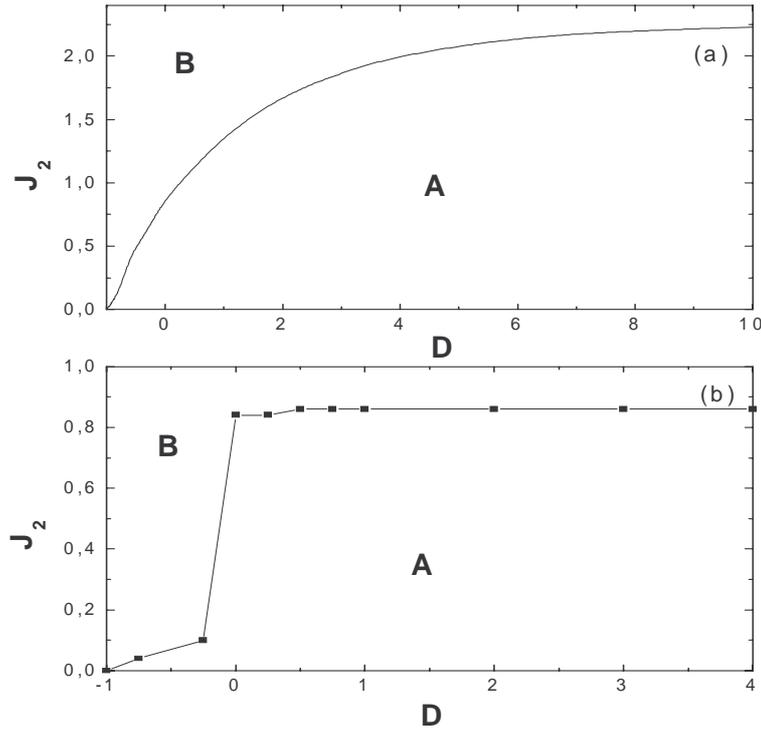


Figura 3.4: Valor mínimo de J_2 para o aparecimento de um ponto de compensação da partícula ferrimagnética, em função do campo cristalino D . (a) Resultados obtidos na aproximação de campo médio com $J_3 = J_1$, e (b) resultados obtidos através de simulações de Monte Carlo com $J_3 = 0,9J_1$. Na região A tem-se $N_S m_S > N_\sigma m_\sigma$ para $T < T_c$, e em B observa-se a região dos pontos de compensação.

A interação antiferromagnética entre os spins S estabelece dois limites para o aparecimento do ponto de compensação. Abaixo de um valor mínimo, a magnetização dos spins S não é suficientemente pequena para a existência de alguma temperatura abaixo de T_c , onde $N_S m_S$ seja igualada a $N_\sigma m_\sigma$. Acima do valor máximo da interação antiferromagnética $-J_3$, a magnetização dos spins S é sempre menor que a magnetização

dos spins σ para qualquer temperatura $T < T_c$. Portanto, apenas na faixa localizada entre esses valores extremos de $-J_3$, pode haver um ponto de compensação. Como pode-se observar na figura 3.5, para $J_2 = -J_1$, os limites de J_3 dependem do valor do campo cristalino D . As figuras 3.5 (a) e 3.5 (b) representam os resultados obtidos na aproximação de campo médio e através das simulações de Monte Carlo, respectivamente.

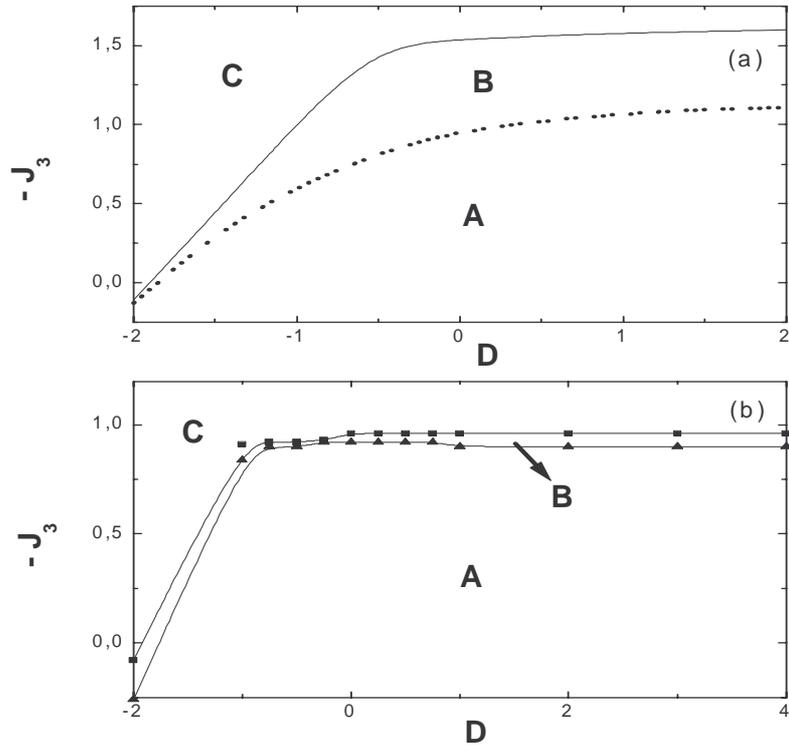


Figura 3.5: Valores mínimo e máximo de $-J_3$ para o aparecimento de um ponto de compensação da partícula ferrimagnética, em função do campo cristalino D . Utiliza-se nessas figuras $J_2 = -J_1$. (a) Resultados obtidos na aproximação de campo médio e (b) resultados obtidos através de simulações de Monte Carlo. Na região A tem-se $N_S m_S > N_\sigma m_\sigma$ para $T < T_c$, em B tem-se a região onde o ponto de compensação aparece, e em C tem-se $N_S m_S < N_\sigma m_\sigma$ para $T < T_c$.

As dependências de T_{comp} e T_c com o campo cristalino podem ser observadas na figura 3.6, com $J_2 = -J_1$. A figura 3.6 (a), que representa os resultados obtidos na aproximação de campo médio com $J_3 = J_1$, mostra que para $D < -1,0|J_1|$ a partícula não exibe nenhum ponto de compensação. Entretanto, quando D aumenta além desse valor, T_{comp} e T_c crescem com D , de forma que T_{comp} aproxima-se cada vez mais de T_c ,

até que para $D = 0, 2|J_1|$, tem-se $T_{comp} = T_c$. A figura 3.6 (b) representa os mesmos resultados obtidos através das simulações de Monte Carlo com $J_3 = 0,92J_1$. Nesta figura, observa-se que apenas para valores de $D < 0$ não há uma temperatura de compensação para o sistema. Pode-se constatar esse fato observando-se a figura 3.5 (b). Nessa figura, traçando-se uma reta horizontal em $J_3 = 0.92J_1$, verifica-se que apenas para $D > 0$ é possível de se encontrar um ponto de compensação (região B) para a partícula com os parâmetros do hamiltoniano.

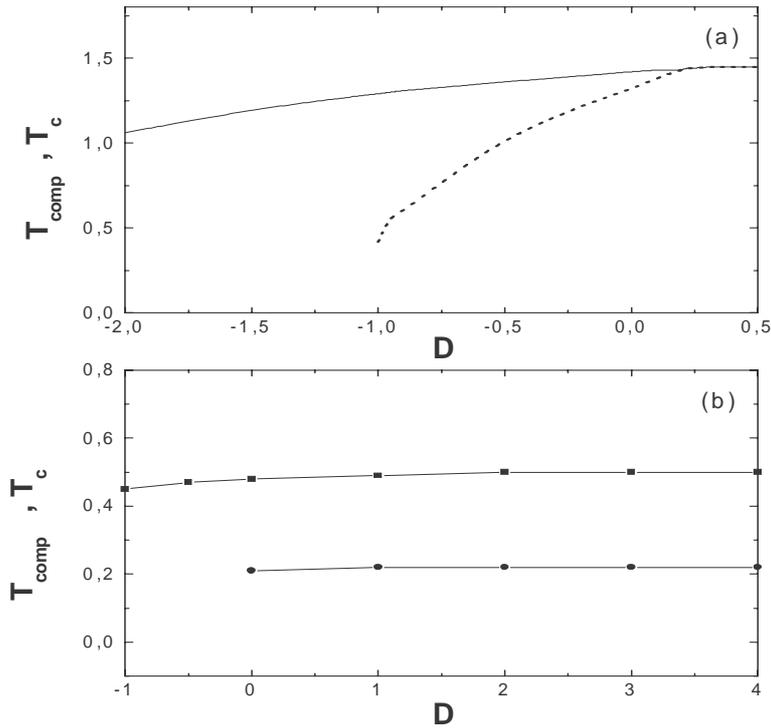


Figura 3.6: Dependências de T_{comp} e T_c com o campo cristalino para $J_2 = -J_1$. (a) Resultados obtidos na aproximação de campo médio para $J_3 = J_1$ e (b) resultados obtidos através de simulações de Monte Carlo para $J_3 = 0,92J_1$.

Na figura 3.7 são exibidas as temperaturas de compensação e crítica em função de J_2 para $D = 0$. A figura 3.7 (a) representa os resultados obtidos na aproximação de campo médio para $J_3 = J_1$, enquanto que a figura 3.7 (b) representa os resultados das simulações de Monte Carlo para $J_3 = 0,9J_1$. Como pode-se verificar em ambas as figuras, o ponto de compensação aparece apenas quando um dado valor mínimo de J_2 é

alcançado. A temperatura crítica do sistema sempre cresce com o aumento de J_2 . Por outro lado, a temperatura de compensação mantém-se praticamente constante, mostrando que o aumento observado da magnetização na sub-rede σ apenas determina a temperatura crítica, e não a temperatura onde ocorre o cruzamento dos valores das magnetizações das sub-redes de spins σ e S .

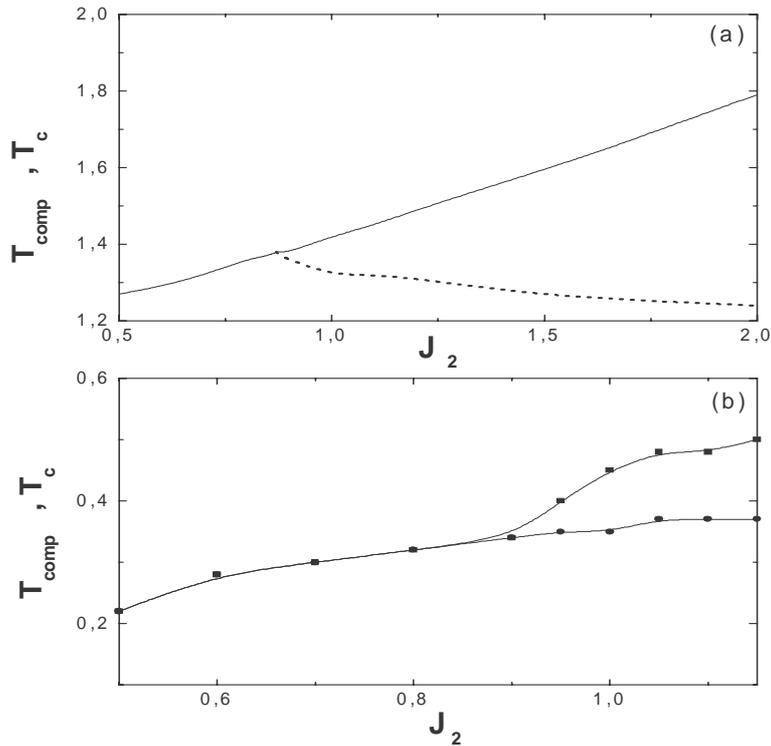


Figura 3.7: Dependências de T_{comp} e T_c com o valor da interação de troca entre spins primeiros vizinhos do tipo σ para $D = 0$. (a) Resultados obtidos na aproximação de campo médio para $J_3 = J_1$ e (b) resultados obtidos através de simulações de Monte Carlo para $J_3 = 0,9J_1$.

Finalmente, mostramos na figura 3.8, os valores obtidos para T_{comp} e T_c em função da interação antiferromagnética $-J_3$. Nessas figuras tomamos $J_2 = -J_1$ e $D = 0$. A figura 3.8 (a) representa os resultados obtidos na aproximação de campo médio, enquanto que a figura 3.8 (b) mostra os resultados das simulações de Monte Carlo. Como podemos observar, tanto T_{comp} quanto T_c são funções decrescentes de $-J_3$. Aumentando-se o acoplamento antiferromagnético entre os spins S , a magnetização m_S decresce e, desta forma,

a temperatura necessária para que as condições 3.16 e 3.17 sejam satisfeitas diminui, até que eventualmente se anule.

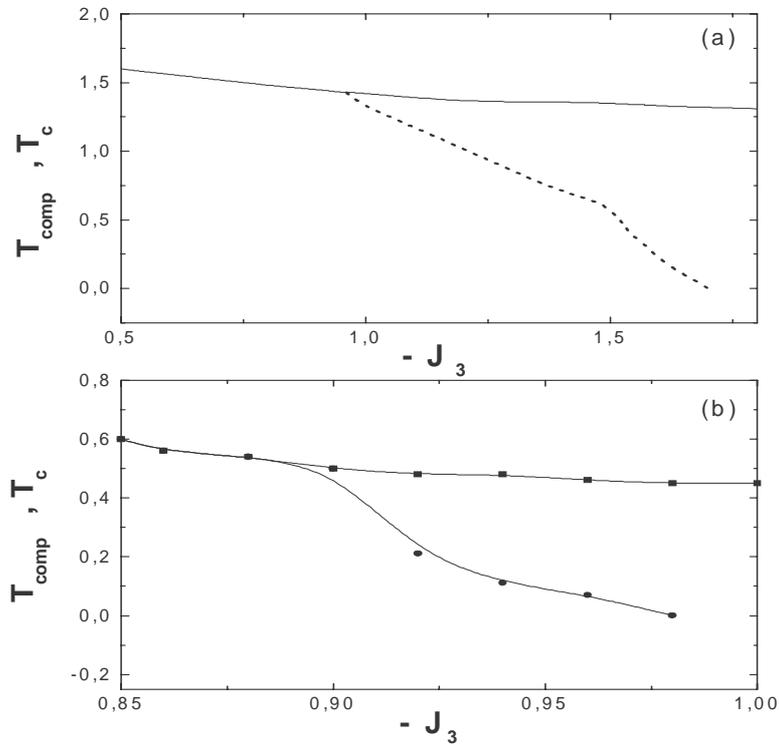


Figura 3.8: Dependência de T_{comp} e T_c com o valor da interação de troca entre spins primeiros vizinhos do tipo S para $J_2 = -J_1$ e $D = 0$. (a) Resultados obtidos na aproximação de campo médio e (b) resultados obtidos através de simulações de Monte Carlo.

3.5 Perspectivas de trabalhos futuros

O modelo e análise das características da partícula ferrimagnética que estudamos sugere outras investigações. Assim como no capítulo anterior, a primeira modificação é quanto a forma da partícula. A simetria hexagonal apresentada simplifica o modelo, uma vez que a interação entre spins de uma mesma sub-rede já aparece entre spins primeiros vizinhos. Com o objetivo de se obter o mesmo conjunto de interações entre spins primeiros vizinhos, pode-se considerar o modelo numa rede quadrada com linhas alternadas de spins σ e S . A consideração desse tipo de rede pode mostrar que os resul-

tados encontrados não são fruto da simetria empregada e sim dos tipos de acoplamentos que a simetria possibilita. A consideração de um modelo em três dimensões em lugar de um bidimensional, bem como a utilização de spins com simetria contínua, são alterações e otimizações necessárias a serem feitas, na tentativa de tornar o modelo mais próximo de um sistema real. Finalmente, um outro sistema interessante que merece ser investigado é a consideração de duas (ou mais) partículas ferrimagnéticas próximas entre si, acopladas através de interações dipolares. Esse tipo de interação, além de ser de longo alcance é intrinsicamente anisotrópica. A interação dipolar pode favorecer o alinhamento ferromagnético ou antiferromagnético entre os momentos das partículas, podendo levar o sistema a apresentar frustração.

Capítulo 4

Partícula ferromagnética tridimensional

O tamanho de uma partícula é uma característica bastante importante para determinar seu comportamento magnético. Partículas suficientemente pequenas comportam-se como um domínio único, de forma que todos os seus momentos magnéticos giram coerentemente na direção de um campo magnético externo [44]. Por outro lado, aumentando-se o tamanho da partícula, a configuração de um único domínio deixa de ser energeticamente favorável. Nesse caso, quando os momentos magnéticos da partícula giram na direção de um campo magnético externo, ela assume uma configuração de múltiplos domínios. Dependendo do tamanho da partícula considerada, o mecanismo de reversão de sua magnetização pode ser coerente ou por nucleação [82]. No caso da nucleação, além da formação de vários domínios magnéticos, alguns vórtices também podem aparecer na configuração interna da partícula.

Neste capítulo consideramos uma pequena partícula tridimensional ferromagnética, não suficientemente pequena para ser tratada como um domínio único. Supomos que a energia do sistema apresenta três contribuições: interação de troca do tipo ferromagnética, interação com o campo magnético externo (Zeeman) e um termo de anisotropia. A interação de troca ferromagnética é considerada apenas entre spins primeiros vizinhos e tem o mesmo valor dentro da partícula. O termo de anisotropia é devido à presença de campos cristalinos internos que estabelecem na partícula um eixo de fácil magnetização.

Para investigar as propriedades magnéticas de equilíbrio da partícula ferromagnética utilizamos tanto cálculos baseados na aproximação de campo médio, quanto simulações de Monte Carlo. Em particular, consideramos três diferentes casos: um, em que a partícula é isotrópica, outro em que a partícula tem seu eixo fácil paralelo ao campo magnético externo, e um terceiro, onde o eixo fácil da partícula é perpendicular ao campo magnético externo. Como veremos nas próximas seções deste capítulo, a análise das curvas de magnetização e susceptibilidade em função da temperatura indicam que o comportamento magnético da partícula mantém as mesmas características, independentemente do ângulo entre o eixo fácil e o campo magnético externo.

No restante deste capítulo, apresentamos o modelo empregado para o estudo da partícula ferromagnética, a obtenção das equações da magnetização da partícula na aproximação de campo médio e os detalhes da simulação de Monte Carlo. Finalmente, apresentamos os resultados obtidos com esses dois métodos, e as principais conclusões.

4.1 Modelo

Para descrever a partícula ferromagnética, consideramos um conjunto de camadas esféricas concêntricas, inscritas em uma rede cúbica. Cada sítio da rede que pertence a uma dada camada esférica da partícula abriga um de seus momentos magnéticos. Com esse arranjo, por exemplo, uma partícula de três camadas, é constituída por todos os spins pertencentes a uma esfera inscrita em um cubo de raio igual a três parâmetros de rede. Os momentos magnéticos da partícula são representados por vetores unitários, definidos no espaço de três dimensões. Assim, $|\vec{S}_i| = 1$ e escrevemos $\vec{S}_i = (S_{ix}, S_{iy}, S_{iz})$.

O hamiltoniano de Heisenberg clássico é utilizado para a partícula ferromagnética:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^q J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i^N \vec{H} \cdot \vec{S}_i - \sum_i^N k (\hat{e}_k \cdot \vec{S}_i)^2, \quad (4.1)$$

onde consideramos apenas o acoplamento entre spins primeiros vizinhos. N representa o número de momentos magnéticos da partícula e q é o número de coordenação de cada

um desses momentos ($q = 6$ para os momentos magnéticos no interior da partícula). J_{ij} é a constante de troca entre os spins, \vec{H} representa o campo magnético externo, k é a magnitude da anisotropia da partícula e \hat{e}_k representa a direção do eixo de fácil magnetização da partícula.

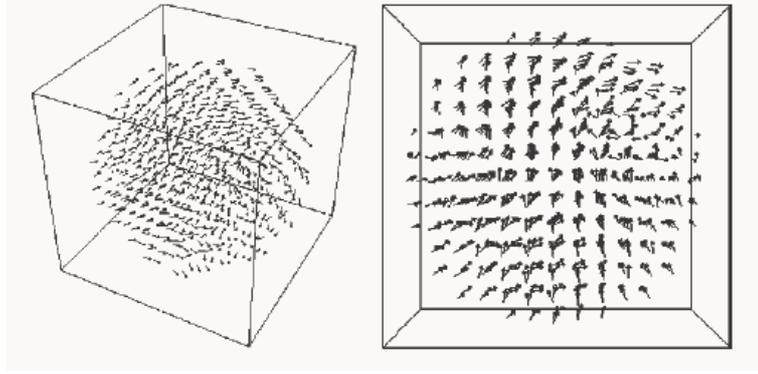


Figura 4.1: *Representação esquemática de uma partícula esférica de seis camadas, inscrita em uma rede cúbica simples.*

Supondo-se que a constante de acoplamento seja ferromagnética e tenha o mesmo valor para todos os pares de spins da partícula, ou seja, $J_{ij} \equiv J > 0$, e que o campo magnético externo esteja na direção z , o hamiltoniano do sistema pode ser reescrito como:

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i^N \sum_j^q \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i^N S_{iz} - k \sum_i^N (\hat{e}_k \cdot \vec{S}_i)^2. \quad (4.2)$$

No caso da partícula isotrópica tem-se $k = 0$, e o hamiltoniano torna-se

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i^N \sum_j^q \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i^N S_{iz}. \quad (4.3)$$

Por outro lado, no caso de uma partícula ferromagnética com eixo de fácil magnetização paralelo ao campo magnético externo, tem-se

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i^N \sum_j^q \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i^N S_{iz} - k \sum_i^N S_{iz}^2. \quad (4.4)$$

E, finalmente, quando a partícula apresenta o eixo de fácil magnetização perpendicular ao campo magnético externo o hamiltoniano toma a forma

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i^N \sum_j^q \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i^N S_{iz} - k \sum_i^N S_{ix}^2. \quad (4.5)$$

4.2 Aproximação de campo médio

Assim como nos capítulos anteriores, o estudo das propriedades magnéticas da partícula tridimensional ferromagnética, na aproximação de campo médio, é realizado após a obtenção das equações aproximadas para as magnetizações médias de cada spin S_i do sistema:

$$\vec{m}_i = \langle \vec{S}_i \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\vec{S}_i} \vec{S}_i e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (4.6)$$

onde a integral $\int_{\vec{S}_i}$ é realizada sobre todas as configurações de spins do sistema e Z é a sua função partição.

Para se obter essas magnetizações, utilizamos a desigualdade de Bogoliubov, mostrada no Apêndice E desta Tese para um sistema de spins contínuos.

Nas próximas subseções apresentamos separadamente os três diferentes casos de anisotropias considerados e as equações para as magnetizações dos momentos magnéticos da partícula em cada caso.

4.2.1 Partícula isotrópica

Neste caso, o hamiltoniano do sistema é aquele apresentado na equação 4.3 e o hamiltoniano tentativa é dado por

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i^N n_i S_{iz}, \quad (4.7)$$

onde n_i são os parâmetros variacionais do problema. A energia livre do sistema nessa aproximação é então dada por

$$G_{CM}(T, H, N) = \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j - k_B T \sum_i^N \ln \left\{ 4\pi \frac{\sinh[\beta(H + J \sum_j^q m_j)]}{[\beta(H + J \sum_j^q m_j)]} \right\}. \quad (4.8)$$

Por outro lado, pode-se escrever que

$$G_{CM}(T, H, N) = \sum_i g_i(T, H, N), \quad (4.9)$$

sendo que a magnetização média total do sistema, M , é obtida por

$$M(T, H, N) = - \frac{\partial G_{CM}(T, H, N)}{\partial H} = \sum_i m_i. \quad (4.10)$$

E m_i é a magnetização média de cada spin da partícula, dada por

$$m_i = - \frac{\partial g_i(T, H, N)}{\partial H}. \quad (4.11)$$

Portanto, temos

$$m_i = \langle S_{iz} \rangle = \coth \left[\beta \left(H + J \sum_j^q m_j \right) \right] - \frac{1}{\left[\beta \left(H + J \sum_j^q m_j \right) \right]}, \quad (4.12)$$

e $\langle S_{ix} \rangle = \langle S_{iy} \rangle = 0$.

4.2.2 Eixo fácil paralelo ao campo

Neste caso, o hamiltoniano do sistema é aquele dado na equação 4.4 e o hamiltoniano tentativa é

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i^N n_i S_{iz} - \sum_i^N p_i S_{iz}^2. \quad (4.13)$$

onde n_i e p_i são os parâmetros variacionais do problema. A energia livre do sistema nessa aproximação é então dada por

$$G_{MF}(T, H, k, N) = \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j - k_B T \ln \left(\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta[(H+J \sum_j^q m_j) S_{iz} + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \right) \quad (4.14)$$

onde $a = \sqrt{1 - S_{iy}^2 - S_{iz}^2}$ e $b = \sqrt{1 - S_{iz}^2}$.

A magnetização média de cada spin da partícula é dada então por

$$m_i = \langle S_{iz} \rangle = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta[(H+J \sum_j^q m_j) S_{iz} + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta[(H+J \sum_j^q m_j) S_{iz} + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}, \quad (4.15)$$

e $\langle S_{ix} \rangle = \langle S_{iy} \rangle = 0$.

4.2.3 Eixo fácil perpendicular ao campo

O hamiltoniano do modelo é dado na equação 4.5 e escolhemos para o hamiltoniano tentativa

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i^N n_i S_{iz} - \sum_i^N q_i S_{ix} - \sum_i^N p_i S_{ix}^2. \quad (4.16)$$

onde n_i , q_i e p_i são os parâmetros variacionais do problema. A energia livre do sistema nessa aproximação é então dada como

$$G_{MF}(T, H, k, N) = \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (m_{ix} m_{jx} + m_{iz} m_{jz}) - k_B T \ln \left(\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta[(H+J \sum_j^q m_{jz}) S_{iz} + (J \sum_j^q m_{jx}) S_{ix} + k S_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \right), \quad (4.17)$$

onde $a = \sqrt{1 - S_{iy}^2 - S_{iz}^2}$ e $b = \sqrt{1 - S_{iz}^2}$.

A magnetização média de cada spin da partícula toma a seguinte forma

$$m_{iz} = \langle S_{iz} \rangle = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta[(H+J \sum_j^q m_{jz})S_{iz} + (J \sum_j^q m_{jx})S_{ix} + kS_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta[(H+J \sum_j^q m_{jz})S_{iz} + (J \sum_j^q m_{jx})S_{ix} + kS_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}, \quad (4.18)$$

$$m_{ix} = \langle S_{ix} \rangle = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix} e^{\beta[(H+J \sum_j^q m_{jz})S_{iz} + (J \sum_j^q m_{jx})S_{ix} + kS_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta[(H+J \sum_j^q m_{jz})S_{iz} + (J \sum_j^q m_{jx})S_{ix} + kS_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}, \quad (4.19)$$

e $\langle S_{iy} \rangle = 0$.

Em todos os três casos a magnetização média da partícula é dada por

$$\vec{m}(T, H, k) = \frac{1}{N} \sum_i^N (m_{ix} \hat{x} + m_{iz} \hat{z}). \quad (4.20)$$

Nos três casos considerados encontramos um sistema de equações acopladas para as magnetizações locais da partícula na aproximação de campo médio. Para se resolver esse sistema de equações, dado determinado conjunto de valores de temperatura, campo magnético externo e constante de anisotropia, utilizamos os métodos de solução numérica de integrais triplas [77] e as mesmas sub-rotinas numéricas de convergência global já utilizadas nos capítulos anteriores.

4.3 Simulações de Monte Carlo

Além da aproximação de campo médio, o modelo para uma partícula tridimensional ferromagnética apresentado neste capítulo, foi também investigado através de simulações de Monte Carlo. Em cada passo de Monte Carlo (*pMC*) foram realizadas N (N é o número de spins da partícula) tentativas para se mudar o estado da partícula de acordo com o algoritmo de Metrópolis [54, 60, 78]. Neste caso de spins contínuos, o número de passos de Monte Carlo utilizados foi de 5×10^4 *pMC*, que é dez vezes maior que o número utilizado para o modelo de Ising. Os primeiros 2×10^4 *pMC* foram desprezados devido ao processo de termalização.

No algoritmo utilizado calcula-se a magnetização média da partícula, bem como, suas componentes nas direções x , y e z , em função da temperatura, campo magnético externo e anisotropia da partícula. Inicialmente, esses valores são obtidos através da média entre os spins da partícula para cada pMC após o processo de termalização:

$$m_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{ix}, \quad (4.21)$$

$$m_y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{iy}, \quad (4.22)$$

$$m_z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{iz}, \quad (4.23)$$

$$m_{tot} = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}. \quad (4.24)$$

Em seguida, as médias são realizadas considerando todos os passos de Monte Carlo após a termalização, obtendo-se finalmente $\langle m_x \rangle$, $\langle m_y \rangle$, $\langle m_z \rangle$ e $\langle m_{tot} \rangle$, para cada valor de temperatura, campo e anisotropia.

4.4 Resultados e conclusões

Inicialmente apresentamos os resultados obtidos na aproximação de campo médio. No caso de uma partícula isotrópica, a Fig. 4.2 representa as curvas típicas de magnetização para uma partícula de seis camadas. Nesta figura mostramos a magnetização e a susceptibilidade em função da temperatura, quando o campo magnético externo é nulo. Como pode ser verificado, essas curvas caracterizam um comportamento ferromagnético para a partícula, com uma temperatura crítica $T_c = 1,92J/k_B$.

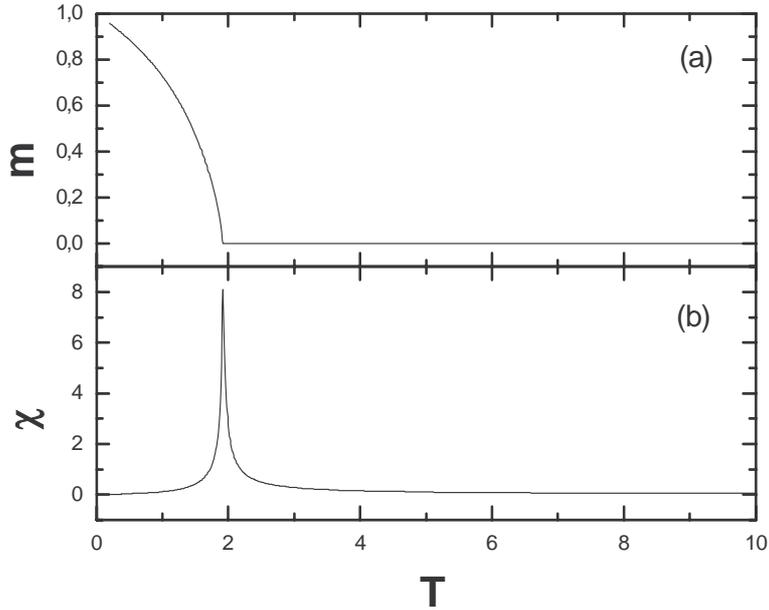


Figura 4.2: (a) Magnetização média por spin e (b) susceptibilidade de uma partícula ferromagnética isotrópica medida em função da temperatura a campo nulo, na aproximação de campo médio. A temperatura é medida em unidades de J/k_B .

Na Fig.4.3 apresentamos os valores obtidos para a temperatura crítica da partícula em função de seu tamanho. Como esperado, a temperatura crítica da partícula aumenta com seu tamanho até o limite termodinâmico do sistema [26, 55]. Pode-se verificar, neste caso, que partículas com oito ou mais camadas de spins já são suficientemente grandes para serem consideradas como um sistema infinito.

No caso de uma partícula com eixo de fácil magnetização paralelo ao campo magnético externo, tem-se as mesmas curvas típicas apresentadas na Fig. 4.2, ou seja, a partícula apresenta um comportamento ferromagnético com sua magnetização na direção z , que é a direção do campo magnético externo. Na Fig.4.4 vemos a temperatura crítica da partícula em função de seu tamanho, para diferentes valores da constante de anisotropia. Como pode ser verificado, a temperatura crítica aumenta com a magnitude da constante de anisotropia, ou seja, no caso de uma partícula bastante anisotrópica, torna-se mais difícil desmagnetizá-la, necessitando-se de uma maior quantidade de energia térmica para

que isso possa ocorrer.

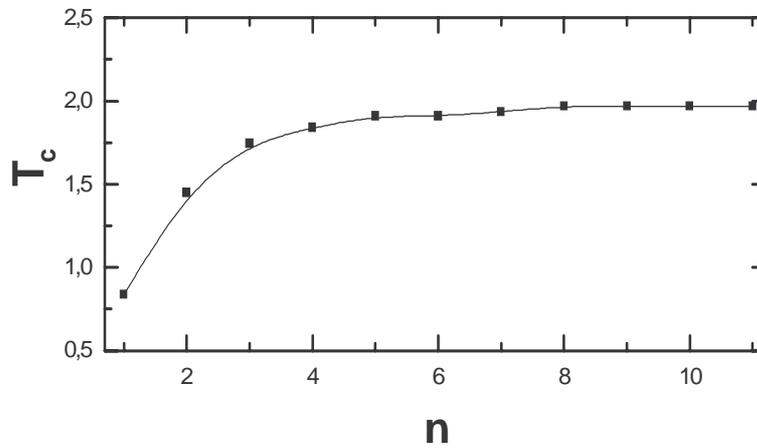


Figura 4.3: Temperatura crítica de uma partícula isotrópica em função de seu número de camadas, n , obtida na aproximação de campo médio. A temperatura é medida em unidades de J/k_B .

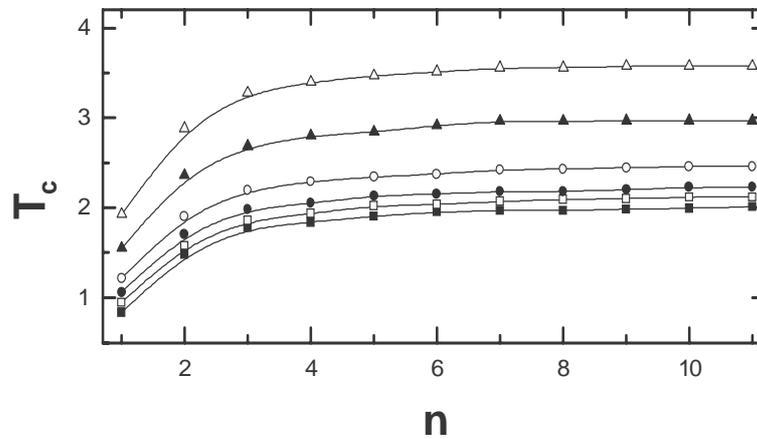


Figura 4.4: Temperatura crítica de uma partícula com eixo de fácil magnetização paralelo ao campo em função de seu número de camadas, n , e do valor da constante de anisotropia, obtida na aproximação de campo médio. De baixo para cima: $k = 0,1J$, $k = 0,5J$, $k = 1,0J$, $k = 2,0J$, $k = 5,0J$ e $k = 10,0J$. A temperatura é medida em unidades de J/k_B .

As mesmas curvas típicas de magnetização e susceptibilidade são obtidas quando

o eixo de fácil magnetização da partícula é perpendicular à direção do campo magnético externo. A diferença ocorre apenas na direção da magnetização total da partícula: neste caso, a partícula tem magnetização não nula na direção x , a direção de seu eixo fácil. A temperatura crítica do sistema apresenta a mesma dependência com a constante de anisotropia e com o tamanho da partícula que na Fig. 4.4.

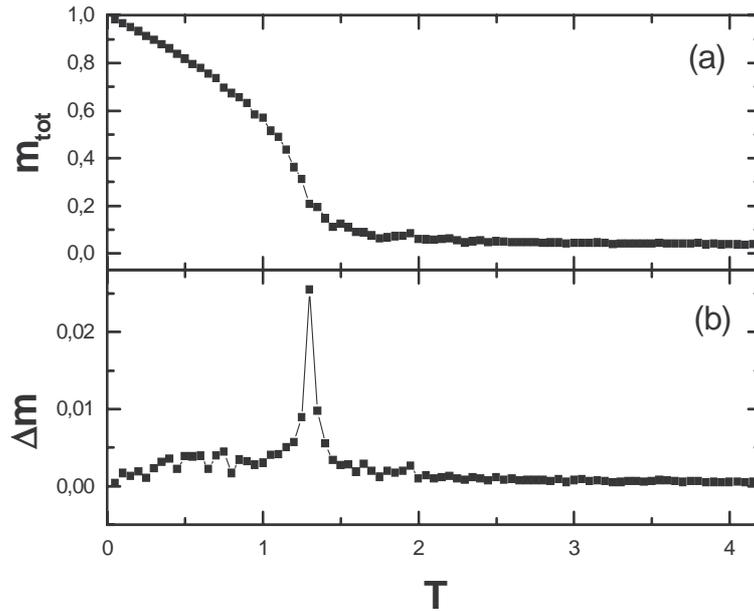


Figura 4.5: (a) Magnetização média por spin e (b) susceptibilidade de uma partícula ferromagnética isotrópica medida em função da temperatura a campo nulo, nas simulações de Monte Carlo. A temperatura é medida em unidades de J/k_B .

Apresentamos a seguir os resultados obtidos à partir das simulações de Monte Carlo. Vemos na Fig. 4.5 a curva de magnetização típica obtida no caso da partícula isotrópica. Nesta figura tem-se a magnetização média por spin e a susceptibilidade de uma partícula de seis camadas. A magnetização média total da partícula é a própria componente da magnetização na direção z . De forma similar aos resultados obtidos na aproximação de campo médio, a partícula apresenta um comportamento ferromagnético e, nas simulações de Monte Carlo, obtemos $T_c = (1,29 \pm 0,02)J/k_B$ para uma partícula de seis camadas.

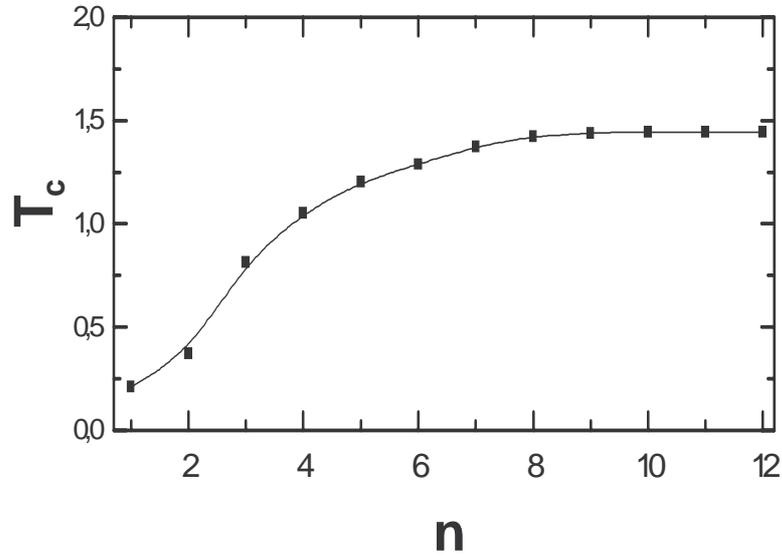


Figura 4.6: *Temperatura crítica de uma partícula isotrópica em função de seu número de camadas, n , obtida nas simulações de Monte Carlo. A temperatura é medida em unidades de J/k_B .*

Conforme podemos ver na Fig. 4.6, a temperatura crítica (na verdade a temperatura pseudo-crítica) aumenta com o tamanho da partícula até se atingir o limite termodinâmico. No caso das simulações de Monte Carlo este limite é alcançado para uma partícula de nove camadas, para a qual obtém-se $T_c = (1,44 \pm 0,02)J/k_B$, que está em ótimo acordo com o valor obtido no caso de um sistema ferromagnético isotrópico infinito [83].

As simulações para a partícula com o eixo fácil paralelo ao campo levam a resultados semelhantes aos obtidos via aproximação de campo médio. Por exemplo, as curvas de magnetização apresentam as mesmas características do caso isotrópico, sendo que a temperatura aumenta com o aumento da magnitude da constante de anisotropia (Fig. 4.7).

Também obtemos concordância entre os resultados da aproximação de campo médio e das simulações de Monte Carlo quando o eixo fácil da partícula é perpendicular

ao campo magnético. A dependência da temperatura crítica com o tamanho e valor da anisotropia é dada pelas mesmas curvas apresentadas na Fig. 4.7.

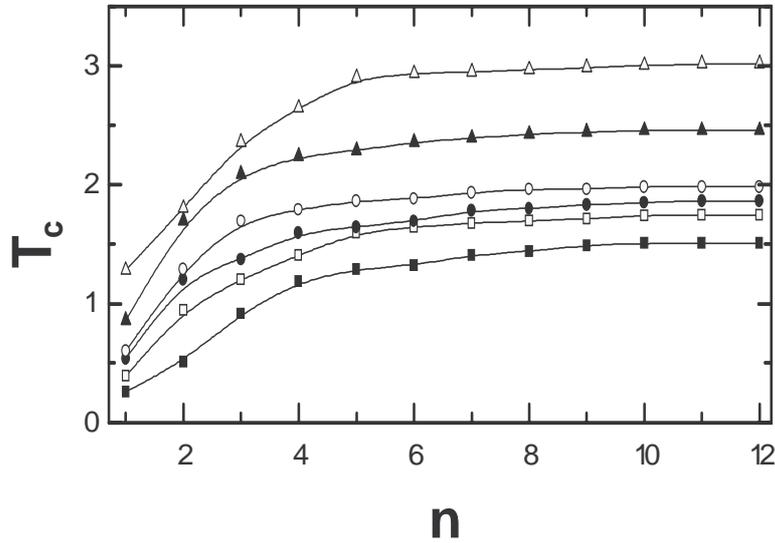


Figura 4.7: Temperatura crítica de uma partícula com eixo de fácil magnetização paralelo ao campo em função de seu número de camadas, n , e do valor da constante de anisotropia, obtida nas simulações de Monte Carlo. De baixo para cima: $k = 0,1J$, $k = 0,5J$, $k = 1,0J$, $k = 2,0J$, $k = 5,0J$ and $k = 10,0J$. A temperatura é medida em unidades de J/k_B .

A semelhança encontrada para o comportamento do modelo (obtido tanto através da aproximação de campo médio, quanto através de simulações de Monte Carlo) nos casos em que o eixo de fácil magnetização da partícula é paralelo ou perpendicular à direção do campo magnético é um resultado que vai contra o previsto no caso de uma partícula suficientemente pequena para ser considerada um domínio único. No caso de uma partícula de domínio único, Vargas e colaboradores [44] mostraram que esta apresenta um comportamento ferromagnético quando seu eixo de fácil magnetização é paralelo ao campo magnético externo, e um comportamento antiferromagnético quando seu eixo de anisotropia é perpendicular ao campo. Para o modelo considerado neste capítulo, observando-se o hamiltoniano para cada caso analisado (eqs. 4.3, 4.4, 4.5), percebe-se que

o estado fundamental do sistema é sempre um estado ferromagnético, independentemente do valor da anisotropia e da direção do campo magnético externo.

4.5 Perspectivas de trabalhos futuros

No caso da partícula tridimensional, a primeira idéia para a continuação do trabalho seria o estudo da mesma com interações antiferromagnéticas. Boa parte desse trabalho, entretanto, é apresentado no próximo capítulo. Ainda no caso ferromagnético, seria interessante adicionar-se alguns ingredientes ao modelo a fim de torná-lo um pouco mais próximo de um sistema real. A primeira delas seria a introdução de anisotropias diferentes para os spins da superfície da partícula, como por exemplo, uma anisotropia radial. Outra modificação interessante seria o uso de constantes de troca diferentes entre os spins do núcleo e os da borda da partícula. Essas duas modificações seriam principalmente importantes na análise dos efeitos de superfície nas propriedades magnéticas da partícula. No caso de se considerar aglomerados de partículas seria necessário a adição de uma contribuição dipolar ao hamiltoniano do sistema.

Capítulo 5

Diagrama de fases de partículas antiferromagnéticas

O diagrama de fases de sistemas antiferromagnéticos uniaxiais tem sido bastante investigado desde o resultado, anunciado por Néel, de que esse tipo de sistema pode apresentar transições de fases induzidas pela aplicação de campos magnéticos fortes [84]. Utilizando a descrição microscópica de Néel, quando o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo de fácil magnetização do sistema, para valores do campo menores que um campo de transição, H_{SF} , este apresenta um ordenamento antiferromagnético. Para esses valores de campo, os momentos magnéticos do material pertencem a duas sub-redes de magnetizações opostas ao longo do eixo fácil e o sistema apresenta uma magnetização *staggered* paralela à direção do campo magnético. Ainda considerando o campo magnético externo paralelo ao eixo fácil do sistema, ao se aumentar a sua magnitude além de H_{SF} , as magnetizações das sub-redes giram abruptamente em relação ao campo, formando ângulos de aproximadamente 90° em relação a este. Essa fase, onde o sistema apresenta uma magnetização *staggered* perpendicular à direção do campo magnético é a chamada fase spin-flop. Aumentando-se ainda mais a magnitude do campo magnético externo, as magnetizações das sub-redes do sistema giram na direção do campo, alcançando em $H = H_P$ outra fase de equilíbrio: a fase paramagnética. A fim de melhor ilustrar esse interessante diagrama de fases, na Fig. 5.1 (a) apresentamos um esboço deste, no plano temperatura *versus* campo magnético. Neste diagrama as três diferentes fases e as linhas

de transição do sistema podem ser observadas. É importante ressaltar que somente vinte anos depois do trabalho de Néel, o diagrama de fases completo desse tipo de sistema pôde ser medido, principalmente devido à necessidade de termos grandes campos magnéticos [85, 86, 87]. Após esses trabalhos iniciais, as transições de fases num sistema antiferromagnético uniaxial com um campo magnético aplicado paralelamente ao seu eixo fácil foram sistematicamente investigadas, de forma a produzir-se uma apreciável literatura, tanto com análises experimentais [88, 89, 90], quanto teóricas [45, 46, 47, 91, 92, 93, 94] sobre esse assunto.

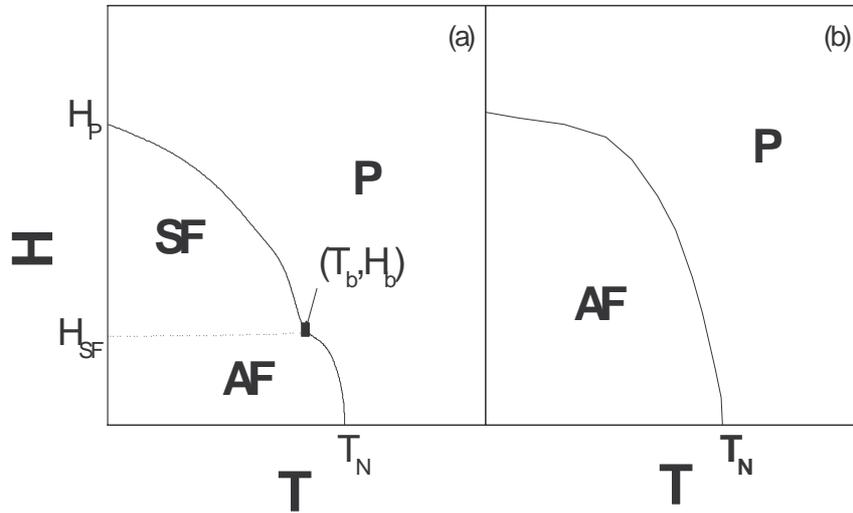


Figura 5.1: *Representação esquemática do diagrama de fases de um sistema antiferromagnético uniaxial com campo magnético externo aplicado (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo fácil do sistema. AF representa a fase antiferromagnética, SF a fase spin-flop, e P a fase paramagnética do sistema.*

Conforme podemos ver na fig. 5.1 (b), quando o campo magnético externo é aplicado perpendicularmente ao eixo fácil, o digrama de fases torna-se mais simples: para valores de campo menores que o campo de transição H_P , o sistema encontra-se antiferromagneticamente ordenado de forma que suas sub-redes têm magnetizações opostas na direção do eixo fácil do sistema; para campo maiores que H_P as magnetizações das

sub-redes giram na direção do campo e o sistema passa para a fase paramagnética.

Nos últimos anos os sistemas antiferromagnéticos uniaxiais de baixa dimensionalidade também começaram a ser estudados desde que a existência da fase spin-flop foi teoricamente prevista em sistemas semi-infinitos [95, 96], sendo confirmada experimentalmente em super-redes magnéticas [97]. Depois desses trabalhos, várias outras investigações teóricas [98, 99, 100] e experimentais [101, 102, 103, 104] surgiram a fim de esclarecer os efeitos de superfície e a dependência do diagrama de fases com o tamanho do sistema.

Como já foi discutido no Capítulo 2 desta Tese, os efeitos de superfície e de tamanho finito são inerentes às propriedades do sistema quando consideramos o caso de pequenas partículas antiferromagnéticas. Por exemplo, sabe-se que quando o tamanho da partícula diminui a magnetização total do sistema torna-se não nula devido a não compensação das magnetizações das sub-redes [105]. Além disso, devido à desordem estrutural e a quebra de certas ligações entre os spins da superfície da partícula, esta camada não segue o ordenamento antiferromagnético do núcleo e acaba por induzir ao aparecimento de curvas de histerese não simétricas [30, 52].

Neste capítulo consideramos uma partícula antiferromagnética uniaxial em três dimensões com spins clássicos, a fim de investigar a dependência das transições de fases do sistema com o seu tamanho. Utilizamos a aproximação de campo médio e as simulações de Monte Carlo para obter o seu diagrama de fases, considerando-se a aplicação de campos magnéticos, paralelos e perpendiculares ao eixo fácil da partícula. Com o objetivo de determinar a dependência do diagrama de fases com o tamanho do sistema, consideramos partículas esféricas com raios variando de 3 até 12 unidades de rede.

Na próxima seção deste capítulo apresentamos o modelo considerado para a partícula antiferromagnética. Em seguida são apresentados os cálculos na aproximação de campo médio e os detalhes das simulações de Monte Carlo. Finalmente, são apresentados os resultados do modelo quando consideramos a aplicação de um campo paralelo ou perpendicular ao eixo de fácil magnetização da partícula.

5.1 Modelo

Assim como no capítulo anterior, para descrever a partícula antiferromagnética, consideramos um conjunto de camadas esféricas concêntricas, inscritas em uma rede cúbica. Cada sítio da rede que pertence a uma dada camada esférica da partícula contém um de seus momentos magnéticos. Os momentos magnéticos da partícula são representados por vetores unitários, definidos no espaço de três dimensões. Desta forma, $|\vec{S}_i| = 1$ e escrevemos $\vec{S}_i = (S_{ix}, S_{iy}, S_{iz})$.

O hamiltoniano de Heisenberg clássico utilizado no modelo para a partícula antiferromagnética é dado por

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i^N \sum_j^q \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i^N \vec{H} \cdot \vec{S}_i - \sum_i^N k (\hat{e}_k \cdot \vec{S}_i)^2, \quad (5.1)$$

onde consideramos apenas o acoplamento entre spins primeiros vizinhos. N representa o número de momentos magnéticos da partícula e q é o número de coordenação de cada um desses momentos ($q = 6$ para os momentos magnéticos no interior da partícula). J , com $J < 0$, é a constante de acoplamento entre os spins, \vec{H} representa o campo magnético externo, k é a magnitude da constante de anisotropia da partícula e \hat{e}_k representa a direção de seu eixo de fácil magnetização.

Também neste capítulo vamos considerar o caso em que o campo é paralelo ao eixo fácil, cujo hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i^N \sum_j^q \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i^N S_{iz} - k \sum_i^N S_{iz}^2, \quad (5.2)$$

e o caso em que o campo é perpendicular ao eixo fácil, onde o hamiltoniano é reescrito na forma

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^q J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i^N S_{iz} - k \sum_i^N S_{ix}^2. \quad (5.3)$$

Em ambos os casos consideramos que o campo magnético externo está na direção z .

5.2 Aproximação de campo médio

Novamente a aproximação de campo médio leva à obtenção das equações aproximadas para as magnetizações médias de cada spin S_i do sistema:

$$\vec{m}_i = \langle \vec{S}_i \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\vec{S}_i} \vec{S}_i e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (5.4)$$

onde a integral $\int_{\vec{S}_i}$ é realizada sobre todas as configurações de spins do sistema e Z é a sua função partição. Utilizamos a desigualdade de Bogoliubov, e para o caso em que o campo e o eixo de fácil magnetização são paralelos, o hamiltoniano tentativa utilizado é

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i^N n_i S_{iz} - \sum_i^N q_i S_{ix} - \sum_i^N p_i S_{iz}^2, \quad (5.5)$$

onde n_i , q_i e p_i são os parâmetros variacionais do problema. A energia livre do sistema nessa aproximação é então dada por

$$\begin{aligned} G_{MF}(T, H, k, N) &= \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (m_{ix} m_{jx} + m_{iz} m_{jz}) \\ &\quad - k_B T \ln \left(\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta [J S_{ix} \sum_j m_{jx} + (H+J \sum_j m_{jz}) S_{iz} + k S_{iz}^2]} \right. \\ &\quad \left. \cdot dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \right), \end{aligned} \quad (5.6)$$

onde $a = \sqrt{1 - S_{iy}^2 - S_{iz}^2}$ e $b = \sqrt{1 - S_{iz}^2}$.

A magnetização média de cada spin da partícula é dada então por

$$m_i = \sqrt{(m_{ix})^2 + (m_{iz})^2}, \quad (5.7)$$

onde

$$m_{ix} = \langle S_{ix} \rangle = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix} e^{\beta [J S_{ix} \sum_j m_{jx} + (H+J \sum_j m_{jz}) S_{iz} + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta [J S_{ix} \sum_j m_{jx} + (H+J \sum_j m_{jz}) S_{iz} + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}, \quad (5.8)$$

$$m_{iz} = \langle S_{iz} \rangle = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + (H+J \sum_j m_{jz}) S_{iz} + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + (H+J \sum_j m_{jz}) S_{iz} + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}, \quad (5.9)$$

e $\langle S_{iy} \rangle = 0$.

Se o campo e o eixo de fácil magnetização são perpendiculares, o hamiltoniano tentativa é

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i^N n_i S_{iz} - \sum_i^N q_i S_{ix} - \sum_i^N p_i S_{ix}^2. \quad (5.10)$$

A energia livre do sistema é dada por

$$\begin{aligned} G_{MF}(T, H, k, N) &= \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (m_{ix} m_{jx} + m_{iz} m_{jz}) \\ &\quad - k_B T \ln \left(\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + (H+J \sum_j m_{jz}) S_{iz} + k S_{ix}^2]} \right. \\ &\quad \left. \cdot dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \right), \end{aligned} \quad (5.11)$$

onde $a = \sqrt{1 - S_{iy}^2 - S_{iz}^2}$ e $b = \sqrt{1 - S_{iz}^2}$.

A magnetização média de cada spin da partícula novamente é dada por

$$m_i = \sqrt{(m_{ix})^2 + (m_{iz})^2}, \quad (5.12)$$

onde

$$m_{ix} = \langle S_{ix} \rangle = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix} e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + (H+J \sum_j m_{jz}) S_{iz} + k S_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + (H+J \sum_j m_{jz}) S_{iz} + k S_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}, \quad (5.13)$$

$$m_{iz} = \langle S_{iz} \rangle = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + (H+J \sum_j m_{jz}) S_{iz} + k S_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + (H+J \sum_j m_{jz}) S_{iz} + k S_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}, \quad (5.14)$$

e $\langle S_{iy} \rangle = 0$.

Em ambos os casos, a magnetização total da partícula pode ser calculada como

$$m(T, H) = \frac{1}{N} \sum_i^N m_i. \quad (5.15)$$

As componentes da magnetização *staggered* são dadas pelas expressões

$$m_{sx} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (m_{ix}^{(a)} - m_{ix}^{(b)}), \quad (5.16)$$

$$m_{sz} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (m_{iz}^{(a)} - m_{iz}^{(b)}), \quad (5.17)$$

e a magnetização *staggered* total é dada por

$$m_s = \sqrt{m_{sx}^2 + m_{sz}^2}. \quad (5.18)$$

Os índices (a) e (b) determinam dois grupos de spins da partícula antiferromagnética, definidos de forma que cada momento magnético da partícula que pertence ao grupo (a) possui todos os seus spins primeiros vizinhos no grupo (b) e *vice-versa*. Por exemplo, se o spin central da partícula pertence ao grupo (a) , seus seis primeiros vizinhos (que encontram-se na primeira camada da partícula) pertencem ao grupo (b) . Neste caso, os primeiros vizinhos de cada momento magnético na primeira camada da partícula pertencem ao grupo (a) e assim sucessivamente até a superfície da partícula.

Novamente, para os dois casos considerados encontramos um sistema de equações acopladas para as magnetizações locais da partícula na aproximação de campo médio. Para a solução desse sistema de equações, para um determinado conjunto de valores de temperatura, campo e constante de anisotropia, utilizamos as sub-rotinas numéricas de convergência global e as sub-rotinas de integração numérica já utilizadas nos capítulos anteriores.

5.3 Simulações de Monte Carlo

Como nos capítulos anteriores, além da aproximação de campo médio, o modelo para uma partícula tridimensional antiferromagnética foi investigado através de simulações de Monte Carlo.

No algoritmo utilizado calculamos as magnetizações média e *staggered* da partícula, bem como suas componentes nas direções x , y e z , em função da temperatura, campo e anisotropia da partícula. Em cada passo de Monte Carlo determinamos os seguintes valores médios:

$$m_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{ix}, \quad (5.19)$$

$$m_y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{iy}, \quad (5.20)$$

$$m_z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{iz}, \quad (5.21)$$

$$m_{tot} = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}, \quad (5.22)$$

$$m_{sx} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_{ix}^{(a)} - S_{ix}^{(b)}), \quad (5.23)$$

$$m_{sy} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_{iy}^{(a)} - S_{iy}^{(b)}), \quad (5.24)$$

$$m_{sz} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_{iz}^{(a)} - S_{iz}^{(b)}), \quad (5.25)$$

$$m_s = \sqrt{m_{sx}^2 + m_{sy}^2 + m_{sz}^2}. \quad (5.26)$$

$S_{i\alpha}^{(a)}$ e $S_{i\alpha}^{(b)}$ são as componentes ao longo da direção α ($\alpha = x, y, z$) do i -ésimo spin da partícula que pertence ao grupo (a) ou (b) de spins, respectivamente. Em seguida, as médias são tomadas considerando-se todos os passos de Monte Carlo após o processo de termalização do sistema.

5.4 Resultados e conclusões

A fim de tornar a apresentação dos resultados obtidos para o modelo da partícula antiferromagnética mais clara, optamos pela divisão desta seção em duas outras subseções de forma a discutir melhor os casos em que o campo magnético externo é aplicado paralelamente ou perpendicularmente ao eixo de fácil magnetização da partícula.

5.4.1 Campo paralelo ao eixo fácil

Para um sistema infinito, em $T = 0$, os valores dos campos de transição H_{SF} e H_P são dados pelas expressões [45, 46, 47]:

$$H_{SF}^{inferior}(0) = 2S(zJ - k)\sqrt{\frac{k}{zJ + k}}, \quad (5.27)$$

$$H_{SF}^{superior}(0) = 2S\sqrt{k(zJ + k)}, \quad (5.28)$$

$$H_P(0) = 2S(zJ - k), \quad (5.29)$$

onde os índices *inferior* e *superior* estão relacionados, respectivamente, com os limites de estabilidade das fases SF (inferior) e antiferromagnética (superior), obtidos pela teoria de ondas de spin, para as linhas de transição de primeira ordem entre as fases antiferromagnética e spin-flop. Nessas expressões e no restante deste capítulo J significa $|J|$.

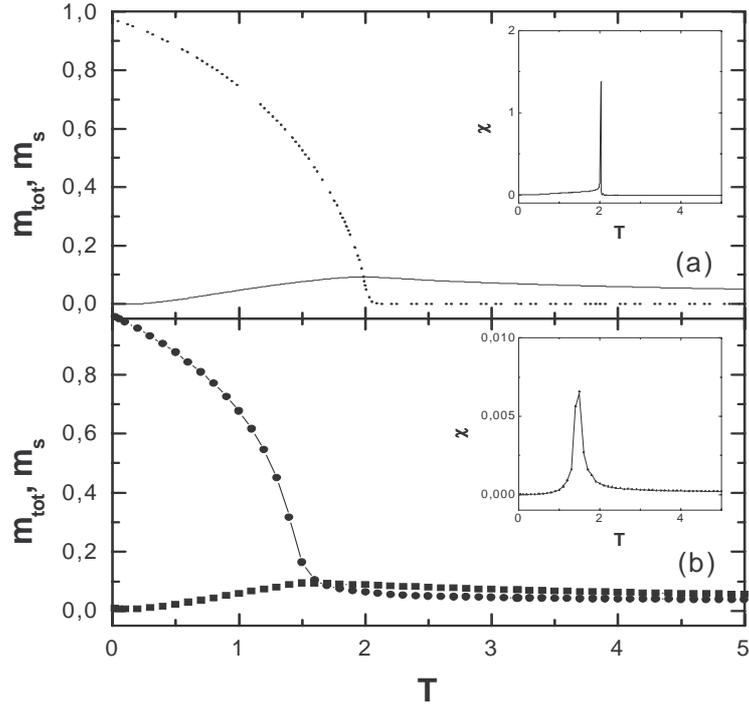


Figura 5.2: Magnetização média por spin e magnetização staggered de uma partícula antiferromagnética num campo $H = 1.0J$ aplicado paralelamente ao seu eixo fácil, (a) na aproximação de campo médio, e (b) nas simulações de Monte Carlo. As linhas contínua (a) e com quadrados (b) representam os valores da magnetização média da partícula, enquanto que as linhas pontilhada (a) e com círculos (b) representam os valores da magnetização staggered. Os destaques mostram a susceptibilidade da partícula. A temperatura é medida em unidades de J/k_B .

Na Fig. 5.2 vemos a magnetização média e a magnetização *staggered* de uma partícula de seis camadas em função da temperatura para $H = 1,0J$ e $k = 0,5J$. Para esses valores, temos nesta figura um campo magnético menor que o previsto pela expressão 5.27 para $H_{SF}^{inferior}(0)$. No destaque apresentado na figura representamos a susceptibilidade da partícula em função da temperatura. Conforme podemos observar, a partícula apresenta um ordenamento antiferromagnético paralelo ao campo magnético para $T < T_c$, onde $T_c = 2,03J/k_B$ e $T_c = (1,53 \pm 0,05)J/k_B$ na aproximação de campo médio e nas simulações de Monte Carlo, respectivamente. Aumentando-se a temperatura, cada momento magnético da partícula não alinhado com o campo magnético gira nesta direção, e a partícula continuamente alcança um estado paramagnético no ponto crítico, $T_c(H)$. A Fig.

5.3 exhibe as curvas de magnetização da partícula para um campo magnético $H = 8,0J$ e $k = 0,5J$. Neste caso, onde $H_{SF}^{superior}(0) < H < H_P(0)$ o ordenamento antiferromagnético da partícula é substituído por um ordenamento típico da fase spin-flop. Nesta fase a magnetização *staggered* é perpendicular ao campo magnético e sua magnetização média apresenta uma componente não nula paralela ao campo. Novamente, aumentando-se a temperatura do sistema, a partícula alcança uma fase paramagnética numa temperatura crítica que depende do valor do campo magnético considerado.

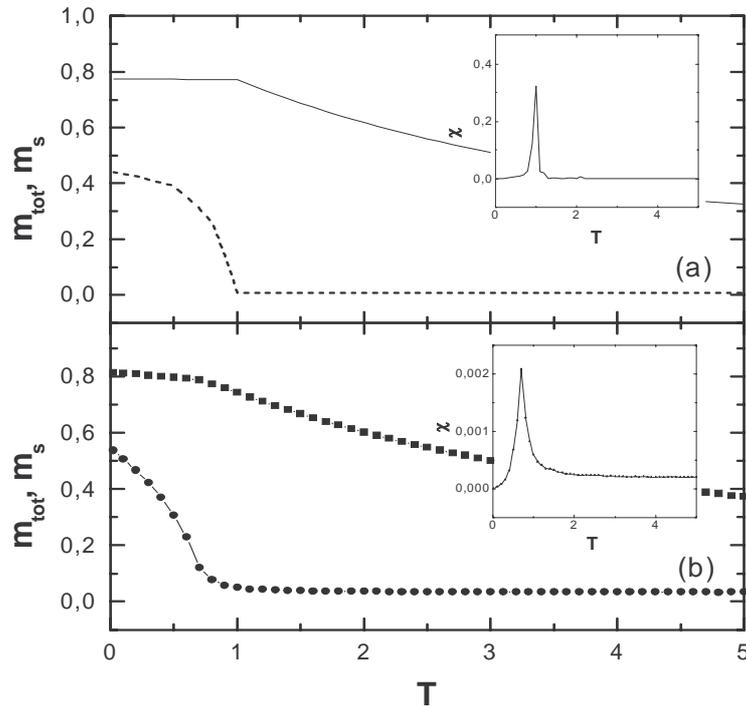


Figura 5.3: Magnetização média por spin e magnetização *staggered* de uma partícula antiferromagnética num campo $H = 8,0J$ aplicado paralelamente ao seu eixo fácil, (a) na aproximação de campo médio, e (b) nas simulações de Monte Carlo. As linhas contínua (a) e com quadrados (b) representam os valores da magnetização média da partícula, enquanto que as linhas pontilhada (a) e com círculos (b) representam os valores da magnetização *staggered*. Os destaques mostram a susceptibilidade da partícula em função da temperatura. A temperatura é medida em unidades de J/k_B .

Os diagramas de fases completos da partícula no plano temperatura *versus* campo magnético obtidos através da aproximação de campo médio e pelas simulações de Monte Carlo, são apresentados na figura 5.4. No diagrama, a linha de transição que separa

as fases antiferromagnética e paramagnética é contínua. Esta linha foi obtida por duas formas diferentes: numa delas, fixamos a temperatura e variamos o campo magnético externo; noutra, fixamos o campo e variamos a temperatura (como mostrado na Fig. 5.2).

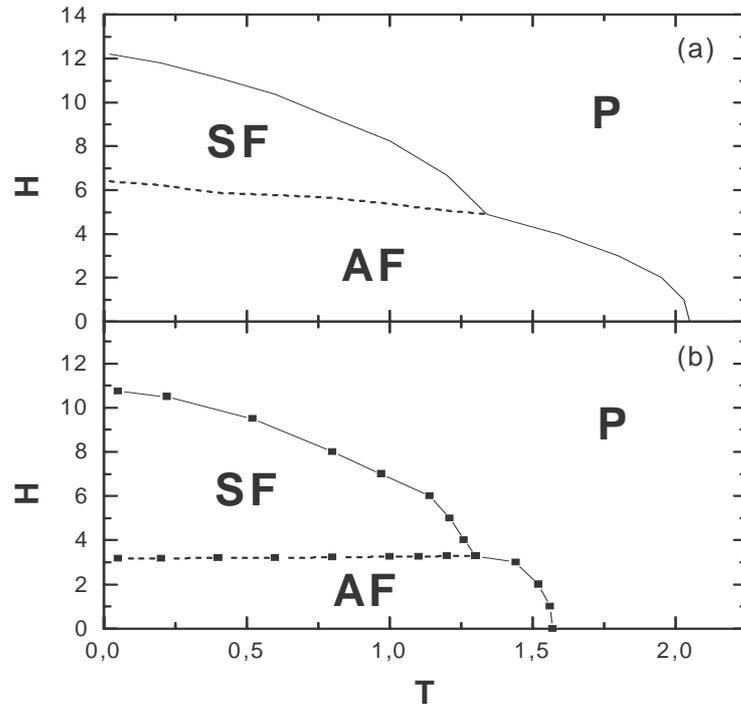


Figura 5.4: Diagrama de fases no plano temperatura versus campo magnético de uma partícula antiferromagnética com seis camadas submetida a um campo paralelo ao seu eixo fácil. (a) Resultados da aproximação de campo médio e (b) resultados das simulações de Monte Carlo. AF, SF e P representam as fases antiferromagnética, spin-flop e paramagnética, respectivamente.

Para se determinar a fronteira entre as fases spin-flop e paramagnética acompanhamos o comportamento das componentes da magnetização *staggered* perpendiculares ao campo magnético externo, bem como o comportamento da magnetização média da partícula em função da temperatura para cada valor de campo aplicado (como mostrado na Fig. 5.3). Assim como no caso da transição entre as fases antiferromagnética e paramagnética, a transição entre as fases spin-flop e paramagnética também é contínua.

Por outro lado, a linha de transição entre as fases antiferromagnética e spin-

flop é de primeira ordem. Esta transição foi estudada, investigando-se o comportamento das magnetizações *staggered* e média da partícula em função do campo externo aplicado para vários valores fixos de temperatura. Por exemplo, na Fig. 5.5, a temperatura é fixada em $T = 0,40J/k_B$ e o valor do campo magnético externo varia. Como sabemos, para os valores de campo magnético considerados nesta figura, a magnetização *staggered* encontra-se na direção do campo na fase antiferromagnética e é perpendicular a ele na fase spin-flop. Notamos uma descontinuidade na magnetização total para um dado valor do campo, caracterizando assim, a transição de primeira ordem entre as fases AF e SF .

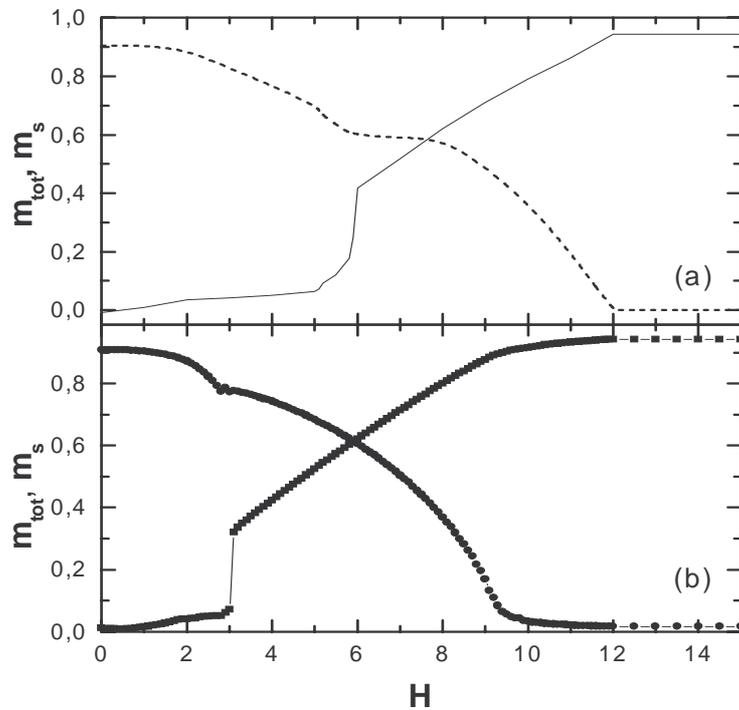


Figura 5.5: Magnetização média por spin e magnetização *staggered* de uma partícula antiferromagnética na temperatura $T = 0,40J/k_B$ em função do campo aplicado paralelamente ao seu eixo fácil, (a) na aproximação de campo médio, e (b) nas simulações de Monte Carlo. As linhas contínua (a) e com quadrados (b) representam os valores da magnetização média da partícula, enquanto que as linhas pontilhada (a) e com círculos (b) representam os valores da magnetização *staggered*.

As duas linhas contínuas que separam a fase paramagnética das fases spin-flop e antiferromagnética encontram-se num ponto bicrítico. A linha de primeira ordem, que

separa as fases antiferromagnética e spin-flop também termina nesse ponto bicrítico. Para um partícula de seis camadas, a posição do ponto bicrítico no diagrama de fases da Fig. 5.4 é $T_b = 1,34J/k_B$ e $H_b = 4,90J$ nos cálculos de campo médio, e $T_b = (1,30 \pm 0,05)J/k_B$ e $H_b = (3,28 \pm 0,05)J$ nas simulações de Monte Carlo.

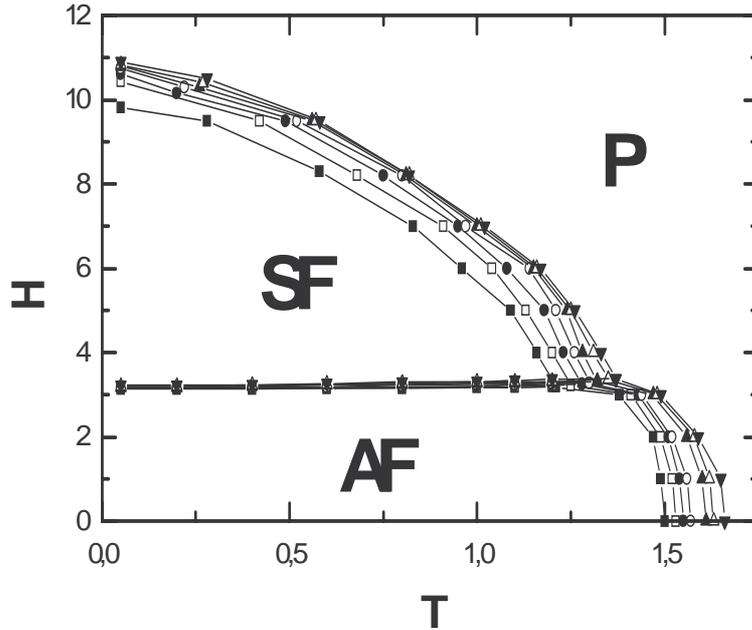


Figura 5.6: *Diagrama de fases no plano temperatura versus campo magnético de uma partícula antiferromagnética submetida a um campo magnético paralelo ao seu eixo fácil, obtido através das simulações de Monte Carlo. De baixo pra cima: $n = 3, 4, \dots, 9$, onde n é o número de camadas da partícula. AF, SF e P representam as fases antiferromagnética, spin-flop e paramagnética, respectivamente.*

Na figura 5.6 apresentamos o diagrama de fases obtido através de simulações de Monte Carlo para partículas esféricas cujos raios variam de 3 até 9 espaçamentos de rede, sendo que para este último tamanho já atingimos o limite termodinâmico do sistema. Os resultados obtidos através da aproximação de campo médio apresentam o mesmo tipo de comportamento. A temperatura de Néel e o valor do campo crítico separando a fase paramagnética das fases antiferromagnética e spin-flop, bem como do campo de transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop, crescem com o aumento do raio

da partícula até o limite termodinâmico do sistema que se verifica para uma partícula com nove camadas. Para uma partícula com nove camadas, por exemplo, a temperatura de Néel obtida é $T_N = (1,70 \pm 0,05)J/k_B$ e, em $T = 0$, $H_{SF} = (3,22 \pm 0,05)J$ e $H_P = (10,96 \pm 0,05)J$, que estão em ótimo acordo com os resultados encontrados na literatura para um sistema infinito [45, 47]. Examinando-se os valores de H_{SF} e H_P em $T = 0$ para diferentes tamanhos de partículas, pode-se observar que ambos diminuem com a diminuição do diâmetro da partícula, com uma dependência do tipo $1/d^\alpha$, onde d é o diâmetro da partícula. No caso de $H_{SF}(0)$ obtém-se $\alpha = 0,97 \pm 0,05$, que concorda com o valor experimental obtido por Zysler e colaboradores [103]. Por outro lado, para $H_P(0)$ obtém-se $\alpha = 2,54 \pm 0,05$. Para a dependência da temperatura de Néel ($H = 0$) com o tamanho da partícula, também verificamos uma dependência do tipo $1/d^\alpha$ com $\alpha = 1,51 \pm 0,05$. Considerando-se ainda a dependência da localização no diagrama de fases do ponto bicrítico com o tamanho da partícula, vemos que tanto H_b quanto T_b decrescem com a diminuição do seu diâmetro. Novamente, neste caso, a dependência é do tipo $1/d^\alpha$ com $\alpha = 1,98 \pm 0,05$ para H_b e $\alpha = 1,97 \pm 0,05$ para T_b .

Também investigamos a dependência das fronteiras de fases na região de baixas temperaturas. Neste caso, para todos os tamanhos de partículas considerados, a fronteira entre as fases spin-flop e paramagnética decresce com a temperatura segundo uma lei do tipo $T^{3/2}$, que coincide com o previsto pela teoria de ondas de spin para sistemas antiferromagnéticos uniaxiais [45, 47, 48]. Com relação à fronteira entre as fases antiferromagnética e spin-flop, verificamos que o valor do campo de transição cresce com a temperatura segundo uma lei do tipo $T^{7/2}$, que concorda com os resultados obtidos para a fronteira termodinâmica entre essas duas fases na teoria de ondas de spin [49].

5.4.2 Campo perpendicular ao eixo fácil

Na Fig. 5.7 mostramos as curvas de magnetização de uma partícula antiferromagnética quando ela está sob a ação de um campo magnético externo, $H = 5,0J$, perpendicular ao seu eixo de fácil magnetização para $k = 0,5J$. Os resultados são obtidos

tanto na aproximação de campo médio, quanto através de simulações de Monte Carlo. Nessa figura, exibimos a magnetização média, a magnetização *staggered* e a susceptibilidade em função da temperatura para uma partícula de seis camadas. Como se pode verificar, para este valor de campo magnético, a partícula apresenta um típico ordenamento antiferromagnético para temperaturas menores que T_c . No caso da aproximação de campo médio obtém-se $T_c = 1,70J/k_B$ e nas simulações de Monte Carlo obtém-se $T_c = (1,43 \pm 0,05)J/k_B$.

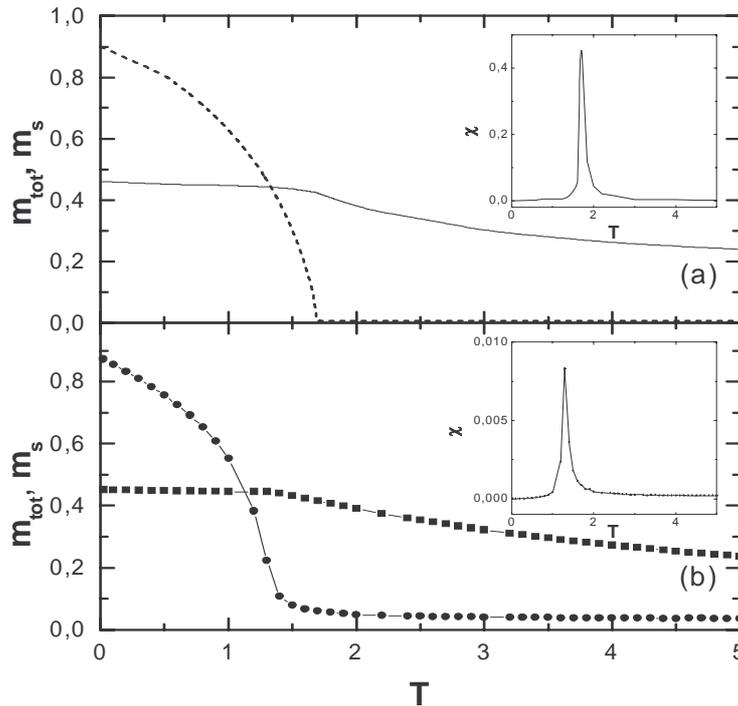


Figura 5.7: Magnetização média por spin e magnetização *staggered* de uma partícula antiferromagnética para um campo $H = 5.0J$ aplicado perpendicularmente ao seu eixo fácil, (a) na aproximação de campo médio, e (b) nas simulações de Monte Carlo. As linhas contínua (a) e com quadrados (b) representam os valores da magnetização média da partícula, enquanto que as linhas pontilhada (a) e com círculos (b) representam os valores da magnetização *staggered*. Os destaques mostram a susceptibilidade da partícula em função da temperatura. A temperatura é medida em unidades de J/k_B .

O ordenamento antiferromagnético é perpendicular ao campo magnético, ficando na direção x para baixas temperaturas. Aumentando-se a temperatura, os momentos magnéticos da partícula giram na direção do campo (z) e, em $T = T_c$, a partícula assume um estado

paramagnético com seus momentos magnéticos paralelos ao campo magnético externo.

Os diagramas de fases da partícula antiferromagnética com simetria uniaxial sob a ação de um campo magnético perpendicular ao seu eixo fácil, obtidos através da aproximação de campo médio e de simulações de Monte Carlo, são mostrados na Fig. 5.8. Esses diagramas foram construídos considerando-se uma partícula de seis camadas. A linha crítica separa a fase em que a partícula apresenta um ordenamento antiferromagnético, com uma magnetização *staggered* não nula, de uma fase paramagnética em que $m_s = 0$. Esta linha de separação representa as transições de fases contínuas que ocorrem entre as fases antiferromagnética e paramagnética, sendo obtida de duas formas diferentes: fixando-se a temperatura do sistema e variando-se o campo magnético, bem como fixando-se o campo magnético e variando-se a temperatura (como na Fig. 5.7).

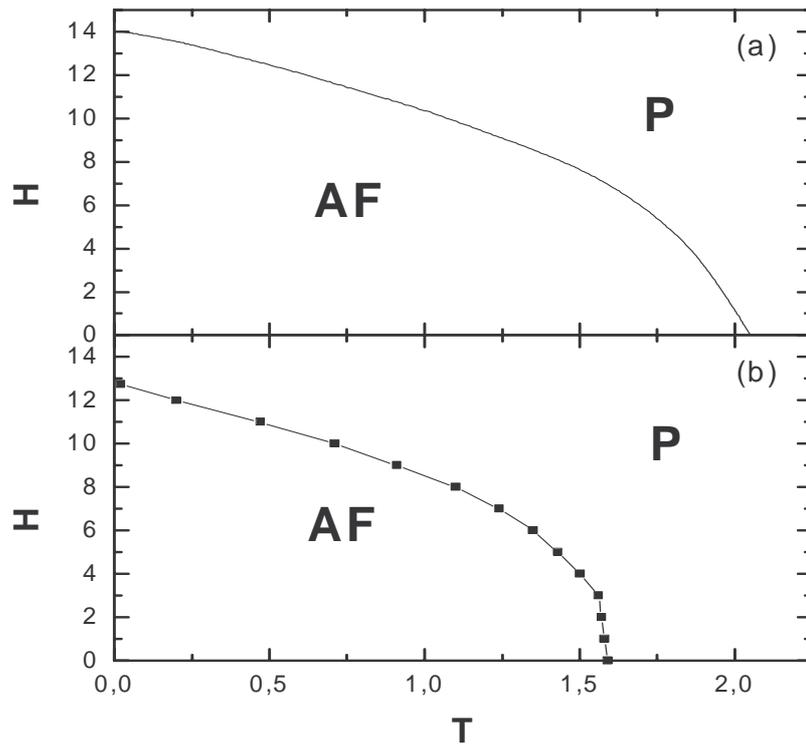


Figura 5.8: Diagramas de fases no plano temperatura versus campo de uma partícula antiferromagnética de seis camadas num campo magnético perpendicular ao seu eixo fácil. (a) Resultados da aproximação de campo médio e (b) resultados de simulações de Monte Carlo. AF e P representam as fases antiferromagnética e paramagnética, respectivamente.

A fim de mostrar a dependência da posição da linha crítica com o tamanho da partícula, na Fig. 5.9 são apresentados os vários diagramas de fases obtidos quando consideramos partículas de raios variando de 3 até 9 espaçamentos de rede. As linhas das transições obtidas para partículas com mais de nove camadas coincidem com a linha obtida para uma partícula de nove camadas, mostrando ser este o limite termodinâmico do sistema. Apesar de não mostrarmos aqui, esse mesmo comportamento é obtido no caso da aproximação de campo médio. Como esperado, a temperatura crítica e o campo crítico crescem com o tamanho da partícula até se atingir o limite termodinâmico do sistema.

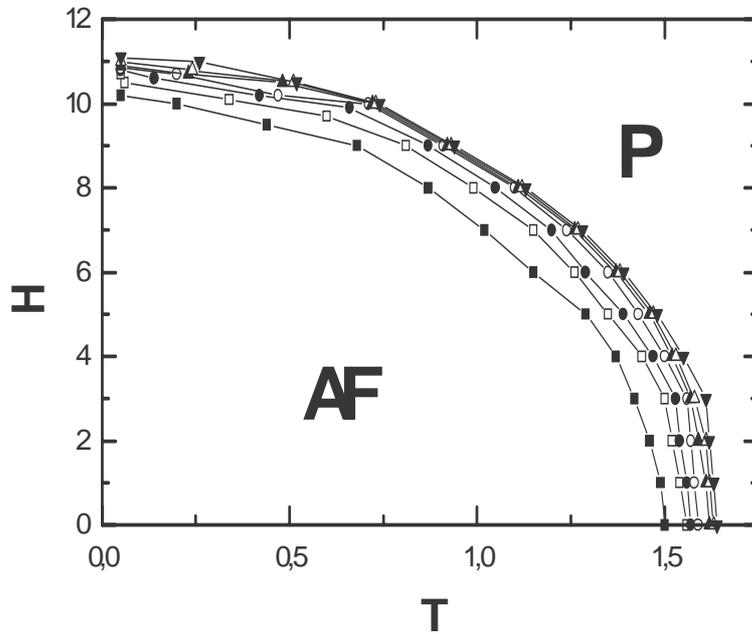


Figura 5.9: Diagrama de fases no plano temperatura versus campo de uma partícula antiferromagnética num campo magnético perpendicular ao seu eixo fácil, obtido através de simulações de Monte Carlo. De baixo pra cima: $n = 3, 4, \dots, 9$, onde n é o número de camadas da partícula. AF e P representam as fases antiferromagnética e paramagnética, respectivamente.

Assim como no caso de um campo aplicado paralelamente ao eixo fácil da partícula, examinamos os valores do campo de transição H_P em $T = 0$ para diferentes tamanhos de partículas. Notamos que este diminui com a diminuição do diâmetro da mesma com uma

dependência do tipo $1/d^\alpha$, onde d é o seu diâmetro e $\alpha = 2,51 \pm 0,05$. Para a dependência da temperatura de Néel ($H = 0$) com o tamanho da partícula, também verificamos uma dependência do tipo $1/d^\alpha$ sendo que $\alpha = 1,53 \pm 0,05$. É interessante observar que, dentro dos limites de erros dos resultados das simulações, tanto H_P quanto T_N obedecem à mesma lei observada no caso de um campo paralelo ao eixo fácil da partícula.

Finalmente, observamos que para todos os tamanhos de partículas considerados, o campo crítico decresce com a temperatura segundo uma lei do tipo T^2 na região de baixas temperaturas. Esse resultado, obtido através de simulações de Monte Carlo, concorda com o resultado obtido por meio da teoria de ondas de spin [48].

5.5 Perspectivas de trabalhos futuros

Com relação à continuação do trabalho apresentado neste capítulo, no que se refere às transições de fases apresentadas, poderíamos determinar os expoentes críticos nas transições de segunda ordem.

Uma outra linha de investigação ainda para antiferromagnetos uniaxiais tem a ver com a direção do campo magnético. Neste capítulo consideramos apenas as direções paralela e perpendicular ao eixo fácil da partícula. Poderíamos generalizar esse estudo considerando uma direção qualquer entre o campo e o eixo fácil da partícula.

Com o objetivo de tornar o modelo para uma partícula antiferromagnética um pouco mais realista, seria útil incorporar a ele algumas modificações, como por exemplo, o uso de diferentes constantes de acoplamento entre os spins da superfície. Além disso, outros tipos conhecidos de anisotropias não uniaxiais também poderiam ser incorporadas ao modelo, principalmente no que tange os spins da superfície da partícula.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta Tese investigamos o comportamento magnético de alguns modelos bastante simplificados de pequenas partículas magnéticas. Alguns dos modelos estudados descrevem, pelo menos qualitativamente, alguns dos resultados encontrados na literatura para nanopartículas magnéticas. Todos os modelos investigados foram estudados, de forma sistemática, através de simulações de Monte Carlo e aproximações de campo médio.

Nos primeiros dois modelos considerados, supomos uma partícula bidimensional, constituída por spins de Ising. Inicialmente, investigamos o comportamento de uma partícula antiferromagnética. Neste caso, supomos que seu núcleo é totalmente antiferromagnético e sua superfície apresenta uma desordem do tipo vidro de spin. Além do acoplamento entre os spins primeiros vizinhos, também levamos em conta o efeito de um campo magnético externo. Verificamos que a desordem imposta na superfície acaba por afetar o comportamento interno da partícula, de forma que as curvas de histerese obtidas para o modelo não são simétricas com relação ao campo magnético aplicado. A não simetria das curvas de histerese é uma característica observada no caso de nanopartículas antiferromagnéticas e nosso modelo mostra ser este um efeito totalmente relacionado com o tipo de desordem considerada na superfície da partícula.

Ainda considerando um modelo de partícula com spins discretos, estudamos o caso de uma partícula ferrimagnética. Neste caso, a partícula é constituída por camadas alternadas de spins de Ising $\sigma = 1/2$ e $S = 1$, dispostas em uma rede hexagonal. O

modelo leva em conta as interações intra- e inter-sub-redes e uma anisotropia uniaxial para os spins do tipo S . A escolha dos parâmetros do hamiltoniano do modelo que levam a existência de um ponto de compensação, resulta na necessidade de termos um acoplamento ferromagnético entre os spins do tipo σ . O acoplamento entre os spins S , dependendo da magnitude da constante de anisotropia, pode ser antiferro- ou ferromagnético, e deve ser balanceado de forma a nem diminuir demais a magnetização dessa sub-rede de spins e nem aumentá-la em excesso.

Os dois outros modelos estudados nesta Tese levam em conta o comportamento de uma partícula com spins contínuos em três dimensões. Além do acoplamento entre os spins primeiros vizinhos, também consideramos uma anisotropia uniaxial de íon único e o efeito de um campo magnético externo. Para o caso em que a partícula é ferromagnética, investigamos as situações em que ela é isotrópica e quando o campo magnético é aplicado paralelamente ou perpendicularmente ao seu eixo fácil. Em todos os três casos, a partícula apresenta um comportamento tipicamente ferromagnético, cuja temperatura crítica aumenta com o tamanho da partícula e com a magnitude da constante de anisotropia.

Finalmente, quando a partícula de spins contínuos apresenta um acoplamento antiferromagnético entre seus spins, investigamos o seu comportamento para campos magnéticos aplicados nas direções paralela e perpendicular ao seu eixo fácil, obtendo os seus correspondentes diagramas de fases no plano temperatura *versus* campo magnético. Observando a dependência dos campos de transição com o diâmetro da partícula (d) obtivemos, em geral, um decréscimo dessas quantidades com a diminuição de d , do tipo $1/d^\alpha$, onde α varia de acordo com o campo de transição investigado. Além da localização dos campos de transição, também determinamos a dependência com a temperatura das fronteiras de fases em baixas temperaturas. Neste caso, para todos os tamanhos de partículas considerados, a dependência mostrou-se ser a mesma observada no caso de um sistema infinito.

Como perspectivas de trabalhos futuros temos, em particular para os modelos de spins de Ising, a investigação dos mesmos num outro tipo de simetria, diferente da hexago-

nal considerada, bem como o estudo de suas propriedades magnéticas em três dimensões. Em todos os modelos considerados, seria interessante a investigação do efeito da adição de um campo dipolar ao sistema, para que possamos estudar modelos de partículas interagentes. Finalmente, destacamos a necessidade de se incorporar algum efeito de desordem de superfície, magnética ou estrutural, nos modelos para a partícula ferrimagnética, ferro- e antiferromagnética tridimensional, na tentativa de torná-los mais próximos de modelos reais de pequenas partículas magnéticas.

Apêndice A

Aproximação de campo médio via desigualdade de Bogoliubov

Neste apêndice utiliza-se a desigualdade de Bogoliubov para a obtenção da energia livre do modelo de Ising. A expressão para a energia livre é determinada para um sistema finito, como uma pequena partícula por exemplo, bem como para um sistema infinito.

A.1 Desigualdade de Bogoliubov

A desigualdade de Bogoliubov [106] afirma que a energia livre exata (G) de um sistema descrito por um hamiltoniano (\mathcal{H}) satisfaz a relação,

$$G \leq G_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0, \quad (\text{A.1})$$

onde G_0 é a energia livre tentativa, calculada através de \mathcal{H}_0 , que é uma aproximação para o hamiltoniano exato \mathcal{H} . Chamando,

$$\Phi = G_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0, \quad (\text{A.2})$$

pode-se afirmar que quanto mais próxima \mathcal{H}_0 for de \mathcal{H} , menor será o valor de Φ encontrado. Portanto, quanto melhor for a escolha de \mathcal{H}_0 , melhor será também o valor encontrado para a energia livre do sistema, aproximando-se mais do valor exato.

Vamos obter em seguida a energia livre do modelo de Ising na aproximação de campo médio. Para tanto, utiliza-se como hamiltoniano tentativa, um hamiltoniano de partículas não interagentes, por exemplo:

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i n_i \sigma_i. \quad (\text{A.3})$$

Com a expressão A.3 pode-se obter $\Phi(n_i)$ e, através da minimização desta função com relação aos seus parâmetros n_i , pode-se então determinar G_{CM} , que é a energia livre do sistema obtida na aproximação de campo médio. Ainda, da desigualdade de Bogoliubov temos

$$G \leq G_{CM}, \quad (\text{A.4})$$

onde G é a energia livre exata do modelo estudado.

A.2 Cálculo de G_{CM}

Vamos considerar um sistema bastante simplificado, constituído por um número finito de N momentos magnéticos que interagem apenas com seus primeiros vizinhos e com um campo magnético externo. Seu hamiltoniano é

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i \sum_j \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i, \quad (\text{A.5})$$

onde a soma \sum_i é realizada sobre todos os spins do sistema e a soma \sum_j é feita sobre todos os spins primeiros vizinhos do spin no sítio i . Para o cálculo da energia livre desse sistema na aproximação de campo médio, consideramos como hamiltoniano tentativa a expressão

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i n_i \sigma_i. \quad (\text{A.6})$$

Voltando à expressão de Φ , pode-se escrevê-la novamente como

$$\Phi = G_0 + \langle \mathcal{H} \rangle_0 - \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0, \quad (\text{A.7})$$

e assim, é preciso agora calcular G_0 , $\langle \mathcal{H} \rangle_0$ e $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0$.

Para as médias do tipo $\langle \dots \rangle_0$ necessitamos primeiramente calcular Z_0 , dado por

$$Z_0 = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}_0}, \quad (\text{A.8})$$

onde o somatório \sum_{σ_i} é realizado sobre todas as configurações do sistema. Usando A.6, tem-se

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta \sum_i n_i \sigma_i} \\ &= \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_i e^{\beta n_i \sigma_i} \\ &= \prod_i \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta n_i \sigma_i} \\ Z_0 &= \prod_i (2 \cosh \beta n_i). \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Podemos agora calcular $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0$, através de

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma_i\}} \mathcal{H}_0 e^{-\beta \mathcal{H}_0}, \quad (\text{A.10})$$

logo,

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma_i\}} \left(- \sum_i n_i \sigma_i \right) e^{\beta \sum_i n_i \sigma_i} \\ &= \frac{-1}{Z_0} \sum_i \sum_{\{\sigma_i\}} n_i \sigma_i \prod_i e^{\beta n_i \sigma_i} \\ &= \frac{-1}{Z_0} \sum_i n_i \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \prod_i e^{\beta n_i \sigma_i} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{-1}{Z_0} \sum_i n_i \left(\sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i e^{\beta n_i \sigma_i} \right) \prod_{l \neq i} \sum_{\{\sigma_l\}} e^{\beta n_l \sigma_l} \\
&= \frac{-1}{Z_0} \sum_i n_i (2 \sinh \beta n_i) \prod_{l \neq i} (2 \cosh \beta n_l) \\
&= - \sum_i n_i \frac{(2 \sinh \beta n_i) \prod_{l \neq i} (2 \cosh \beta n_l)}{\prod_i (2 \cosh \beta n_i)} \\
\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= - \sum_i n_i (\tanh \beta n_i). \tag{A.11}
\end{aligned}$$

Para simplificar ainda mais essa expressão pode-se calcular $\langle \sigma_i \rangle_0 = m_i$:

$$m_i = \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}_0}. \tag{A.12}$$

Substituindo-se a expressão para \mathcal{H}_0 , obtém-se então,

$$\begin{aligned}
m_i &= \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i e^{\beta \sum_i n_i \sigma_i} \\
&= \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \prod_i e^{\beta n_i \sigma_i} \\
&= \frac{1}{Z_0} \left(\sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i e^{\beta n_i \sigma_i} \right) \prod_{l \neq i} \sum_{\{\sigma_l\}} e^{\beta n_l \sigma_l} \\
&= \frac{1}{Z_0} (2 \sinh \beta n_i) \prod_{l \neq i} (2 \cosh \beta n_l) \\
&= \frac{(2 \sinh \beta n_i) \prod_{l \neq i} (2 \cosh \beta n_l)}{\prod_i (2 \cosh \beta n_i)} \\
m_i &= \tanh \beta n_i. \tag{A.13}
\end{aligned}$$

Desta forma, $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0$ pode ser escrito como

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 = - \sum_i n_i m_i. \tag{A.14}$$

Vamos agora obter $\langle \mathcal{H} \rangle_0$. Por definição,

$$\langle \mathcal{H} \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma_i\}} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}_0}, \tag{A.15}$$

logo,

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{H} \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma_i\}} \left(-\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i \right) e^{\beta \sum_i n_i \sigma_i} \\
&= -\frac{J}{2Z_0} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \sigma_j \prod_i e^{\beta n_i \sigma_i} - \frac{H}{Z_0} \sum_i \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \prod_i e^{\beta n_i \sigma_i} \\
&= -\frac{J}{2Z_0} \sum_{\langle i,j \rangle} (2 \sinh \beta n_i) (2 \sinh \beta n_j) \prod_{l \neq i,j} (2 \cosh \beta n_l) \\
&\quad - \frac{H}{Z_0} \sum_i (2 \sinh \beta n_i) \prod_{l \neq i} (2 \cosh \beta n_l) \\
&= -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{(2 \sinh \beta n_i) (2 \sinh \beta n_j) \prod_{l \neq i,j} (2 \cosh \beta n_l)}{\prod_i (2 \cosh \beta n_i)} \\
&\quad - H \sum_i \frac{(2 \sinh \beta n_i) \prod_{l \neq i} (2 \cosh \beta n_l)}{\prod_i (2 \cosh \beta n_i)} \\
&= -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (\tanh \beta n_i) (\tanh \beta n_j) - H \sum_i (\tanh \beta n_i) \\
\langle \mathcal{H} \rangle_0 &= -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j - H \sum_i m_i . \tag{A.16}
\end{aligned}$$

Para G_0 podemos escrever

$$G_0 = -k_B T \ln Z_0 . \tag{A.17}$$

Utilizando-se a expressão A.9, obtemos

$$\begin{aligned}
G_0 &= -k_B T \ln \left[\prod_i (2 \cosh \beta n_i) \right] \\
G_0 &= -k_B T \sum_i \ln (2 \cosh \beta n_i) . \tag{A.18}
\end{aligned}$$

Antes de se obter a expressão final para Φ , é interessante fazer uma simples verificação. É sabido que na aproximação de campo médio tem-se

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle . \tag{A.19}$$

Com as equações obtidas anteriormente devemos ter portanto,

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 = \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0 = m_i m_j . \quad (\text{A.20})$$

Para mostrar isso, calculamos $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0$:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \sigma_j e^{-\beta \mathcal{H}_0} \\ &= \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \sigma_j e^{\beta \sum_i n_i \sigma_i} \\ &= \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \sigma_j \prod_i e^{\beta n_i \sigma_i} \\ &= \frac{1}{Z_0} \left(\sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i e^{\beta n_i \sigma_i} \right) \left(\sum_{\{\sigma_j\}} \sigma_j e^{\beta n_j \sigma_j} \right) \prod_{l \neq i, j} \sum_{\{\sigma_l\}} \sigma_l e^{\beta n_l \sigma_l} \\ &= \frac{1}{Z_0} (2 \sinh \beta n_i) (2 \sinh \beta n_j) \prod_{l \neq i, j} (2 \cosh \beta n_l) \\ &= \frac{(2 \sinh \beta n_i) (2 \sinh \beta n_j) \prod_{l \neq i, j} (2 \cosh \beta n_l)}{\prod_i (2 \cosh \beta n_i)} \\ &= (\tanh \beta n_i) (\tanh \beta n_j) \\ \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 &= m_i m_j . \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Finalmente, segundo a equação A.7, podemos reescrever Φ na forma

$$\Phi = -k_B T \sum_i \ln(2 \cosh \beta n_i) - \frac{J}{2} \sum_{\langle i, j \rangle} m_i m_j - H \sum_i m_i + \sum_i n_i m_i . \quad (\text{A.22})$$

Esta expressão deve ser minimizada com relação aos seus parâmetros variacionais n_i , para que a energia livre do sistema seja encontrada, na aproximação de campo médio. Desta forma, as equações

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \equiv 0 \quad (\text{A.23})$$

resultam em

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} &= -k_B T \beta (\tanh \beta n_i) - \frac{J}{2} \left(\sum_j m_j \frac{\partial m_i}{\partial n_i} + \sum_i m_i \frac{\partial m_j}{\partial n_j} \right) - H \frac{\partial m_i}{\partial n_i} + m_i + n_i \frac{\partial m_i}{\partial n_i} \\
&= -m_i - J \sum_j m_j \frac{\partial m_i}{\partial n_i} + (n_i - H) \frac{\partial m_i}{\partial n_i} + m_i \\
&= \left(n_i - H - J \sum_j m_j \right) \frac{\partial m_i}{\partial n_i} \equiv 0, \tag{A.24}
\end{aligned}$$

e, desta forma, obtém-se para os parâmetros do hamiltoniano tentativa que minimizam Φ :

$$n_i = H + J \sum_j m_j. \tag{A.25}$$

Levando-se em conta a expressão A.13, podemos escrever que

$$m_i = \tanh \left[\beta \left(H + J \sum_j m_j \right) \right]. \tag{A.26}$$

Portanto, a energia livre do modelo de Ising na aproximação de campo médio para um sistema finito é dada por:

$$\begin{aligned}
G_{CM} &= \Phi(n_i) = -k_B T \sum_i \ln \left\{ 2 \cosh[\beta(H + J \sum_j m_j)] \right\} \\
&\quad - \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j - H \sum_i m_i + \sum_i (H + J \sum_j m_j) m_i \\
G_{CM} &= \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j - k_B T \sum_i \ln \left\{ 2 \cosh[\beta(H + J \sum_j m_j)] \right\}. \tag{A.27}
\end{aligned}$$

Para um sistema infinito, devido a sua simetria translacional, podemos escrever que

$$\begin{aligned}
n_i &= n, \\
m_i &= m, \tag{A.28}
\end{aligned}$$

e, portanto,

$$\begin{aligned} n &= H + J \sum_j m, \\ m &= \tanh[\beta(H + zJm)], \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

onde z é o número de coordenação da rede.

Usando-se a expressão A.27, pode-se então escrever a energia livre obtida através da aproximação de campo médio para um sistema com simetria translacional como

$$G_{CM}^{inf} = \frac{zNJ}{2}m^2 - Nk_B T \ln \left\{ 2 \cosh[\beta(H + zJm)] \right\}. \quad (\text{A.30})$$

Essa equação ainda pode ser apresentada numa forma mais compacta, lembrando-se que,

$$1 - \tanh^2 x = \operatorname{sech}^2 x = \frac{1}{\cosh^2 x}. \quad (\text{A.31})$$

Assim,

$$\cosh[\beta(H + zJm)] = (1 - m^2)^{-1/2}. \quad (\text{A.32})$$

Substituindo-se esse resultado na expressão A.30 tem-se, portanto,

$$G_{CM}^{inf} = \frac{zNJ}{2}m^2 - Nk_B T \ln 2 + \frac{Nk_B T}{2} \ln(1 - m^2). \quad (\text{A.33})$$

Essa é a expressão para a energia livre de um sistema infinito, com hamiltoniano de Ising, na aproximação de campo médio.

Apêndice B

Uso e abuso da aproximação de campo médio

Neste apêndice apresentamos a versão correta e diferentes formas de utilização da aproximação de campo médio para se obter a energia livre de um sistema. Vamos considerar um sistema magnético infinito cuja energia é descrita pelo hamiltoniano de Ising.

B.1 Aproximação correta

Consideremos o modelo de Ising como no Apêndice anterior, cujo hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i. \quad (\text{B.1})$$

Para calcular a energia livre desse sistema podemos escrever

$$G(T, H, N) = U - TS = \langle \mathcal{H} \rangle - TS, \quad (\text{B.2})$$

onde S é a entropia do sistema.

Voltando-se à expressão de \mathcal{H} , podemos escrever que

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - H \sum_i \langle \sigma_i \rangle . \quad (\text{B.3})$$

A aproximação de campo médio consiste em considerar que

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle . \quad (\text{B.4})$$

Em se tratando de um sistema infinito, podemos assumir a simetria translacional do sistema, e então,

$$\langle \sigma_i \rangle = \langle \sigma_j \rangle = m , \quad (\text{B.5})$$

de forma que a expressão B.3 pode ser reescrita na aproximação de campo médio por

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{zNJ}{2} m^2 - HNm , \quad (\text{B.6})$$

onde z é o número de primeiros vizinhos de cada spin do sistema e N é o número total de spins.

Precisamos agora calcular S . No caso de um sistema de N spins de Ising com magnetização m temos

$$N^\uparrow + N^\downarrow = N , \quad (\text{B.7})$$

$$N^\uparrow - N^\downarrow = Nm , \quad (\text{B.8})$$

onde N^\uparrow é o número de spins apontando na direção do campo e N^\downarrow é o número de spins apontando na direção oposta. Temos portanto que

$$N^\uparrow = N \frac{(1+m)}{2} , \quad (\text{B.9})$$

$$N^\downarrow = N \frac{(1-m)}{2} . \quad (\text{B.10})$$

Lembrando que,

$$S = k_B \ln \Omega(N, m), \quad (\text{B.11})$$

onde $\Omega(N, m)$ é o número total de configurações do sistema de N spins com magnetização m . Então, para esse sistema tem-se

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \frac{N!}{N^\uparrow! N^\downarrow!} \\ S &= k_B [\ln N! - \ln N^\uparrow! - \ln N^\downarrow!]. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Em se tratando de um sistema muito grande, pode-se considerar que N , N^\uparrow e N^\downarrow são muito grandes, de forma que pode-se usar a fórmula de Stirling:

$$\ln N! = N \ln N - N, \quad (\text{B.13})$$

de forma que

$$S = k_B [N \ln N - N^\uparrow \ln N^\uparrow - N^\downarrow \ln N^\downarrow]. \quad (\text{B.14})$$

Utilizando-se as expressões anteriores para N^\uparrow e N^\downarrow temos que

$$S = -Nk_B \left[\frac{(1+m)}{2} \ln \frac{(1+m)}{2} + \frac{(1-m)}{2} \ln \frac{(1-m)}{2} \right]. \quad (\text{B.15})$$

Com as expressões para $\langle \mathcal{H} \rangle$ e S , obtemos finalmente a expressão para $G(T, H, N; m)$:

$$G(T, H, N; m) = -\frac{zNJ}{2} m^2 - HNm + Nk_B T \left[\frac{(1+m)}{2} \ln \frac{(1+m)}{2} + \frac{(1-m)}{2} \ln \frac{(1-m)}{2} \right]. \quad (\text{B.16})$$

Esta expressão representa a energia livre do sistema na aproximação de campo médio somente quando esta for minimizada com relação ao parâmetro m , ou seja,

$$\frac{\partial G(T, H, N; m)}{\partial m} \equiv 0. \quad (\text{B.17})$$

Dados T e H , m será a magnetização do sistema se esta minimizar a energia livre. Portanto, minimizando-se G tem-se que

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G(T, H, N; m)}{\partial m} &= -zN Jm - HN + Nk_B T \left[\frac{1}{2} \ln \frac{(1+m)}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \ln \frac{(1-m)}{2} - \frac{1}{2} \right] \\
&= -zN Jm - HN + \frac{Nk_B T}{2} \left[\ln \frac{(1+m)}{2} - \ln \frac{(1-m)}{2} \right] \\
&= -zN Jm - HN + \frac{Nk_B T}{2} \ln \frac{(1+m)}{(1-m)} \equiv 0.
\end{aligned} \tag{B.18}$$

Levando-se em conta que

$$\frac{1}{2} \ln \frac{(1+x)}{(1-x)} = \operatorname{arctanh}(x), \tag{B.19}$$

obtemos

$$m = \tanh[\beta(H + zJm)], \tag{B.20}$$

que é a expressão correta para a magnetização do modelo de Ising no equilíbrio na aproximação de campo médio, conforme vimos no Apêndice A.

Note que sendo $G(T, H, N)$ a energia livre do sistema, podemos calcular a sua magnetização através da equação

$$m = -\frac{1}{N} \frac{\partial G(T, H, N)}{\partial H}. \tag{B.21}$$

De fato, usando a expressão B.16 obtém-se,

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{N} \frac{\partial G(T, H, N)}{\partial H} &= - \left[-zJm \frac{\partial m}{\partial H} - m - H \frac{\partial m}{\partial H} \right. \\
&\quad \left. + k_B T \left(\frac{1}{2} \frac{\partial m}{\partial H} \ln \frac{(1+m)}{2} + \frac{1}{2} \frac{\partial m}{\partial H} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{1}{2} \frac{\partial m}{\partial H} \ln \frac{(1-m)}{2} - \frac{1}{2} \frac{\partial m}{\partial H} \right) \right] \\
&= zJm \frac{\partial m}{\partial H} + m + H \frac{\partial m}{\partial H} - \frac{k_B T}{2} \frac{\partial m}{\partial H} \ln \frac{(1+m)}{(1-m)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial m}{\partial H} \left[zJm + H - \frac{k_B T}{2} \ln \frac{(1+m)}{(1-m)} \right] + m \\
&= \frac{\partial m}{\partial H} [k_B T \operatorname{arctanh}(m) - k_B T \operatorname{arctanh}(m)] + m \\
-\frac{1}{N} \frac{\partial G(T, H, N)}{\partial H} &= m. \tag{B.22}
\end{aligned}$$

Ou seja, a expressão B.16 dá a forma correta da energia livre do sistema na aproximação de campo médio, a partir da qual podemos calcular a magnetização do sistema. Podemos mostrar que esta expressão tem a mesma forma que a expressão A.33:

$$G_{CM}(T, H, N) = \frac{zNJ}{2} m^2 - Nk_B T \ln 2 + \frac{Nk_B T}{2} \ln(1 - m^2), \tag{B.23}$$

obtida através da desigualdade de Bogoliubov no Apêndice A.

Lembrando que

$$\frac{1}{2} \ln \frac{(1+m)}{(1-m)} = \operatorname{arctanh}(m), \tag{B.24}$$

então

$$H = \frac{k_B T}{2} \ln \frac{(1+m)}{(1-m)} - zJm. \tag{B.25}$$

Substituindo-se essa relação na equação B.16 obtemos

$$\begin{aligned}
G(T, H, N) &= -\frac{zNJ}{2} m^2 - \left[\frac{k_B T}{2} \ln \frac{(1+m)}{(1-m)} - zJm \right] Nm + \frac{Nk_B T}{2} \left[\ln(1+m) - \ln 2 \right. \\
&\quad \left. + m \ln(1+m) - m \ln 2 + \ln(1-m) - \ln 2 - m \ln(1-m) + m \ln 2 \right] \\
&= \frac{zNJ}{2} m^2 - \frac{k_B T Nm}{2} \ln \frac{(1+m)}{(1-m)} + \frac{Nk_B T}{2} \ln[(1+m)(1-m)] \\
&\quad - Nk_B T \ln 2 + \frac{k_B T Nm}{2} \ln \frac{(1+m)}{(1-m)} \\
G(T, H, N) &= \frac{zNJ}{2} m^2 + \frac{Nk_B T}{2} \ln[(1 - m^2)] - Nk_B T \ln 2 \\
G(T, H, N) &= G_{CM}(T, H, N). \tag{B.26}
\end{aligned}$$

que coincide com a equação A.33.

B.2 Abuso da aproximação de campo médio: I

Para um sistema infinito, pode-se afirmar que

$$\langle \sigma_i \rangle = \langle \sigma_j \rangle = m . \quad (\text{B.27})$$

Sem nenhuma aproximação, pode-se escrever também que

$$\sigma_i = m + \tau_i , \quad (\text{B.28})$$

onde τ_i representa a flutuação da variável de spin σ_i em torno de seu valor médio. Sendo assim,

$$\langle \tau_i \rangle = 0 . \quad (\text{B.29})$$

O hamiltoniano do sistema pode ser reescrito na forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (m + \tau_i)(m + \tau_j) - H \sum_i (m + \tau_i) \\ \mathcal{H} &= -\frac{zNJ}{2} m^2 - HNm - (H + zJm) \sum_i \tau_i - \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \tau_i \tau_j . \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

Na aproximação de campo médio supõem-se que não haja correlações entre as flutuações, ou seja,

$$\langle \tau_i \tau_j \rangle = \langle \tau_i \rangle \langle \tau_j \rangle = 0 , \quad (\text{B.31})$$

Entretanto, muitas vezes o termo $\tau_i \tau_j$ é simplesmente abandonado, sem justificativas, o que equivale a considerar que

$$\tau_i \tau_j = 0 . \quad (\text{B.32})$$

Neste caso obtém-se o hamiltoniano aproximado

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{zNJ}{2}m^2 - HNm - (H + zJm) \sum_i \tau_i. \quad (\text{B.33})$$

Substituindo novamente $\tau_i = \sigma_i - m$, obtém-se:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= -\frac{zNJ}{2}m^2 - HNm - (H + zJm) \sum_i (\sigma_i - m) \\ &= -\frac{zNJ}{2}m^2 - HNm + HNm + zJNm^2 - (H + zJm) \sum_i \sigma_i \\ \mathcal{H}_1 &= \frac{zNJ}{2}m^2 - (H + zJm) \sum_i \sigma_i. \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

A função partição associada a esse hamiltoniano é

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}_1} \\ &= e^{-\frac{\beta zNJ}{2}m^2} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta(H+zJm) \sum_i \sigma_i} \\ &= e^{-N(\frac{\beta zJ}{2}m^2)} \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_i e^{\beta(H+zJm)\sigma_i} \\ &= \left[e^{-\frac{\beta zJ}{2}m^2} \right]^N \prod_i \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta(H+zJm)\sigma_i} \\ &= \left[e^{-\frac{\beta zJ}{2}m^2} \right]^N \left\{ 2 \cosh[\beta(H + zJm)] \right\}^N \\ Z_1 &= \left\{ 2e^{-\frac{\beta zJ}{2}m^2} \cosh[\beta(H + zJm)] \right\}^N. \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

Portanto, temos

$$\begin{aligned} G_1(T, H, N; m) &= -k_B T \ln Z_1 \\ &= -Nk_B T \ln \left\{ 2e^{-\frac{\beta zJ}{2}m^2} \cosh[\beta(H + zJm)] \right\} \\ G_1(T, H, N; m) &= \frac{zNJ}{2}m^2 - Nk_B T \ln \left\{ 2 \cosh[\beta(H + zJm)] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

Esta é a expressão para a energia livre do sistema, e como pode-se mostrar, tem a mesma forma que a equação A.33, obtida no Apêndice A.

A magnetização do sistema pode ser calculada por

$$m = -\frac{1}{N} \frac{\partial G_1(T, H, N; m)}{\partial H}, \quad (\text{B.37})$$

resultando na conhecida expressão:

$$m = \tanh[\beta(H + zJm)]. \quad (\text{B.38})$$

É interessante observar que, apesar de se considerar uma aproximação mais grosseira que a aproximação de campo médio, tanto a expressão para a magnetização quanto para a energia livre do sistema são obtidas corretamente. Essa *coincidência* parece ser comum quando o parâmetro de ordem do sistema é um escalar, como no modelo de Ising [107].

B.3 Abuso da aproximação de campo médio: II

Voltando ao hamiltoniano do modelo, vamos reescrevê-lo como

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i \sigma_i \left(\sum_j \sigma_j \right) - H \sum_i \sigma_i. \quad (\text{B.39})$$

Considerando agora, uma aproximação mais grosseira em que

$$\sigma_j = \langle \sigma_j \rangle = m, \quad (\text{B.40})$$

que equivale a considerar que cada spin do sistema interage com a média total do mesmo, o hamiltoniano assume a forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 &= -Jzm \sum_i \sigma_i - H \sum_i \sigma_i \\ \mathcal{H}_2 &= -(H + zJm) \sum_i \sigma_i. \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

Utilizando a expressão B.41 pode-se achar a função partição aproximada:

$$\begin{aligned}
Z_2 &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}_2} \\
&= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta(H + \frac{zJm}{2}) \sum_i \sigma_i} \\
&= \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_i e^{\beta(H + zJm)\sigma_i} \\
&= \prod_i \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta(H + zJm)\sigma_i} \\
Z_2 &= \left\{ 2 \cosh[\beta(H + zJm)] \right\}^N.
\end{aligned} \tag{B.42}$$

E a expressão para G_2 fica,

$$\begin{aligned}
G_2(T, H, N; m) &= -k_B T \ln Z_2 \\
&= -N k_B T \ln \left[2 \cosh\left[\beta\left(H + \frac{zJm}{2}\right)\right] \right] \\
G_2(T, h, N) &= -N k_B T \ln \left\{ 2 \cosh[\beta(H + zJm)] \right\}.
\end{aligned} \tag{B.43}$$

Esta é a expressão para a energia livre do sistema obtida nesta aproximação, e como pode-se observar, é diferente da expressão correta obtida na aproximação de campo médio.

A magnetização, nesta aproximação, é

$$m = -\frac{1}{N} \frac{\partial G_2(T, H, N; m)}{\partial H}, \tag{B.44}$$

resultando na expressão correta:

$$m = \tanh[\beta(H + zJm)]. \tag{B.45}$$

Apesar desta aproximação ser bastante usada, e resultar numa expressão correta para a magnetização do sistema, a energia livre do sistema é incorreta e, desta forma, ela mostra-se mais grosseira que a utilizada na seção anterior.

Apêndice C

Determinação de curvas de histerese

Neste apêndice, o uso de métodos típicos de estados de equilíbrio, em particular o método de Monte Carlo, na obtenção de curvas de histerese é discutido. Apesar do método de Monte Carlo ser por definição um método de equilíbrio, ele também pode ser empregado para a obtenção desse tipo de curva através da consideração dos estados metaestáveis do sistema. O objetivo deste apêndice é mostrar de que forma este tipo de procedimento deve ser utilizado a fim de se obter curvas que descrevam razoavelmente bem a dinâmica de sistemas complexos [108, 109, 110, 111].

Consideremos um sistema infinito de spins de Ising dispostos em uma rede de número de coordenação q , cujos spins interagem entre si e com um campo externo através do hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i^N \sum_j^q \sigma_i \sigma_j - H \sum_i^N \sigma_i. \quad (\text{C.1})$$

Apenas o acoplamento entre spins primeiros vizinhos é considerado; q é o número de coordenação da rede (no caso das redes hexagonal e cúbica, $q=6$), J é a constante de troca e H é o campo magnético externo. A equação para a magnetização desse sistema no equilíbrio, obtida através da aproximação de campo médio, como vimos, tem a forma:

$$m(T, H) = \tanh[\beta(H + 6Jm)]. \quad (\text{C.2})$$

A energia livre do sistema neste caso vale:

$$G(T, H) = 3N J m^2 - N k_B T \ln\{2 \cosh[\beta(H + 6Jm)]\}. \quad (\text{C.3})$$

A equação para a magnetização do sistema no equilíbrio também pode ser derivada através da equação mestra, considerando-se, por exemplo, que o sistema evolue no tempo segundo o processo estocástico de Glauber [57, 112, 113]. Desta forma, obtém-se que a magnetização média do sistema satisfaz

$$\tau \frac{dm}{dt} = -m + \tanh[\beta(H + 6Jm)], \quad (\text{C.4})$$

onde $1/\tau$ é a taxa de transição dos spins do sistema por unidade de tempo.

Nos estados estacionários temos

$$\frac{dm}{dt} = 0, \quad (\text{C.5})$$

de onde a equação C.2 pode ser reobtida. Entretanto, somente a solução que minimiza $G(T, H)$ é que representa os estados de equilíbrio.

A equação C.4 pode ser usada para a obtenção das curvas de histerese do sistema. Neste caso, iniciamos a evolução do sistema em um estado desmagnetizado e variamos o campo magnético externo no tempo. Para cada valor do campo, encontramos um estado estacionário do sistema (metaestável), onde a equação C.5 também é satisfeita.

Na Fig. C.1 apresentamos as curvas de magnetização obtidas utilizando-se a equação C.4 numa taxa de variação do campo magnético externo de $\Delta H = 0,01J$ na unidade de tempo (τ). As curvas são obtidas nas temperaturas $T = 0,05J/k_B$, $0,50J/k_B$, $1,00J/k_B$, $2,00J/k_B$, $4,00J/k_B$ e $6,00J/k_B$, sendo que $T_c = 6,00J/k_B$ é a temperatura crítica do modelo, obtida na aproximação de campo médio. Conforme pode-se observar, em temperaturas menores que a temperatura crítica do sistema, um ciclo de histerese pode ser verificado nestas curvas de magnetização. A presença de histerese mostra que o sistema passa por estados metaestáveis, ou seja, estados que não representam o equilíbrio termodinâmico. Assim, para um mesmo valor de campo magnético o sistema pode assumir

diferentes estados. O estado escolhido depende da configuração anterior do sistema e é definido de forma a se ter o menor custo de energia, ou seja, é muito maior a probabilidade do sistema alcançar o estado cuja barreira de potencial ultrapassada seja a menor possível.

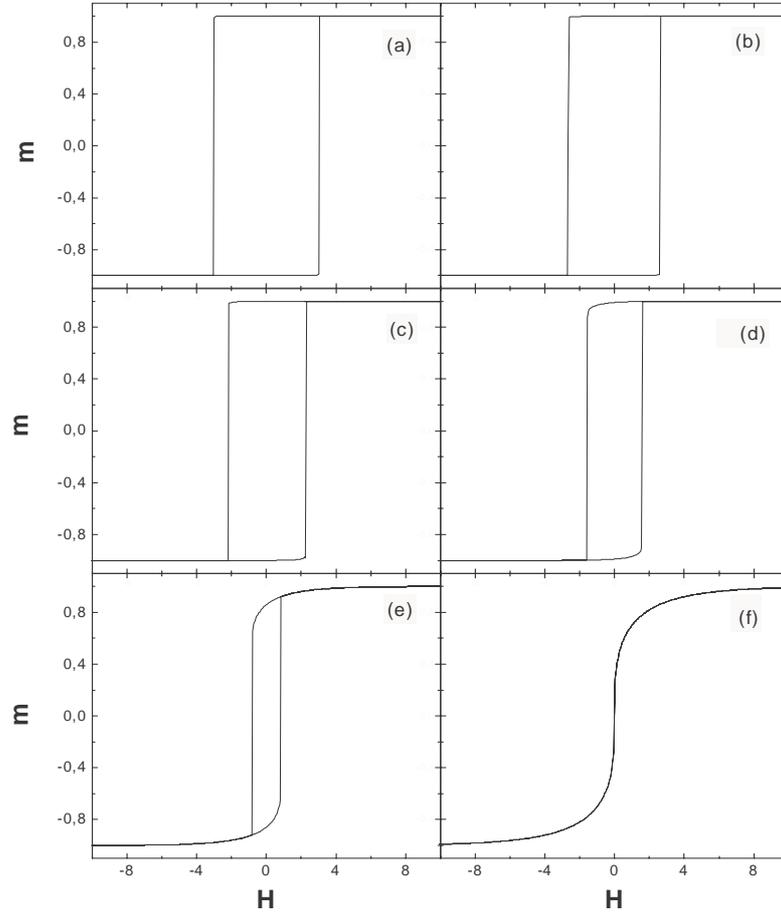


Figura C.1: Curvas de histerese obtidas para um sistema infinito com spins de Ising e $q = 6$, na aproximação de campo médio. (a) $T = 0,05J/k_B$, (b) $0,50J/k_B$, (c) $1,00J/k_B$, (d) $2,00J/k_B$, (e) $4,00J/k_B$ e (f) $6,00J/k_B$. H é medido em unidades de J .

Considerando a equação C.4 podemos definir a função

$$f(m) = \tanh[\beta(H + 6Jm)] - m = \tau \frac{dm}{dt} = 0, \quad (\text{C.6})$$

que pode ser resolvida para vários valores de β e H . Achando-se os zeros dessa função

podemos obter as curvas apresentadas na Fig. C.2. Essa figura, que apresenta os valores possíveis para a magnetização do sistema para determinados conjuntos de H e T , mostra que além dos dois ramos de estados metaestáveis apresentados na Fig. C.1, há ainda um outro, entre eles, que nunca é escolhido pelo sistema.

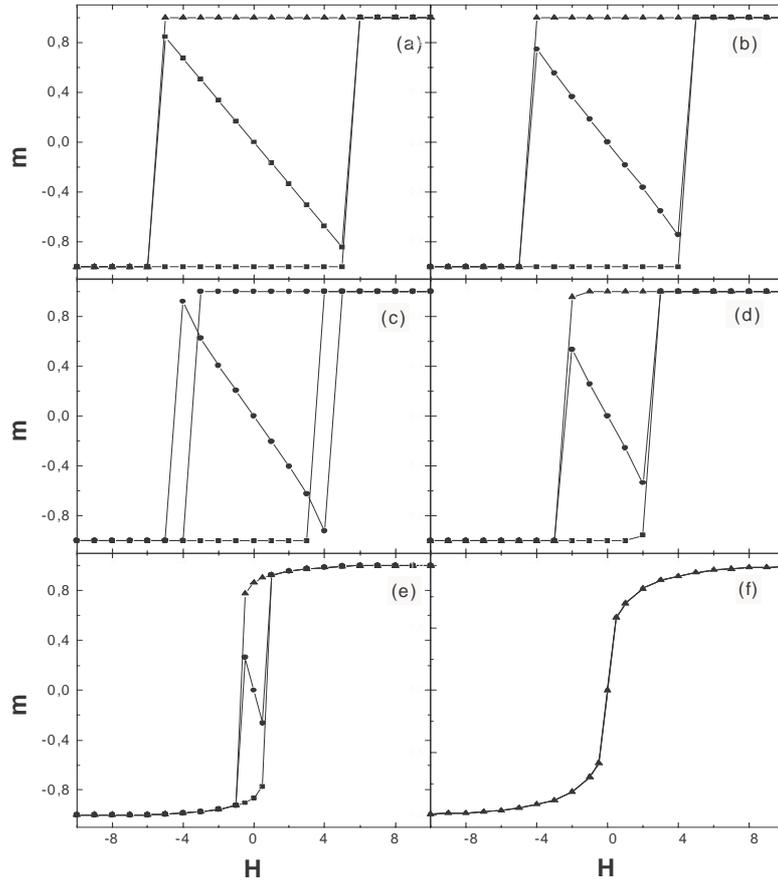


Figura C.2: Solução da equação C.6 para um sistema infinito com spins de Ising e $q = 6$. (a) $T = 0,05J/k_B$, (b) $0,50J/k_B$, (c) $1,00J/k_B$, (d) $2,00J/k_B$, (e) $4,00J/k_B$ e (f) $6,00J/k_B$. H é medido em unidades de J .

Para se determinar qual é o valor da magnetização de equilíbrio do sistema, ou seja, qual é o valor da magnetização do sistema para um determinado par de valores de H e T , depois de um tempo infinito, deve-se analisar os valores de sua energia livre. O valor da magnetização que corresponde ao mínimo global de energia é o valor de equilíbrio.

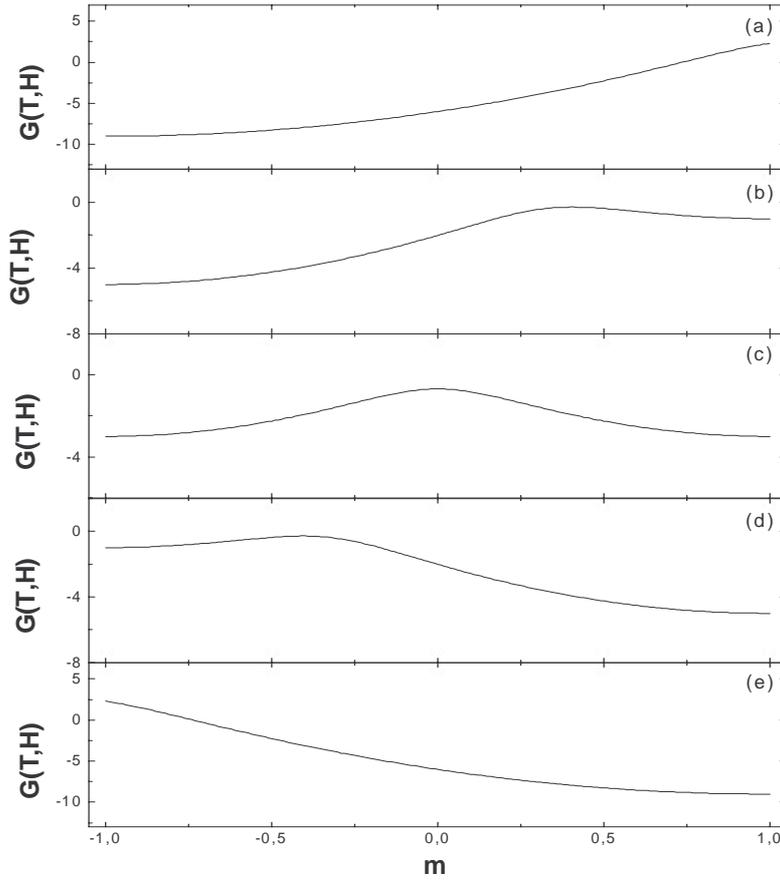


Figura C.3: *Energia livre por spin para um sistema infinito com spins de Ising e $q = 6$, em função de sua magnetização para $T = 1,0J/k_B$ e para (a) $H = -6,0J$, (b) $H = -2,0J$, (c) $H = 0$, (d) $H = 2,0J$ e (e) $H = 6,0J$.*

Nas Figs. C.3 e C.4 mostramos, como exemplo, os valores obtidos para a energia livre por spin do sistema em função de sua magnetização para vários valores de H , quando $T = 1,0J/k_B$ e $T = 5,0J/k_B$, respectivamente. A Fig. C.3 corresponde à mesma temperatura considerada para a obtenção da curva de histerese apresentada na Fig. C.1(c) e das soluções da equação C.6, apresentada na Fig. C.2(c). Observando-se a figura C.3 pode-se entender o fato do ramo de estados metaestáveis em que a magnetização do sistema tem um valor intermediário entre $m = -1,0$ e $m = 1,0$, nunca ser escolhido como um estado de equilíbrio. De fato, para os valores de H considerados na Fig. C.3, os mínimos globais de G encontram-se somente nos estados em que $m \approx -1,0$ ou $m \approx 1,0$. Quando o campo

magnético considerado é muito negativo o único mínimo, o mínimo global da função G ocorre para $m \approx -1,0$. À medida que o campo aumenta, o mínimo global se desloca para $m \approx 1,0$. Quando $H = 0,0$ os mínimos locais, $m \approx -1,0$ e $m \approx 1,0$, tornam-se igualmente estáveis, e aumentando-se ainda mais o campo, o mínimo em $m \approx 1,0$ passa a representar o estado de equilíbrio (mínimo global de energia), enquanto que o mínimo em $m \approx -1,0$ representa um estado metaestável do sistema. Novamente, o sistema passa a ter apenas um estado de equilíbrio quando o campo magnético aplicado sobre ele é bastante positivo, conforme observamos na Fig. C.3(e) para $H = 6,0J$.

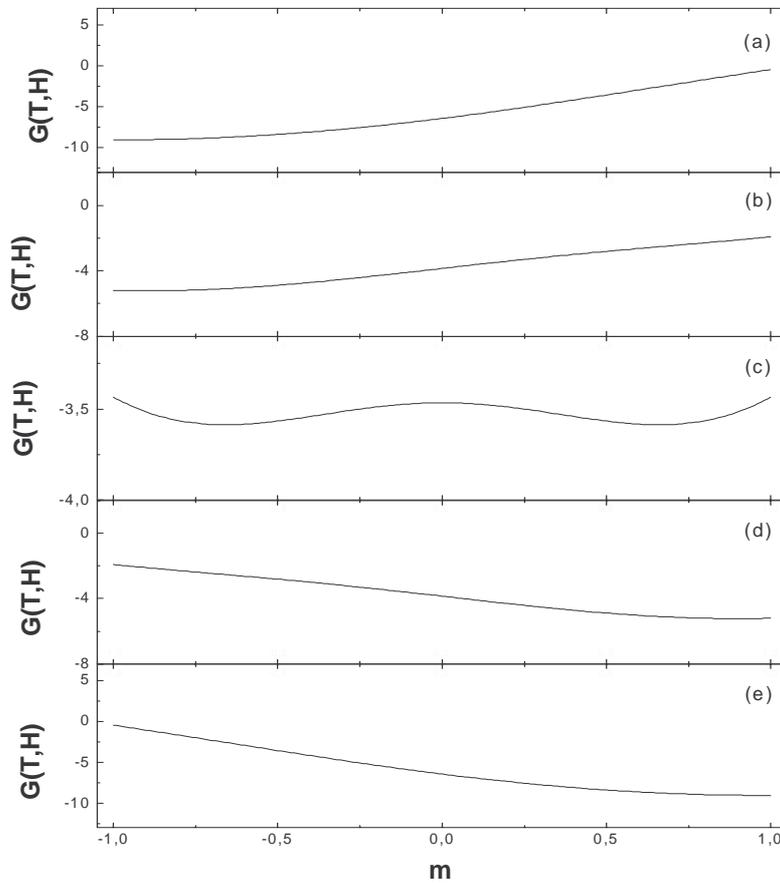


Figura C.4: *Energia livre por spin para um sistema infinito com spins de Ising e $q = 6$, em função de sua magnetização para $T = 5,0J/k_B$ e para (a) $H = -6,0J$, (b) $H = -2,0J$, (c) $H = 0$, (d) $H = 2,0J$ e (e) $H = 6,0J$.*

Apesar do estado metaestável ser menos energeticamente favorável que o global,

seu aparecimento é que torna possível a formação do ciclo de histerese. Como pode-se observar, nas Figs. C.3(b), C.3(c) e C.3(d), existe uma barreira de potencial entre os estados de mínimo global e metaestável. Assim, se a evolução do sistema inicia-se em um estado que não é o de mínimo global, após um intervalo finito de tempo, o sistema escolhe um outro estado metaestável próximo, uma vez que o estado de equilíbrio só pode ser alcançado a um custo energético razoavelmente elevado (o custo para ultrapassar a barreira de potencial). Por outro lado, se a evolução do sistema inicia-se próxima do mínimo global, após um pequeno intervalo de tempo, o sistema alcançará o estado de equilíbrio e permanecerá nesse estado.

Comparando-se as Figs. C.3 e C.4, pode-se verificar que o aumento de temperatura tem como efeito a diminuição da barreira de potencial entre os estados de mínima energia livre. Com a diminuição da barreira, a probabilidade do sistema ser encontrado sempre no estado de equilíbrio aumenta, uma vez que o custo energético para o sistema sair do estado metaestável diminui. Esse fato é o responsável pelo estreitamento do ciclo de histerese.

As curvas de histerese correspondem então a seqüências de estados de não equilíbrio do sistema e, desta forma, dependem da taxa de variação do campo magnético externo ao serem construídas. Pensando então nas simulações de Monte Carlo, os estados de equilíbrio não são alcançados devido a uma variação relativamente rápida do campo magnético externo. A estimativa do número de passos de Monte Carlo utilizado para cada valor do campo é realizada de maneira arbitrária e não tem nenhuma relação com o tempo real dos experimentos realizados em sistemas que podem ser modelados com o hamiltoniano descrito anteriormente. Entretanto, uma vez que o número de passos de Monte Carlo seja mantido constante em todas as simulações, todas as conclusões obtidas a partir das curvas de histerese são válidas para aquela taxa de variação do campo que foi considerada.

Por exemplo, no caso das curvas de histerese mostradas no Capítulo 2 desta Tese, consideramos em praticamente todas as curvas 500 pMC , tomados entre o 300° e 800°

passo, sendo que o sistema entrava em equilíbrio a partir de 1.200 *pMC*. Durante o intervalo de tempo considerado, apesar do sistema não estar em seu estado de equilíbrio, ele encontrava-se em um estado metaestável, com flutuações nas proximidades deste, até que recebesse energia suficiente para que, numa flutuação maior, pudesse ultrapassar a barreira de potencial entre o estado metaestável e o estado de equilíbrio, e finalmente lá permanecer. O mesmo tipo de procedimento é realizado no caso da aplicação do método de Monte Carlo para a investigação de transições de fases fora do equilíbrio [114, 115].

Apêndice D

Sistema ferrimagnético de spins mistos

Neste apêndice são apresentados os cálculos e resultados obtidos considerando-se um sistema infinito cujo arranjo de spins é do mesmo tipo que o da pequena partícula ferrimagnética descrita no Capítulo 3.

Assim como fizemos no caso da partícula ferrimagnética, para se estudar o comportamento magnético apresentado por este modelo, utilizamos a aproximação de campo médio e simulações de Monte Carlo. No restante deste apêndice, apresentamos o modelo e os cálculos baseados na aproximação de campo médio, a descrição das simulações de Monte Carlo, e finalmente, os resultados obtidos.

D.1 Modelo

O modelo considerado para o sistema infinito hexagonal de spins mistos, consiste de uma rede triangular, cujas linhas são formadas por um único tipo de spin (σ ou S) e são vizinhas de linhas formadas pelo outro tipo de spin. Na figura D.1 tem-se uma representação do sistema infinito considerado. Nesta figura pode-se observar que cada spin do sistema possui seis vizinhos mais próximos, dos quais dois deles são de seu mesmo tipo e quatro são do outro tipo de spin.

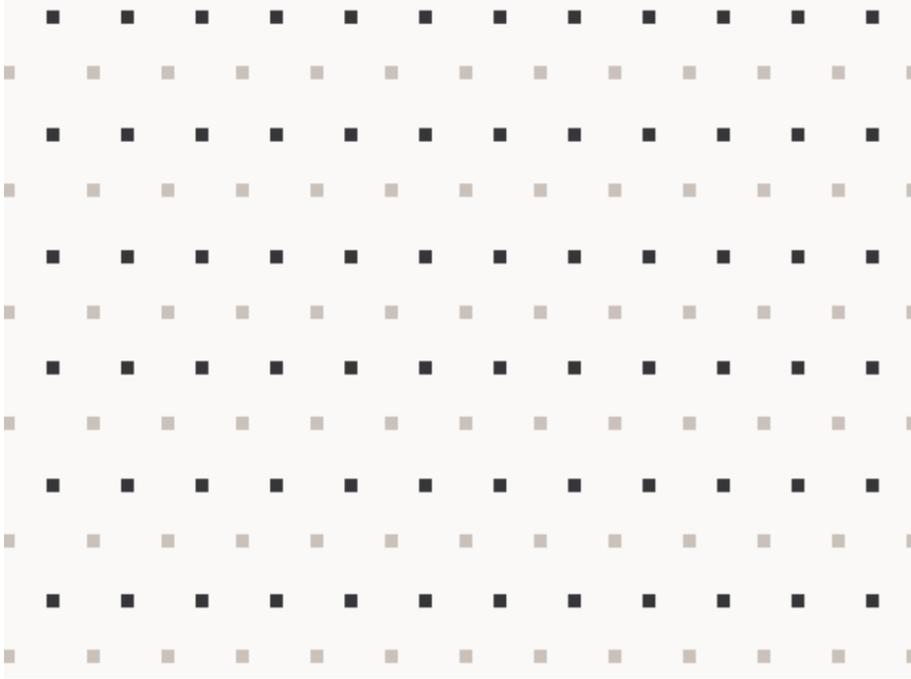


Figura D.1: *Representação esquemática do sistema infinito ferrimagnético de spins mistos. Os pontos em cinza representam os spins do tipo σ e os pontos em preto, representam os spins do tipo S .*

Os momentos magnéticos do sistema são descritos por spins de Ising, onde cada variável de spin assume os valores $\sigma_i = \pm 1/2$ ou $S_i = \pm 1, 0$. Além da interação de troca entre os spins primeiros vizinhos, também é levado em conta o efeito do campo cristalino sobre os spins do tipo S . O hamiltoniano do modelo tem os mesmos termos do hamiltoniano apresentado no Capítulo 3.

D.2 Aproximação de campo médio

Considerando as expressões obtidas no capítulo 3 para as magnetizações de equilíbrio dos spins da partícula, equações 3.10 e 3.11,

$$m_{\sigma_i} = \frac{1}{2} \tanh[\beta(J_1 \sum_j m_{S_j} + J_2 \sum_j m_{\sigma_j})], \quad (\text{D.1})$$

e

$$m_{S_i} = \frac{2 \sinh[\beta(J_1 \sum_j m_{\sigma_j} + J_3 \sum_j m_{S_j})]}{2 \cosh[\beta(J_1 \sum_j m_{\sigma_j} + J_3 \sum_j m_{S_j})] + \exp(-\beta D)}, \quad (\text{D.2})$$

e, lembrando que no caso do sistema infinito temos simetria translacional, podemos escrever que

$$m_{\sigma_1} = m_{\sigma_2} = \dots = m_{\sigma_N} = m_{\sigma}, \quad (\text{D.3})$$

e,

$$m_{S_1} = m_{S_2} = \dots = m_{S_N} = m_S, \quad (\text{D.4})$$

onde m_{σ} representa a magnetização dos spins σ (sub-rede σ) e m_S representa a magnetização dos spins S (sub-rede S). Podemos escrever a magnetização das sub-redes de spin como,

$$m_{\sigma} = \frac{1}{2} \tanh[\beta(4J_1 m_S + 2J_2 m_{\sigma})], \quad (\text{D.5})$$

e

$$m_S = \frac{2 \sinh[\beta(4J_1 m_{\sigma} + 2J_3 m_S)]}{2 \cosh[\beta(4J_1 m_{\sigma} + 2J_3 m_S)] + \exp(-\beta D)}. \quad (\text{D.6})$$

As equações D.5 e D.6 formam um sistema de equações acopladas, que deve ser resolvido para cada valor de temperatura e para diferentes valores dos parâmetros do hamiltoniano. Desta forma, pode-se avaliar a contribuição de cada um desses parâmetros na existência e localização da temperatura de compensação do sistema, T_{comp} .

D.3 Simulações de Monte Carlo

Assim como no Capítulo 3, o modelo para o sistema ferrimagnético infinito, foi simulado utilizando o algoritmo do banho térmico [54], sendo que em cada passo de Monte Carlo (*pMC*) foram realizadas L^2 tentativas de modificação do estado do sistema.

Considera-se redes hexagonais com L^2 sítios e aplica-se condições periódicas de contorno. Os resultados apresentados referem-se, em sua maioria, à rede com tamanho linear $L = 64$, entretanto, também foram consideradas redes de tamanhos $L = 8, 16, 32, 48$ e 128 . Para a rede $L = 64$ utiliza-se cerca de 10.000 *pMC*, dos quais os 2.000 primeiros foram desconsiderados devido ao processo de termalização. Novamente, os erros obtidos não são mostrados nas figuras pelo fato de serem menores que os símbolos usados para a representação dos pontos da simulação.

O algoritmo usado na simulação calcula a magnetização das sub-redes de spins σ e S , definidas por

$$m_\sigma = \frac{2}{L^2} \sum_{i=1}^N \langle \sigma_i \rangle, \quad (\text{D.7})$$

$$m_S = \frac{2}{L^2} \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle, \quad (\text{D.8})$$

onde as somas são realizadas sobre todos os spins do tipo σ e do tipo S , respectivamente, e $N = L^2/2$. A magnetização total do sistema é calculada por

$$m_{tot} = \frac{1}{2}(m_\sigma + m_S), \quad (\text{D.9})$$

em cada *pMC* e, em seguida, as médias são realizadas entre os vários passos de Monte Carlo considerados, de forma a se obter $\langle m_\sigma \rangle$, $\langle m_S \rangle$ e $\langle m_{tot} \rangle$.

A magnetização total do sistema, $\langle m_{tot} \rangle$, anula-se na temperatura de compensação, T_{comp} . Desta forma, o ponto de compensação é determinado pelas seguintes condições:

$$| \langle m_\sigma(T_{comp}) \rangle | = | \langle m_S(T_{comp}) \rangle |, \quad (\text{D.10})$$

e

$$\text{sign} \langle m_\sigma(T_{comp}) \rangle = -\text{sign} \langle m_S(T_{comp}) \rangle. \quad (\text{D.11})$$

Lembrando ainda que também é necessário que $T_{comp} < T_c$, onde T_c é a temperatura crítica do sistema.

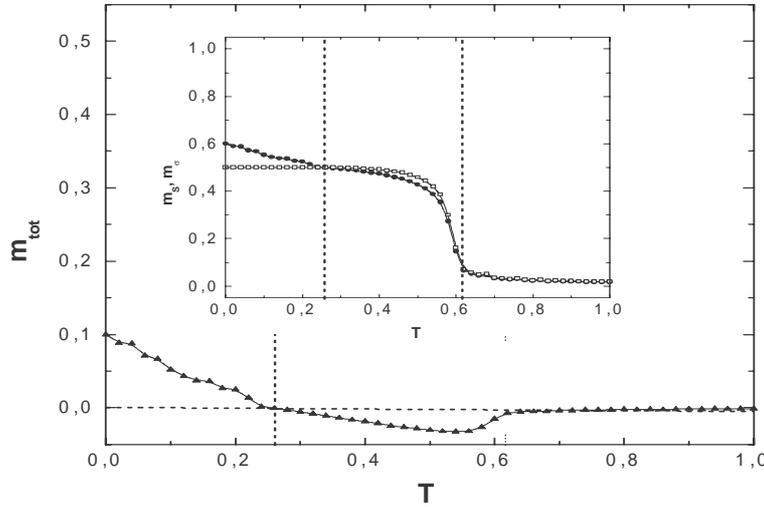


Figura D.2: Magnetização total e de cada sub-rede de spins do sistema ferrimagnético em função da temperatura, para $J_2 = -J_1$, $J_3 = 1,05J_1$ e $D = -0,75|J_1|$.

Como já foi visto anteriormente, essas condições mostram que em $T = T_{comp}$, a magnetização das sub-redes σ e S cancelam-se mutuamente, sem, entretanto, serem nulas. Apenas em $T = T_c$ ambas tornam-se nulas. É apresentada na figura D.2, a magnetização total e de cada uma das sub-redes de spins do sistema em função da temperatura, para um determinado conjunto de parâmetros do hamiltoniano que levam o sistema a apresentar um ponto de compensação. Para a figura mostrada tem-se $J_2 = -J_1$, $J_3 = 1,05J_1$ e $D = -0,75|J_1|$. O resultado das simulações de Monte Carlo fornece $T_{comp} = (0,26 \pm 0,02)|J_1|/k_B$ para o ponto de compensação, e $T_c = (0,62 \pm 0,02)|J_1|/k_B$, para a temperatura do ponto crítico.

Na figura D.3 exibimos o cumulante de quarta ordem do sistema utilizando-se o mesmo conjunto de parâmetros da figura D.2, para as redes com L igual a 8, 16, 32 and 64. Como podemos ver, o ponto de compensação não apresenta nenhum fenômeno crítico; apenas em T_c o comportamento crítico é observado através do cruzamento dos cumulantes.

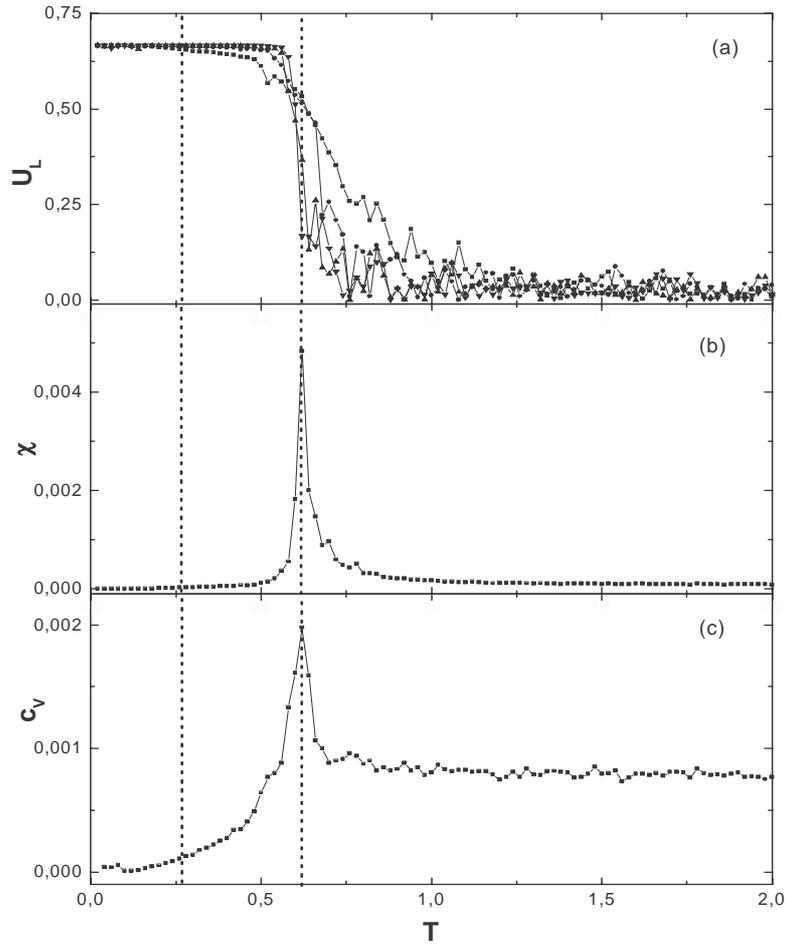


Figura D.3: (a) *Cumulantes de quarta ordem obtidos para as redes $L = 8$ (quadrados), $L = 16$ (círculos), $L = 32$ (triângulos para cima) e $L = 64$ (triângulos para baixo).* (b) *Susceptibilidade e (c) calor específico em função da temperatura, utilizando os mesmos parâmetros da figura D.2 para $L = 64$. T_{comp} e T_c são destacados na figura.*

Nas figuras D.3 (b) e D.3 (c), apresentamos a susceptibilidade e o calor específico em função da temperatura, para $L = 64$, respectivamente. Novamente, fica claro que essas propriedades são funções bem comportadas em $T = T_{comp}$; apenas em $T = T_c$ apresentam um comportamento singular. O ponto de compensação aparece devido apenas às diferentes dependências das magnetizações das sub-redes com a temperatura, e não exibe nenhuma singularidade especial. Na figura D.4 são mostradas as diferentes temperaturas de compensação em função do tamanho das redes hexagonais consideradas, de onde pode-

se perceber que T_{comp} praticamente não é sensível ao tamanho da rede quando $L > 20$. Desta forma, como o estudo do sistema ferrimagnético está focalizado no estudo de seu ponto de compensação, pode-se realizar as simulações utilizando-se a rede com $L = 64$.

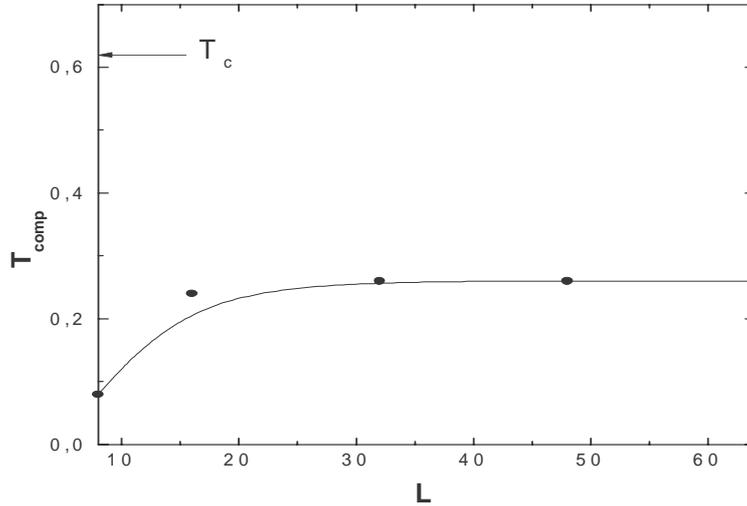


Figura D.4: Temperatura de compensação em função do tamanho linear da rede hexagonal e para os mesmos parâmetros da figura D.2. T_c também é mostrada na figura.

D.4 Resultados e conclusões

Assim como no caso de uma partícula ferrimagnética, o interesse desse trabalho está na procura dos parâmetros do hamiltoniano do modelo para os quais ele apresenta um ponto de compensação. Como pode ser visto a seguir, o aparecimento do ponto de compensação está restrito apenas à região onde o acoplamento intra-sub-rede dos spins σ é ferromagnético. Além disso, a sub-rede S deve ter um acoplamento intra-sub-rede antiferromagnético ou estar submetida a um campo cristalino bastante negativo.

Na figura D.5 (a) é mostrado o valor mínimo do acoplamento intra-sub-rede J_2 em função de D , para a existência de T_{comp} , utilizando-se a aproximação de campo médio com $J_3 = J_1$. Para valores de J_2 menores que o valor mínimo, m_S é sempre maior que m_σ para qualquer valor de $T < T_c$. O valor mínimo de J_2 depende da intensidade do

campo cristalino, D , sendo uma função crescente com D . Para $D < -1,0|J_1|$ o modelo não exibe nenhum ponto de compensação, devido ao fato de que $m_S < m_\sigma$ para todas as temperaturas $T < T_c$ e para quaisquer valores de J_2 . A figura D.5 (b) representa os valores mínimos de J_2 obtidos através das simulações de Monte Carlo para $J_3 = 0,98J_1$.

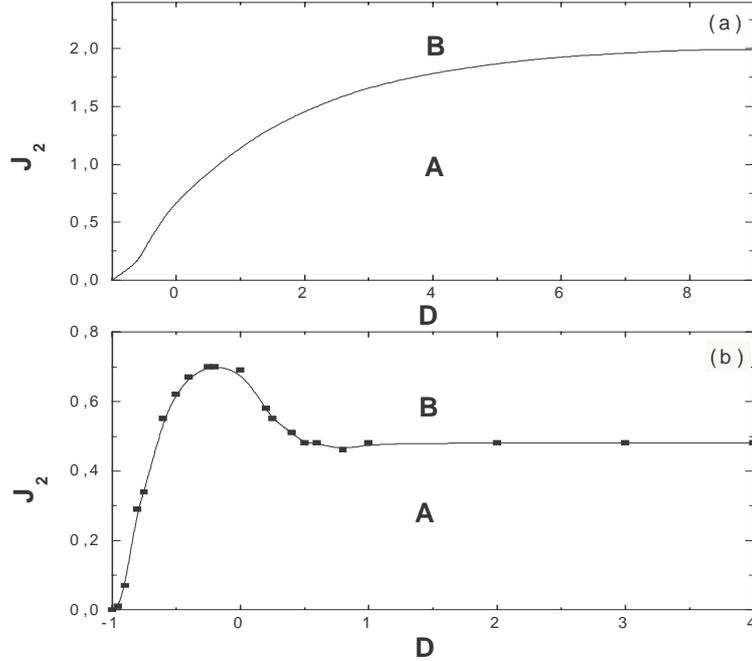


Figura D.5: Valor mínimo de J_2 em função do campo cristalino, para o aparecimento de um ponto de compensação. (a) Resultados obtidos na aproximação de campo médio para $J_3 = J_1$ e (b) resultados obtidos pelas simulações de Monte Carlo para $J_3 = 0,98J_1$. Na região A tem-se $m_S > m_\sigma$, em B tem-se a região onde o ponto de compensação aparece.

Conforme podemos observar, para $0 < D < 0,50|J_1|$ o valor mínimo de J_2 decresce com D , sendo esse resultado bastante diferente daquele obtido pela aproximação de campo médio. Acreditamos que esse comportamento deva ser atribuído a uma mudança efetiva na dimensão do sistema, uma vez que para $D < -3,0|J_1|$ o sistema pode ser representado por um conjunto de cadeias de spins σ não acopladas. Devido ao fato da aproximação de campo médio não capturar as características dimensionais do sistema, esse comportamento não é verificado na figura D.5 (a).

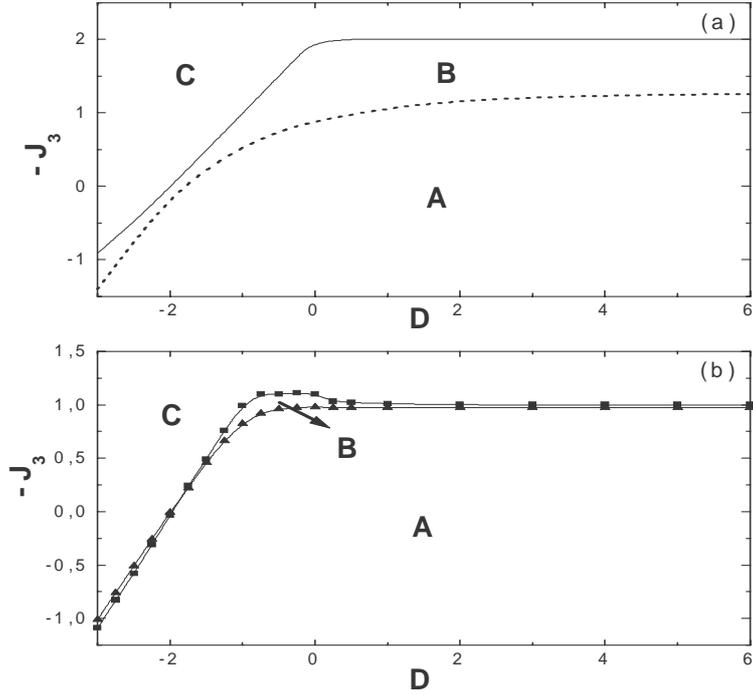


Figura D.6: Valores *mínimos* e *máximos* de $-J_3$ em função do campo cristalino, para o aparecimento de um ponto de compensação. Utiliza-se nessas figuras $J_2 = -J_1$. (a) Resultados obtidos pela aproximação de campo médio e (b) resultados obtidos pelas simulações de Monte Carlo. Na região A tem-se $m_S > m_\sigma$, em B tem-se a região onde o ponto de compensação aparece e em C temos $m_S < m_\sigma$.

A interação antiferromagnética entre spins S estabelece dois limites para o aparecimento do ponto de compensação. O ponto de compensação pode existir apenas na região entre esses limites de J_3 que, por sua vez, dependem do valor do campo cristalino, D . As figuras D.6 (a) e D.6 (b) representam os resultados da aproximação de campo médio e das simulações de Monte Carlo, respectivamente. Para os valores do limite superior de J_3 em função de D no intervalo $-0,50|J_1| < D < 0$, os resultados das simulações novamente mostram um comportamento diferente daqueles observados na aproximação de campo médio.

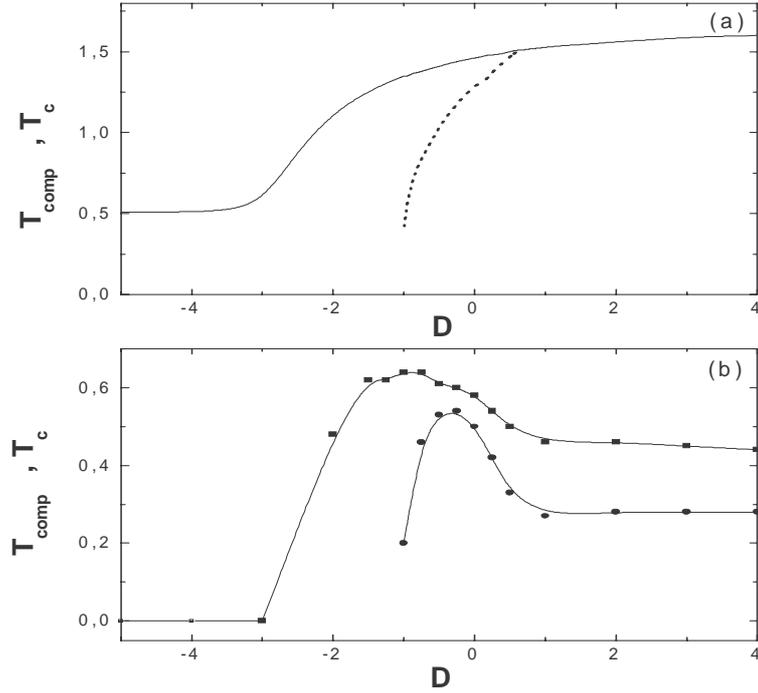


Figura D.7: Dependência de T_{comp} e T_c com o campo cristalino. (a) Resultados obtidos pela aproximação de campo médio para $J_2 = -J_1$ e $J_3 = J_1$ e (b) resultados obtidos através das simulações de Monte Carlo para $J_2 = -J_1$ e $J_3 = 0,98J_1$.

A dependência de T_{comp} e T_c com o campo cristalino pode ser observada através da figura D.7. A figura D.7 (a), que representa os resultados da aproximação de campo médio para $J_2 = -J_1$ e $J_3 = J_1$, mostra que para $D < -1,0|J_1|$ o sistema não exibe nenhum ponto de compensação. Quando D ultrapassa esse valor, T_{comp} e T_c crescem com o aumento de D , e T_{comp} aproxima-se cada vez mais de T_c , até que em $D = 0,6|J_1|$, temos $T_{comp} = T_c$. A figura D.7 (b) representa os resultados obtidos através das simulações de Monte Carlo para $J_2 = -J_1$ e $J_3 = 0,98J_1$. Novamente, para os valores de $D < -1,0|J_1|$, não há nenhuma temperatura de compensação para o sistema, entretanto, para $D > -1,0|J_1|$ sempre é possível encontrar um ponto de compensação para os parâmetros do hamiltoniano considerado.

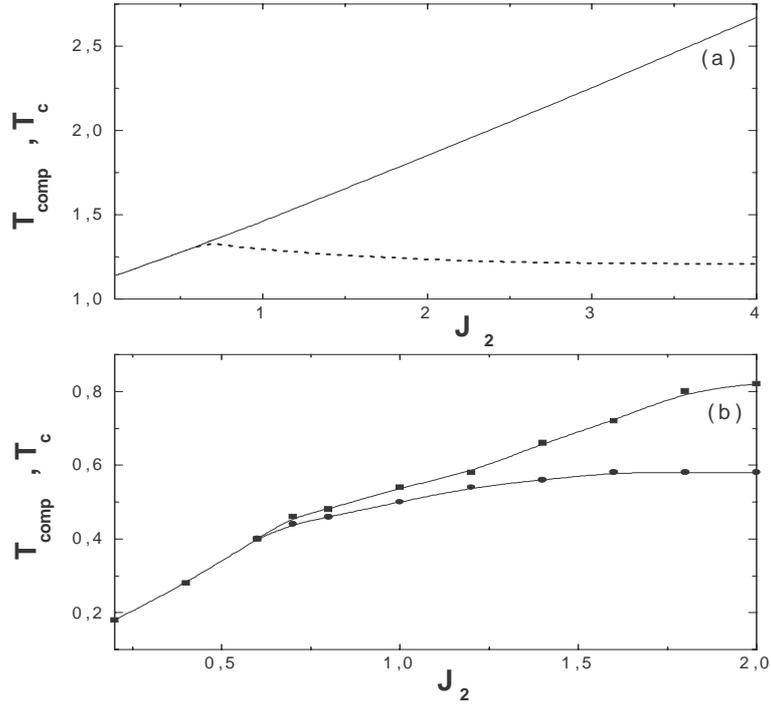


Figura D.8: Dependência de T_{comp} e T_c com o valor da interação de troca entre spins primeiros vizinhos do tipo σ . (a) Resultados obtidos pela aproximação de campo médio para $J_3 = J_1$ e $D = 0$ e (b) resultados obtidos através das simulações de Monte Carlo para $J_3 = 0,98J_1$ e $D = 0$.

Na figura D.8 apresentamos as temperaturas de compensação e crítica em função de J_2 . A figura D.8 (a) representa os resultados obtidos pela aproximação de campo médio para $J_3 = J_1$ e $D = 0$, enquanto que a figura D.8 (b), representa os resultados das simulações de Monte Carlo para $J_3 = 0,98J_1$ e $D = 0$. Em ambas as figuras, podemos observar que o ponto de compensação aparece apenas quando o valor mínimo de J_2 é atingido. A temperatura crítica de uma partícula sempre cresce com o aumento de J_2 . Por outro lado, a temperatura de compensação mantém-se praticamente constante.

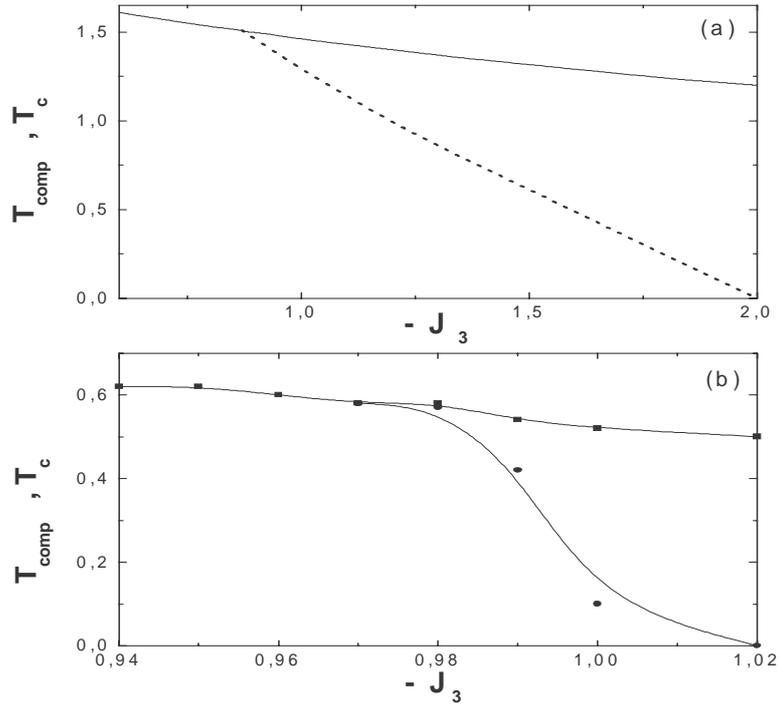


Figura D.9: Dependência de T_{comp} e T_c com o valor da interação de troca entre spins primeiros vizinhos do tipo S para $J_2 = -J_1$ e $D = 0$. (a) Resultados obtidos pela aproximação de campo médio e (b) resultados obtidos através das simulações de Monte Carlo.

Por fim, apresentamos na figura D.9 os valores obtidos para T_{comp} e T_c em função da interação antiferromagnética J_3 , considerando-se $J_2 = -J_1$ e $D = 0$. A figura D.9 (a) representa os resultados obtidos pela aproximação de campo médio, enquanto que a figura D.9 (b), representa os resultados das simulações de Monte Carlo. T_{comp} e T_c são funções decrescentes de J_3 , e T_{comp} aparece apenas entre um valor mínimo e máximo de J_3 .

Apêndice E

Energia livre de uma partícula com spins contínuos

Neste apêndice utilizamos a desigualdade de Bogoliubov para obter a energia livre de um sistema magnético cuja energia é descrita pelo hamiltoniano clássico de Heisenberg. A energia livre é encontrada na aproximação de campo médio, e é obtida para o caso de um sistema finito, como uma pequena partícula por exemplo. Consideramos os três casos investigados no Capítulo 4 desta Tese: partícula isotrópica e quando ela tem seu eixo de fácil magnetização paralelo ou perpendicular ao campo magnético externo.

Conforme já visto no Apêndice A desta Tese, podemos utilizar a desigualdade de Bogoliubov [106] para estimar a energia livre do sistema e, a partir desta, determinar a sua magnetização. Para tanto, a expressão

$$\Phi = G_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0, \quad (\text{E.1})$$

deve ser minimizada com relação aos seus parâmetros variacionais que surgem quando estabelecemos o hamiltoniano tentativa \mathcal{H}_0 . Nesta expressão, G_0 é a energia livre tentativa, calculada através de \mathcal{H}_0 e \mathcal{H} é o hamiltoniano do sistema. Minimizando-se Φ com relação aos seus parâmetros variacionais, determinamos a energia livre do sistema na aproximação de campo médio, G_{CM} , através da escolha de um hamiltoniano tentativa de partículas livres.

E.1 Cálculo de G_{CM} no caso de uma partícula isotrópica

O hamiltoniano nesse caso é

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i S_{iz}, \quad (\text{E.2})$$

onde a soma $\sum_{\langle i,j \rangle}$ é realizada sobre todos os pares de spins primeiros vizinhos do sistema e a soma \sum_i é feita sobre todos os spins. Para o cálculo da energia livre desse sistema na aproximação de campo médio, consideramos como hamiltoniano tentativa uma expressão do tipo

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i^N n_i S_{iz}. \quad (\text{E.3})$$

Para obter-se Φ , precisamos calcular G_0 , $\langle \mathcal{H} \rangle_0$ e $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0$. Para as médias do tipo $\langle \dots \rangle_0$ primeiramente calculamos Z_0 , dado por

$$Z_0 = \int_{\{S_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}_0} d\Omega, \quad (\text{E.4})$$

onde a integração $\int_{\{S_i\}}$ é realizada sobre todas as configurações do sistema. Usando E.3, tem-se

$$\begin{aligned} Z_0 &= \int_{\{S_i\}} e^{\beta \sum_i n_i S_{iz}} d\Omega \\ &= \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta \sum_i n_i S_{iz}} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\ Z_0 &= (4\pi)^N \prod_i \frac{\sinh(\beta n_i)}{\beta n_i}. \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

onde $a = \sqrt{1 - S_{iy}^2 - S_{iz}^2}$ e $b = \sqrt{1 - S_{iz}^2}$.

Pode-se agora calcular $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0$, através de

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} \mathcal{H}_0 e^{-\beta \mathcal{H}_0} d\Omega, \quad (\text{E.6})$$

logo,

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} \left(- \sum_i^N n_i S_{iz} \right) e^{\beta \sum_i n_i S_{iz}} d\Omega \\
&= \frac{-1}{Z_0} \sum_i^N n_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta \sum_i n_i S_{iz}} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= -n_i \left(\coth(\beta n_i) - \frac{1}{\beta n_i} \right). \tag{E.7}
\end{aligned}$$

Para simplificar ainda mais essa expressão vamos calcular $\langle S_{ix} \rangle_0 = m_{ix}$, $\langle S_{iy} \rangle_0 = m_{iy}$ e $\langle S_{iz} \rangle_0 = m_{iz}$. Assim temos,

$$m_{ix} = \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} S_{ix} e^{-\beta \mathcal{H}_0} d\Omega, \tag{E.8}$$

e substituindo-se a expressão para \mathcal{H}_0 , obtemos

$$\begin{aligned}
m_{ix} &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} S_{ix} e^{\beta \sum_i n_i S_{iz}} d\Omega \\
&= \frac{1}{Z_0} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix} e^{\beta \sum_i n_i S_{iz}} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
m_{ix} &= 0. \tag{E.9}
\end{aligned}$$

O mesmo ocorre para m_{iy} . Para m_{iz} , entretanto, tem-se:

$$\begin{aligned}
m_{iz} &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} S_{iz} e^{\beta \sum_i n_i S_{iz}} d\Omega \\
&= \frac{1}{Z_0} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta n_i S_{iz}} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
m_{iz} &= \coth(\beta n_i) - \frac{1}{\beta n_i}. \tag{E.10}
\end{aligned}$$

Desta forma, $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0$ pode ser reescrito na forma

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 = - \sum_i^N n_i m_{iz}. \tag{E.11}$$

Podemos agora calcular $\langle \mathcal{H} \rangle_0$. Temos que

$$\langle \mathcal{H} \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}_0} d\Omega, \quad (\text{E.12})$$

logo,

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} \left(-\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i^N S_{iz} \right) e^{\beta \sum_i n_i S_{iz}} d\Omega \\ &= \frac{-J}{2Z_0} \sum_{\langle i,j \rangle} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j e^{\beta \sum_i n_i S_{iz}} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\ &\quad - \frac{H}{Z_0} \sum_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta \sum_i n_i S_{iz}} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\ \langle \mathcal{H} \rangle_0 &= -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_{iz} m_{jz} - H \sum_i m_{iz}. \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

Como

$$G_0 = -k_B T \ln Z_0, \quad (\text{E.14})$$

temos, portanto,

$$G_0 = -N k_B T \ln(4\pi) - k_B T \sum_i \ln \frac{\sinh(\beta n_i)}{\beta n_i}. \quad (\text{E.15})$$

Logo, a expressão para Φ toma a seguinte forma:

$$\Phi = -N k_B T \ln(4\pi) - k_B T \sum_i \ln \frac{\sinh(\beta n_i)}{\beta n_i} - \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_{iz} m_{jz} - H \sum_i m_{iz} + \sum_i n_i m_{iz}. \quad (\text{E.16})$$

Esta expressão deve ser minimizada com relação aos seus parâmetros variacionais n_i , para que a energia livre do sistema na aproximação de campo médio seja encontrada. Desta forma, impondo-se que

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \equiv 0, \quad (\text{E.17})$$

onde $i = 1, 2, \dots, N$, obtemos

$$n_i = H + J \sum_j m_{jz}. \quad (\text{E.18})$$

Portanto, no estado de equilíbrio temos:

$$m_i = m_{iz} = \coth[\beta(H + J \sum_j m_{jz})] - \frac{1}{\beta(H + J \sum_j m_{jz})}. \quad (\text{E.19})$$

Finalmente, colocando os valores de n_i em Φ , obtemos a energia livre da partícula isotrópica com spins contínuos na aproximação de campo médio:

$$\begin{aligned} G_{CM} &= \Phi(n_i = H + J \sum_j m_j) \\ &= \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j - k_B T \sum_i^N \ln \left\{ 4\pi \frac{\sinh[\beta(H + J \sum_j m_j)]}{\beta(H + J \sum_j m_j)} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{E.20})$$

E.2 Cálculo de G_{CM} quando o eixo fácil da partícula é paralelo ao campo

Nesse caso o hamiltoniano apresentado no Capítulo 4 é

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i^N S_{iz} - k \sum_i^N S_{iz}^2, \quad (\text{E.21})$$

onde a soma $\sum_{\langle i,j \rangle}$ é realizada sobre todos os pares de spins primeiros vizinhos do sistema e a soma \sum_i é feita sobre todos os spins. Como hamiltoniano tentativa escolhemos uma expressão do tipo,

$$\mathcal{H}_0 = -\sum_i^N n_i S_{iz} - \sum_i^N p_i S_{iz}^2. \quad (\text{E.22})$$

Com esse hamiltoniano, a função partição do sistema, Z_0 é

$$\begin{aligned}
Z_0 &= \int_{\{S_i\}} e^{\beta(\sum_i^N n_i S_{iz} + \sum_i^N p_i S_{iz}^2)} d\Omega \\
&= \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta(\sum_i n_i S_{iz} + \sum_i^N p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
Z_0 &= \prod_i^N \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta(n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} ,
\end{aligned} \tag{E.23}$$

onde $a = \sqrt{1 - S_{iy}^2 - S_{iz}^2}$ e $b = \sqrt{1 - S_{iz}^2}$.

A média $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0$ para o hamiltoniano tentativa torna-se

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} \left(-\sum_i^N n_i S_{iz} - \sum_i^N p_i S_{iz}^2 \right) e^{\beta(\sum_i n_i S_{iz} + \sum_i p_i S_{iz}^2)} d\Omega \\
&= -\frac{1}{Z_0} \sum_i^N n_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
&\quad - \frac{1}{Z_0} \sum_i^N p_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz}^2 e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= -n_i \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta(n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta(n_i S_{iz} + \sum_i^N p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}} \\
&\quad - p_i \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz}^2 e^{\beta(n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta(n_i S_{iz} + \sum_i^N p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}} .
\end{aligned} \tag{E.24}$$

Para simplificar ainda mais essa expressão vamos calcular $\langle S_{ix} \rangle_0 = m_{ix}$, $\langle S_{iy} \rangle_0 = m_{iy}$, $\langle S_{iz} \rangle_0 = m_{iz}$ e $\langle S_{iz}^2 \rangle_0 = m_{iz}^2$ ¹. Assim,

$$\begin{aligned}
m_{ix} &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} S_{ix} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} d\Omega \\
&= \frac{1}{Z_0} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
m_{ix} &= 0 ,
\end{aligned} \tag{E.25}$$

o mesmo ocorre para m_{iy} . Para m_{iz} , entretanto, temos

¹É importante diferenciar alguns termos que podem dar margem à dúvida devido à notação. Desta forma escrevemos $m_{iz}^2 = \langle S_{iz}^2 \rangle_0$ e $(m_{iz})^2 = \langle S_{iz} \rangle_0^2$.

$$\begin{aligned}
m_{iz} &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} S_{iz} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} d\Omega \\
&= \frac{1}{Z_0} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
m_{iz} &= \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}.
\end{aligned} \tag{E.26}$$

No caso de m_{iz}^2 temos

$$\begin{aligned}
m_{iz}^2 &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} S_{iz}^2 e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} d\Omega \\
&= \frac{1}{Z_0} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz}^2 e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
m_{iz}^2 &= \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz}^2 e^{\beta (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}.
\end{aligned} \tag{E.27}$$

Desta forma, $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0$ toma a seguinte forma:

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 = - \sum_i^N n_i m_{iz} - \sum_i^N p_i m_{iz}^2. \tag{E.28}$$

A média para o hamiltoniano do sistema, $\langle \mathcal{H} \rangle_0$, pode ser calculada como

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{H} \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} \left(-\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i^N S_{iz} - k \sum_i^N S_{iz}^2 \right) e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} d\Omega \\
&= \frac{-J}{2Z_0} \sum_{\langle i,j \rangle} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
&\quad - \frac{H}{Z_0} \sum_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
&\quad - \frac{k}{Z_0} \sum_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz}^2 e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
\langle \mathcal{H} \rangle_0 &= -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_{iz} m_{jz} - H \sum_i m_{iz} - k \sum_i m_{iz}^2.
\end{aligned} \tag{E.29}$$

Também,

$$\begin{aligned}
G_0 &= -k_B T \ln Z_0 \\
G_0 &= -k_B T \sum_i^N \ln \left[\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta(n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \right]. \quad (\text{E.30})
\end{aligned}$$

E, finalmente, Φ pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
\Phi &= -k_B T \sum_i^N \ln \left[\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta(n_i S_{iz} + p_i S_{iz}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \right] \\
&\quad - \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_{iz} m_{jz} - H \sum_i m_{iz} - k \sum_i m_{iz}^2 + \sum_i n_i m_{iz} + \sum_i p_i m_{iz}^2. \quad (\text{E.31})
\end{aligned}$$

Minimizandose essa expressão com relação aos seus parâmetros variacionais n_i e p_i , obtém-se:

$$n_i = H + J \sum_j m_{jz}, \quad (\text{E.32})$$

e

$$p_i = k. \quad (\text{E.33})$$

Finalmente, podemos escrever que

$$m_i = m_{iz} = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta[S_{iz}(H+J \sum_j m_{jz}) + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta[S_{iz}(H+J \sum_j m_{jz}) + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}, \quad (\text{E.34})$$

e

$$m_i^2 = m_{iz}^2 = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz}^2 e^{\beta[S_{iz}(H+J \sum_j m_{jz}) + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta[S_{iz}(H+J \sum_j m_{jz}) + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}. \quad (\text{E.35})$$

A energia livre na aproximação de campo médio torna-se

$$\begin{aligned}
G_{CM} &= \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j \\
&\quad - k_B T \sum_i^N \ln \left[\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta[S_{iz}(H+J \sum_j m_{jz}) + k S_{iz}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \right], \quad (\text{E.36})
\end{aligned}$$

com $a = \sqrt{1 - S_{iy}^2 - S_{iz}^2}$ e $b = \sqrt{1 - S_{iz}^2}$.

E.3 Cálculo de G_{CM} quando o eixo fácil da partícula é perpendicular ao campo

Nesse caso, o hamiltoniano é

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i S_{iz} - k \sum_i S_{ix}^2, \quad (\text{E.37})$$

onde $\sum_{\langle i,j \rangle}$ é realizada sobre todos os pares de spins primeiros vizinhos e \sum_i é feita sobre todos os spins. Neste caso consideramos como hamiltoniano tentativa uma expressão do tipo,

$$\mathcal{H}_0 = -\sum_i n_i S_{iz} - \sum_i q_i S_{ix} - \sum_i p_i S_{ix}^2. \quad (\text{E.38})$$

Para esse hamiltoniano tentativa, a função partição, Z_0 , torna-se

$$\begin{aligned} Z_0 &= \int_{\{S_i\}} e^{\beta(\sum_i n_i S_{iz} + \sum_i q_i S_{ix} + \sum_i p_i S_{ix}^2)} d\Omega \\ &= \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\ Z_0 &= \prod_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta(n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}, \end{aligned} \quad (\text{E.39})$$

onde $a = \sqrt{1 - S_{iy}^2 - S_{iz}^2}$ e $b = \sqrt{1 - S_{iz}^2}$.

A média $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0$ fica

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} \left(-\sum_i n_i S_{iz} - \sum_i q_i S_{ix} - \sum_i p_i S_{ix}^2 \right) e^{\beta(\sum_i n_i S_{iz} + \sum_i q_i S_{ix} + \sum_i p_i S_{ix}^2)} d\Omega \\ &= -\frac{1}{Z_0} \sum_i n_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\ &\quad - \frac{1}{Z_0} \sum_i q_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{Z_0} \sum_i^N p_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix}^2 e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= -n_i \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}} \\
& - q_i \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix} e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}} \\
& - p_i \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix}^2 e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}. \tag{E.40}
\end{aligned}$$

Como anteriormente, vamos calcular $\langle S_{ix} \rangle_0 = m_{ix}$, $\langle S_{iy} \rangle_0 = m_{iy}$, $\langle S_{iz} \rangle_0 = m_{iz}$ e $\langle S_{ix}^2 \rangle_0 = m_{ix}^2$. Temos, portanto,

$$\begin{aligned}
m_{ix} &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} S_{ix} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} d\Omega \\
&= \frac{1}{Z_0} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
m_{ix} &= \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix} e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}, \tag{E.41}
\end{aligned}$$

no caso de m_{iy} tem-se:

$$\begin{aligned}
m_{iy} &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} S_{iy} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} d\Omega \\
&= \frac{1}{Z_0} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iy} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
m_{iy} &= 0. \tag{E.42}
\end{aligned}$$

Por outro lado, para m_{iz} temos

$$\begin{aligned}
m_{iz} &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} S_{iz} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} d\Omega \\
&= \frac{1}{Z_0} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
m_{iz} &= \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}. \tag{E.43}
\end{aligned}$$

No caso de m_{ix}^2 escrevemos

$$\begin{aligned}
m_{ix}^2 &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} S_{ix}^2 e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} d\Omega \\
&= \frac{1}{Z_0} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix}^2 e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
m_{ix}^2 &= \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix}^2 e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}.
\end{aligned} \tag{E.44}$$

Desta forma, $\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0$ toma a forma mais simplificada:

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 = - \sum_i^N n_i m_{iz} - \sum_i^N q_i m_{ix} - \sum_i^N p_i m_{ix}^2. \tag{E.45}$$

Para o hamiltoniano do sistema, $\langle \mathcal{H} \rangle_0$, podemos escrever

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{H} \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \int_{\{S_i\}} \left(-\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_i^N S_{iz} - k \sum_i^N S_{ix}^2 \right) e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} d\Omega \\
&= \frac{-J}{2Z_0} \sum_{\langle i,j \rangle} \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
&\quad - \frac{H}{Z_0} \sum_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
&\quad - \frac{k}{Z_0} \sum_i \int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix}^2 e^{\beta \sum_i (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \\
&= -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (m_{ix} m_{jx} + m_{iz} m_{jz}) - H \sum_i m_{iz} - k \sum_i m_{ix}^2,
\end{aligned} \tag{E.46}$$

e para G_0 ,

$$\begin{aligned}
G_0 &= -k_B T \ln Z_0 \\
G_0 &= -k_B T \sum_i^N \ln \left[\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \right].
\end{aligned} \tag{E.47}$$

Finalmente, Φ toma a seguinte forma:

$$\Phi = -k_B T \sum_i^N \ln \left[\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta (n_i S_{iz} + q_i S_{ix} + p_i S_{ix}^2)} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \right]$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (m_{ix}m_{jx} + m_{iz}m_{jz}) - H \sum_i m_{iz} - k \sum_i m_{ix}^2 \\
& + \sum_i n_i m_{iz} + \sum_i q_i m_{ix} + \sum_i p_i m_{ix}^2 .
\end{aligned} \tag{E.48}$$

Minimizando-se esta expressão com relação aos seus parâmetros variacionais n_i , q_i e p_i , obtém-se:

$$n_i = H + J \sum_j m_{jz} , \tag{E.49}$$

$$q_i = J \sum_j m_{jx} , \tag{E.50}$$

e

$$p_i = k . \tag{E.51}$$

Resumindo, podemos escrever que

$$m_i = \sqrt{(m_{ix})^2 + (m_{iz})^2} , \tag{E.52}$$

onde

$$m_{ix} = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{ix} e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + S_{iz}(H+J \sum_j m_{jz}) + kS_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + S_{iz}(H+J \sum_j m_{jz}) + kS_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}} , \tag{E.53}$$

e

$$m_{iz} = \frac{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a S_{iz} e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + S_{iz}(H+J \sum_j m_{jz}) + kS_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}}{\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta [JS_{ix} \sum_j m_{jx} + S_{iz}(H+J \sum_j m_{jz}) + kS_{ix}^2]} dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz}} . \tag{E.54}$$

Colocando-se as expressões dos parâmetros variacionais n_i , q_i e p_i em Φ , obtemos a energia livre na aproximação de campo médio:

$$\begin{aligned}
G_{CM} &= \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (m_{ix}m_{jx} + m_{iz}m_{jz}) \\
&\quad - k_B T \sum_i^N \ln \left[\int_{-1}^1 \int_{-b}^b \int_{-a}^a e^{\beta [J S_{ix} \sum_j m_{jx} + S_{iz} (H + J \sum_j m_{jz}) + k S_{ix}^2]} \right. \\
&\quad \left. dS_{ix} dS_{iy} dS_{iz} \right], \tag{E.55}
\end{aligned}$$

$$\text{com } a = \sqrt{1 - S_{iy}^2 - S_{iz}^2} \text{ e } b = \sqrt{1 - S_{iz}^2}.$$

Bibliografia

- [1] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten e G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [2] J. Q. Xiao, J. S. Jiang e C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Vandau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich e J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [4] *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*, editado por G. C. Hadjipanauis e G. A. Prinz, Plenum Press, New York, (1991).
- [5] *Magnetic Properties of Fine Particles*, editado por J. L. Dormann e D. Fiorani, North-Holland Delta Series, Amsterdam, (1992).
- [6] S. Morup e E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3278 (1994).
- [7] C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* **69**, 5267 (1991).
- [8] L. Néel, *Ann. de Phys.* **3**, 137 (1948).
- [9] M. Knobel, *Ciência Hoje* **27**, no 159, 32 (2000).
- [10] A. Hütten e G. Thomas, *Ultramicroscopy* **52**, 581 (1993).
- [11] A. Lopes, F. J. Lazaro, R. von Helmolt, J. L. Garcia-Palacios, J. Wecker e H. Cerva, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, 221 (1998).

- [12] J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogues, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc e J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, L139 (1998).
- [13] J. R. Childress e C. L. Chien, *Phys. Rev. B.* **43**, 8089 (1991).
- [14] M. G. M. Miranda, G. J. B. Rodriguez, A. B. Antunes, M. N. Baibich, E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva e M. Knobel, *J. Magn. Magn. Mater.* **185**, 331 (1998).
- [15] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto e F. Vinai, *Phys. Rev. B* **52**, 15398 (1995).
- [16] S. Mitani, H. Fujimori e S. Ohnuma, *J. Magn. Magn. Mater.* **177**, 919 (1998).
- [17] A. B. Pakhomov, X. Yan e Y. Xu, *J. Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995).
- [18] E. C. Stoner e E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **240**, 599 (1948); Reimpresso por *IEEE Trans. Magn.* **27** (4), 3475 (1991).
- [19] D. Fiorani, J. Tholence e J. L. Dormann, *J. Phys. C* **19**, 5494 (1986).
- [20] S. Morup, *Europhys. Lett.* **28**, 671 (1994).
- [21] J. Fidler e T. Schrell, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R135 (2000).
- [22] U. Nowak e D. Hinzke, *J. Appl. Phys.* **85**, 4337 (1999).
- [23] M. A. Novotny, G. Brown e P. A. Rikvold, *J. Appl. Phys.* **91**, 6908 (2002).
- [24] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr. e S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 (1996).
- [25] R. H. Kodama, S. A. Makhlof e A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1393 (1997).
- [26] O. Iglesias e A. Labarta, *Phys. Rev. B* **63**, 184416 (2001).
- [27] K. N. Trohidou e J. A. Blackman, *Phys. Rev. B* **41**, 9345 (1990).

- [28] K. N. Trohidou, X. Zianni e J. A. Blackman, *J. Appl. Phys.* **84**, 2795 (1998).
- [29] D. A. Dimitrov e G. M. Wysin, *Phys. Rev. B* **50**, 3077 (1994).
- [30] S. A. Makhlouf, F. T. Parker, F. E. Spada e A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **81**, 5561 (1997).
- [31] B. Martínez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet e C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998).
- [32] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz e M. D. Baró, *Phys. Rep.* **422**, 65 (2005).
- [33] G. A. N. Connel, R. Allen e M. Mansuripur, *J. Appl. Phys.* **53**, 7759 (1982).
- [34] M. Mansuripur, *J. Appl. Phys.* **61**, 1580 (1987).
- [35] J. Ostoréro, M. Escorne, A. P. Guegan, F. Soulette e H. Le Gall, *J. Appl. Phys.* **75**, 6103 (1994).
- [36] H. P. D. Shieh e M. H. Kryder, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 473 (1986).
- [37] G. J. A. Hunter, R. C. L. Jenkins e C. J. Tinsley, *J. Phys. A: Math. Gen.* **23**, 4547 (1990).
- [38] S. G. A. Quadros e S. R. Salinas, *Physica A* **206**, 479 (1994).
- [39] B. Boechat, R. A. Filgueiras, C. Cordeiro e N. S. Branco, *Physica A* **304**, 429 (2002).
- [40] T. Kaneyoshi, *Solid State Commun.* **70**, 975 (1989).
- [41] T. Kaneyoshi e J. C. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* **98**, 201 (1991).
- [42] G. M. Buendia e J. A. Liendo, *J. Phys.: Condens. Mater.* **9**, 5439 (1997).
- [43] G. M. Buendia e M. A. Novotny, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 5951 (1997).

- [44] P. Vargas, D. Altbir, M. Knobel e D. Laroze, *Europhys. Lett.* **58**, 603 (2002).
- [45] F. B. Anderson e H. B. Callen, *Phys. Rev.* **136**, 1068 (1964).
- [46] Y.-Li Wang e H. B. Callen, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1459 (1964).
- [47] J. Feder and E. Pytte, *Phys. Rev.* **168**, 640 (1968).
- [48] W. Figueiredo, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 7433 (1989).
- [49] B. C. S. Grandi e W. Figueiredo, *Phys. Lett. A* **139**, 281 (1989).
- [50] L. G. C. Rego e W. Figueiredo, *Phys. Rev. B* **64**, 144424 (2001).
- [51] V. S. Leite e W. Figueiredo, *Braz. J. Phys.* **34**, (2004).
- [52] V. S. Leite e W. Figueiredo, *Physica A* **350**, 379 (2005).
- [53] S. F. Edwards e P. W. Anderson, *J. Phys. F* **5**, 965 (1975).
- [54] D. P. Landau e K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, UK (2000).
- [55] V. S. Leite, M. Godoy e W. Figueiredo, *Phys. Rev. B* **71**, 038509 (2005).
- [56] W. Figueiredo, M. Godoy e V. S. Leite, *Braz. J. Phys.* **34**, (2004).
- [57] M. Godoy, W. Figueiredo e V. S. Leite, *Phys. Rev. B* **69**, 54428 (2004).
- [58] V. S. Leite e W. Figueiredo, a ser publicado no *Braz. J. Phys.* (2006).
- [59] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Edusp, São Paulo (1999).
- [60] K. Binder e D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer-Verlag, Berlim (1988).
- [61] J. Marro e R. Dickman, *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models*, Cambridge University Press, Cambridge (1999).

- [62] M. M. Ibrashim, S. Darwish e M. Seedra, *Phys. Rev. B* **51**, 2955 (1995).
- [63] S. Gider, D. Awschalom, T. Douglas, S. Mann e M. Chaparala, *Science* **268**, 77 (1995).
- [64] D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak e A. E. Berkowitz, *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, 343 (1995).
- [65] A. H. Morrish e K. Haneda, *J. Appl. Phys.* **52**, 2496 (1981).
- [66] K. N. Trohidou e J. A. Blackman, *Phys. Rev. B* **41**, 9345 (1990).
- [67] K. N. Trohidou, X. Zianni e J. A. Blackman, *J. Appl. Phys.* **84**, 2795 (1998).
- [68] X. Zianni e K. N. Trohidou, *J. Appl. Phys.* **85**, 1050 (1999).
- [69] K. N. Trohidou, X. Zianni e J. A. Blackman, *Phys. Stat. Sol. A* **189**, 305 (2002).
- [70] D. A. Dimitrov e G. M. Wysin, *Phys. Rev. B* **50**, 3077 (1994).
- [71] D. A. Dimitrov e G. M. Wysin, *Phys. Rev. B* **51**, 11947 (1995).
- [72] M. Dimian e H. Kachkachi, *J. Appl. Phys.* **91**, 7625 (2002).
- [73] H. Kachkachi e M. Dimian, *Phys. Rev. B* **66**, 174419 (2002).
- [74] Y. Labaye, O. Crisan, L. Berger, J. M. Greneche e J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* **91**, 8715 (2002).
- [75] O. Iglesias e A. Labarta, *Physica B: Condens. Matter* **343**, 286 (2004).
- [76] O. Iglesias e A. Labarta, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 685 (2002).
- [77] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling e B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, 2a edição (Cambridge University Press, UK, 1997).

- [78] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [79] M. Plischke e B. Bergersen, *Equilibrium Statistical Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (1994).
- [80] R. H. Kodama, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 359 (1999).
- [81] M. Godoy e W. Figueiredo, Phys. Rev. E **61**, 218 (2000).
- [82] D. Hinzke e U. Nowak, Phys. Rev. B **58**, 265 (1998).
- [83] K. Chen, A. M. Ferrenberg e D. P. Landau, Phys. Rev. B **48**, 3249 (1993).
- [84] L. Néel, Ann. Phys. **5**, 232 (1936).
- [85] N. J. Poulis, J. Van den Handel, J. Ubbink, J. A. Poulis e C. J. Gorter, Phys. Rev. **82**, 273 (1951).
- [86] N. J. Poulis e G. E. G. Hardeman, Physica **18**, 201 (1952); **18**, 315 (1952).
- [87] Y. Shapira e S. Foner, Phys. Rev. B **1**, 3083 (1970).
- [88] A. I. Hamburger e S. A. Friedberg, Physica A **69**, 67 (1973).
- [89] N. F. Oliveira Jr., A. Paduan-Filho, S. R. Salinas e C. C. Becerra, Phys. Rev. **18** 6165 (1978).
- [90] C. C. Becerra, N. F. Oliveira Jr., A. Paduan-Filho, W. Figueiredo e M. V. P. Souza, Phys. Rev. B **38** 6887 (1988).
- [91] K. Binder e P. C. Hohenberg, Phys. Rev. B **9**, 2194 (1971).
- [92] D. P. Landau e K. Binder, Phys. Rev. B **17**, 2328 (1978).
- [93] K. Binder e D. P. Landau, Phys. Rev. Lett. **52**, 318 (1984).

- [94] R. Leidl e W. Selke, Phys. Rev. B **70**, 174425 (2004).
- [95] D. L. Mills, Phys. Rev. Lett. **20**, 18 (1968).
- [96] F. Keffer e H. Chow, Phys. Rev. Lett. **31**, 1061 (1973).
- [97] R. W. Wang, D. L. Mills, E. E. Fullerton, J. E. Mattson e S. D. Bader, Phys. Rev. Lett. **72**, 920 (1994).
- [98] J. N. B. Moraes e W. Figueiredo, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 3809 (1993).
- [99] R. W. Wang e D. L. Mills, Phys. Rev. B **50**, 3931 (1994).
- [100] U. K. Rößler e A. N. Bogdanov, Phys. Rev. B **69**, 184420 (2004).
- [101] L. Trallori, P. Politi, A. Rettori, M. G. Pini e J. Villain, Phys. Rev. Lett. **72**, 1925 (1994).
- [102] S. G. E. te Velthuis, J. S. Jiang, S. D. Bader e G. P. Felcher, Phys. Rev. Lett. **89**, 127203 (2002).
- [103] R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa, L. Suber, E. A. Agostinelli e M. Godinho, Phys. Rev. B **68**, 212408 (2003).
- [104] C. Grazioli, D. Alfè, S. R. Krishnakumar, S. S. Gupta, M. Veronese, S. Turchini, N. Bonini, A. Dal Corso, D. D. Sarma, S. Baroni e C. Carbone, Phys. Rev. Lett. **95**, 117201 (2005).
- [105] L. Néel, *Low Temperature Physics*, editado por C. Dewitt, B. Dreyfus e P. D. de Gennes, New York (1962).
- [106] H. Falk, Am. J. Phys. **38**, 858 (1970).
- [107] R. Agra, F. van Wijland e E. Trizac, Eur. J. Phys. **27**, 407 (2006).
- [108] P. R. Arias, D. Altbir e M. Bahiana, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 1625 (2005).

- [109] L. C. Sampaio, E. H. C. P. Sinnecker, G. R. C. Cernicchiaro, M. Knobel, M. Vásquez e J. Velázquez, *Phys. Rev. B* **61**, 8976 (2000).
- [110] J. García-Otero, M. Porto, J. Rivas e A. Bunde, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 167 (2000).
- [111] R. W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore e M. Maylin, *Phys. Rev. B* **63**, 024410 (2000).
- [112] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
- [113] G. M. Buendia e E. Machado, *Phys. Rev. E* **58**, 1260 (1998).
- [114] V. S. Leite, G. L. Hoenicke e W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* **64**, 036104 (2001).
- [115] V. S. Leite e W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* **66**, 046102 (2002).