

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Faculdade de Ciências
Campus de Bauru

Marco Aurélio Euflauzino Maria

Propriedades Magnéticas do Modelo de Ising
Bidimensional em uma Rede Bipartida de spins $\frac{1}{2}$ e
1: Um Estudo de Ferrimagnetismo com Vacâncias

BAURU
2009

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

Marco Aurélio Euflauzino Maria

**Propriedades Magnéticas do Modelo de Ising
Bidimensional em uma Rede Bipartida de spins $\frac{1}{2}$ e
1: Um Estudo de Ferrimagnetismo com Vacâncias**

Trabalho apresentado como exigência parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – UNESP.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Malvezzi

BAURU
2009

AGRADECIMENTO

Agradeço profundamente Deus por conceder-me a vida e me acompanhar ao longo desta.

À minha família todo o meu carinho e agradecimento pela minha formação.

Agradeço Gizela e família pela enorme compreensão e solicitude durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Prof. André Luiz Malvezzi não somente pelo grande auxílio no desenvolvimento deste trabalho na condição de orientador, mas também pelos momentos de descontração, os quais foram tão relevantes quanto os de trabalho e proporcionaram valiosos aprendizados.

Ao Prof. Paulo Noronha Lisboa Filho agradeço a enorme contribuição às minhas formações pessoal e profissional e a grande contribuição neste trabalho.

Agradeço de maneira geral a todos os meus amigos, professores e conhecidos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a consecução deste trabalho.

RESUMO

O composto La_2CuO_4 é um isolante antiferromagnético que tem sido amplamente estudado [1]. Por outro lado, a manganita LaMnO_3 [2] é o composto que dá origem a uma grande família de sistemas magnéticos como os materiais que apresentam a magnetorresistência colossal e o ordenamento de carga [3]. A substituição de íons multivalentes como, por exemplo, nos sítios do cobre no sistema ferrimagnético com fórmula $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4-d}$, apresenta a dificuldade da compreensão das interações magnéticas nos planos de Cu-O (onde estão presentes os átomos de cobre e de manganês).

O objetivo desta dissertação é estudar um modelo teórico para o comportamento magnético de sistemas ferrimagnéticos que, assim como o sistema acima citado, estejam relacionados à interação entre duas sub-redes de átomos, através de simulações computacionais, almejando inclusive simular a transição de fase observada experimentalmente, e possivelmente prever o tipo de ordenamento do sistema através do diagrama de fases. Para tal, utilizou-se o modelo do tipo Ising clássico, que é bastante utilizado para simulação de fenômenos que envolvem transição de fase. Nosso modelo consiste de duas sub-redes magnéticas interpenetradas, uma contendo spins meio e a outra spins um. Os spins em cada sub-rede interagem ferromagneticamente entre si e há também uma interação antiferromagnética entre as sub-redes, de modo que o modelo possui três parâmetros independentes. Além disso, certa porcentagem de vacâncias pode ser introduzida no sistema. A técnica empregada é o Monte Carlo, a qual permite a obtenção de valores médios de quantidades físicas tais como energia e magnetização.

Da análise dos resultados obtidos até agora podemos concluir que é possível fazer com que as sub-redes transicionem juntas (uma única temperatura de transição) ou separadamente (duas temperaturas de transição). Esse controle pode ser feito de duas formas: ajustando-se a magnitude da interação entre elas ou ajustando-se a proporção entre as magnitudes das interações dentro de cada sub-rede. Também pudemos observar que, em geral, a temperatura de transição é diretamente proporcional à magnitude da interação entre as sub-redes assim como inversamente proporcional à concentração de vacâncias.

Abstract

The antiferromagnet insulator La_2CuO_4 has recently been widely studied [1]. On the other hand, the manganite compound LaMnO_3 [2] gives origin to a large family of magnetic systems such as colossal magnetoresistance materials and those presenting charge ordering [3]. The substitution of multivalent ions as, for instance, on the copper sites in the ferrimagnet $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4-d}$, presents the difficulty of understanding the magnetic interactions inside the Cu-O planes (which contain the Cu and Mn atoms.)

The aim of this master's thesis is to study a theoretical model for the magnetic behavior of the ferrimagnetic systems that, like the system above mentioned, are related to the interaction between two atoms sublattices through computational simulations, including the simulation of the experimentally observed phase transition and also possibly predicting what kind of magnetic ordering appears in phase diagram. The model studied is a classical Ising-like model. The Ising model is largely used in simulations of phase transitions. Our model consists of two interpenetrated magnetic sublattices, one containing spins one-half and the other spins one. The spins in each sublattice interact one with another ferromagnetically and there is also an antiferromagnetic interaction between the sublattices. Besides that, a certain amount of site vacancies can be introduced in the system. Therefore, the model has three independent parameters. The Monte Carlo technique is used, yielding the mean values of physical quantities such as energy and magnetization.

By analyzing the results we obtained until now we concluded that it is possible to have the sublattices going through a phase transition together (a single transition temperature) or separately (two transition temperatures). Such control can be achieved in two different ways: by adjusting the magnitude of the interaction between the sublattices or by adjusting the proportion between the magnitudes of the interactions inside each sublattice. We also observed that, in general, the transition temperature is directly proportional to the magnitude of the interaction among the sublattices as well as inversely proportional to the concentration of vacancies.

Sumário

1. Introdução.....	06
2. Modelo.....	19
3. Método Monte Carlo.....	25
3.1 Seqüência aleatória e seqüência pseudo-aleatória..	25
3.2 Monte Carlo e Mecânica Estatística.....	26
4. Algoritmo de Metropolis.....	29
5. Resultados e Discussão.....	33
5.1 Metodologia.....	33
5.2 Simulação de Spins $\frac{1}{2}$ e 1.....	35
5.3 Comportamento da rede bipartida.....	37
5.4 Efeito das vacâncias.....	47
6. Conclusões.....	56
7. Referências.....	58

1 INTRODUÇÃO

As manganitas são materiais bastante estudados devido à ampla gama de fenômenos observados nestes sistemas (magnetorresistência colossal, ordenamento de carga, ordenamento magnético, entre outros). Motivados pelo potencial de aplicação tecnológica, muitos estudos tem sido realizados com intuito de investigar as propriedades magnéticas, vislumbrando, especialmente, a possibilidade do controle destas e sua aplicação, como, por exemplo, no armazenamento, processamento e leitura de informações. Os estudos destas propriedades magnéticas almejam correlacioná-las com a estrutura eletrônica e cristalográfica deste sistema acima citado.

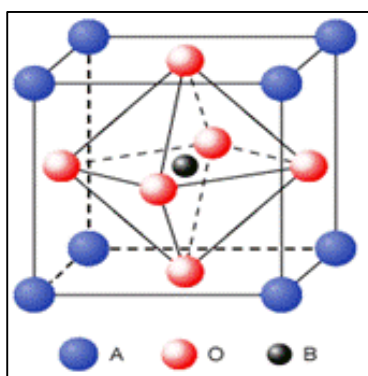


Figura 1. Representação de uma perovskita. No caso do composto LaMnO_3 os átomos de lantânio, oxigênio e manganês são representados, respectivamente, pelas letras B, O e A.

Um estudo muito realizado é a influência da substituição de íons trivalentes de terras-raras por metais de transição com valência igual a +2, como, por exemplo, o sistema o sistema $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, onde $\text{A} = \text{Ca}^{+2}$, Cu^{2+} , Ba^{+2} e Sr^{+2} , que possui estrutura cristalográfica do tipo perovskita (Fig.1). Esse tipo de substituição provoca uma elevação na valência do átomo de manganês, efeito que se considera como o responsável pelo fenômeno da magnetorresistência colossal [4-7] observada neste sistema.

Outro sistema de manganitas, o $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4-d}$, que também possui estrutura cristalográfica do tipo perovskita, apresenta uma transição de uma fase ordenada para uma fase desordenada. A esta transição de fase acredita-se estar relacionada à presença dos átomos de manganês substitucionais, formando uma

sub-rede magnética (que pode possuir sítios com valência +2 ou +3 ou +4), que interage com outra sub-rede formada pelos átomos de manganês (que pode possuir sítios com valência ou +2 ou +3); esta interação magnética entre as duas sub-redes manifesta-se através do aparecimento de um ordenamento magnético abaixo de uma determinada temperatura de transição T_c .

Também neste sistema real, assim como em qualquer outro, há a presença de defeitos, e dentre estes verifica-se sempre a existência de vacâncias no material que em geral se devem à ausência de oxigênio na amostra (vacância aniônica), decorrendo naturalmente do processamento do composto. Um dos efeitos observados devido à estas é a diminuição da temperatura de transição do sistema.

Do ponto de vista teórico, ao buscarmos na literatura estudos de modelos de spins que pudessem ser relevantes para os sistemas físicos mencionados acima, encontramos, nos últimos anos, estudos sobre diagrama de fases considerando somente as interações internas às duas sub-redes ou somente a interação entre as duas sub-redes [8]. No entanto, não encontramos na literatura uma análise simultânea das interações intra e inter sub-redes.

Nesta dissertação realizamos tal análise dando ênfase na escolha dos parâmetros do modelo, ao entendimento das propriedades físicas dos compostos mencionados anteriormente, empregando-se o método de Monte Carlo. Esse é um dos métodos numéricos mais empregados em simulação e tem como idéia principal o cálculo de propriedades utilizando-se de números aleatórios. Devido a isto o método é amplamente utilizado em estudos de fenômenos que envolvem processos estocásticos. Também o estudo aqui apresentado almeja contribuir para o entendimento dos fenômenos relativos a sub-redes interagentes observados principalmente em manganitas.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: segue, ainda compondo a introdução uma breve descrição do conceito de parâmetro de ordem e ordenamento magnético; no Capítulo 1 apresenta-se o modelo de Ising Clássico bidimensional e as modificações deste tendo em vista o estudo aqui realizado; nos Capítulos 2 e 3 descreve-se, respectivamente, o método empregado (Monte Carlo) e o algoritmo de Metropolis, detalhando-se neste último a implementação para uma rede de spins $\frac{1}{2}$ e para uma de spins 1. No Capítulo 4 apresenta-se a metodologia utilizada tanto para a simulação quanto para o tratamento dos dados e os resultados propriamente

ditos juntamente com as discussões acerca desses. Por fim, nos Capítulos 5 e 6 apresentamos as considerações finais e as referências bibliográficas.

Parâmetro de ordem

No estudo de transição de fase há a necessidade de utilizar uma quantidade que auxilie na distinção entre as fases que o sistema pode estar. Tal quantidade é denominada parâmetro de ordem, sendo um indicador de quão ordenado o sistema está numa determinada fase. Em geral, o parâmetro de ordem apresenta um valor nulo quando o sistema está completamente estruturado numa das fases e um valor não nulo quando está completamente estruturado na outra fase, no caso de o sistema apresentar uma única transição de fase [9].

Sistemas reais raramente se ordenam inteiramente em uma única fase de maneira que, na prática, entende-se que quão mais próximo ou distante o parâmetro de ordem estiver de um determinado valor (em geral, usa-se valor zero), mais próximo ou distante o sistema está do ordenamento completo numa fase.

Para sistemas magnéticos é comum utilizar a magnetização do sistema como parâmetro de ordem, e particularmente para um sistema que apresente uma transição da fase paramagnética para a fase ferromagnética, o parâmetro de ordem próximo do valor zero representa a fase paramagnética enquanto que o parâmetro de ordem distante de zero indica que o sistema está se estruturando numa fase ferromagnética.

Ordenamento magnético [10]

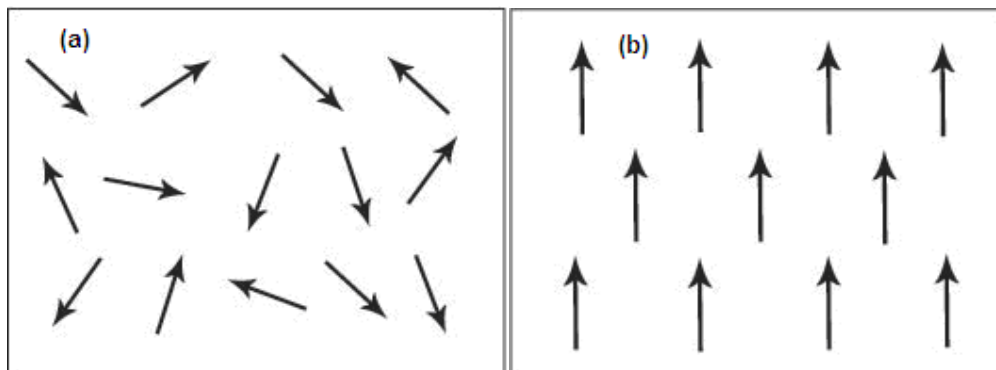


Figura 2. (a) Ordenamentos paramagnético e (b) ferromagnético. Retirado da Ref.11.

Os fenômenos magnéticos observados nos materiais são devidos essencialmente aos momentos magnéticos que surgem da movimentação orbital dos elétrons e de seu spin. O núcleo atômico também possui spin, devido à presença de prótons, mas a magnitude do momento magnético originado por estes é desprezível quando comparada àquela que surge devida aos elétrons.

Os momentos magnéticos (tanto o causado pelo movimento orbital elétrons, ou pelo spin destes, ou o resultante da interação destes) de um conjunto de átomos ou moléculas possuem uma orientação espacial relativa entre si. Em determinadas condições, como, por exemplo, em altas temperaturas, estes momentos magnéticos estão se movimentando constantemente de maneira não ordenada, devido à agitação térmica, ocasionando uma disposição aleatória dos momentos magnéticos (Fig.2 (a)). Também, sob a presença de um campo magnético intenso, há a tendência dos momentos magnéticos se alinharem paralelamente ao campo, o que conseqüentemente implica numa orientação paralela entre os mesmos (Fig.2 (b)), mas quando este campo é retirado a orientação aleatória é novamente estabelecida. A cada possível disposição espacial do conjunto de momentos magnéticos denomina-se ordenamento magnético e na primeira situação aqui citada (disposição aleatória de momentos magnéticos) o “ordenamento” magnético é denominado paramagnético. Qualquer material à altas temperaturas apresenta um caráter paramagnético.

Ferromagnetismo

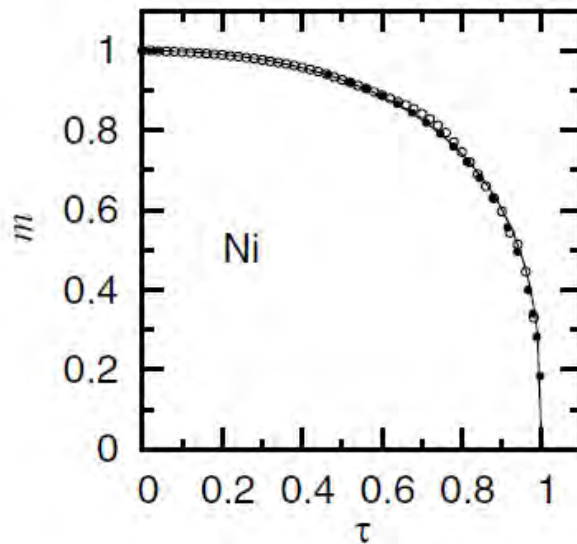


Figura 3. Curva de magnetização espontânea reduzida m ($m = M_s/M_0$, onde M_s é a magnetização numa certa temperatura T e M_0 é a magnetização quando $T=0$) como função da temperatura reduzida τ ($\tau = T/T_c$, onde T_c é a temperatura de transição). Figura retirada da Ref12.

O ferromagnetismo se caracteriza pelo fato de os momentos magnéticos manterem uma orientação paralela entre si na ausência de um campo magnético externo. Isso ocorre de maneira espontânea sempre quando os materiais estão abaixo de uma temperatura denominada temperatura de Curie. Acima desta temperatura, que é característica para cada material, os materiais passam a apresentar um comportamento paramagnético. Exemplos de materiais ferromagnéticos à temperatura ambiente são o níquel (Ni) e o ferro (Fe). A Fig.3 mostra a curva de magnetização espontânea do níquel.

Antiferromagnetismo

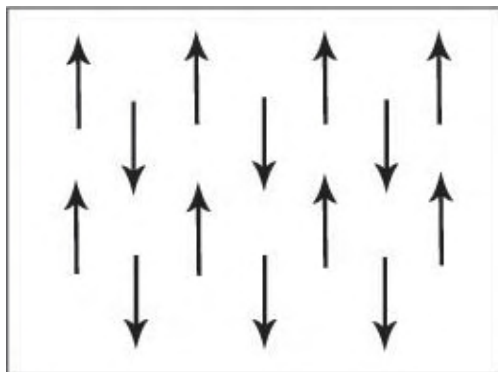


Figura 4. Ordenamento antiferromagnético. Retirado da Ref.11.

Outro ordenamento magnético também observado em alguns materiais é o antiferromagnético, no qual os momentos magnéticos, que neste caso são equivalentes entre si, se dispõem antiparalelamente entre si conforme mostra a figura 4.

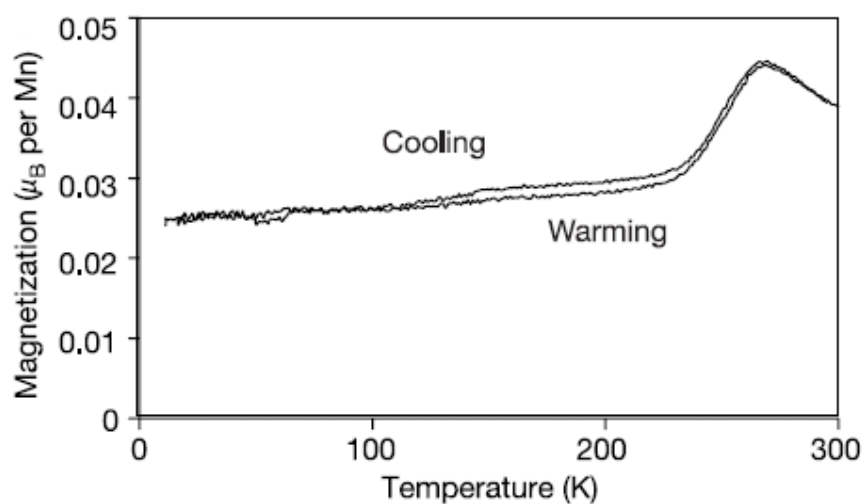


Figura 5. Curva de magnetização (em magnétons de Bohr*) por átomo de manganês nas situações de resfriamento e no aquecimento para uma amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.66$). O aquecimento e o resfriamento são indicados pelas setas. Figura retirada da Ref 14.

* Comumente os momentos magnéticos de elétrons e átomos são medidos em magnéton de Bohr, cujo valor no sistema MKS é dado pela expressão $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$, onde e e m são, respectivamente a carga e massa do elétron e $\hbar$ é a constante de Planck (h) dividida por 2π . Esta expressão surge a partir da relação entre o momento angular orbital, a quantização desse e o momento magnético orbital. O momento magnético de spin do elétron é aproximadamente um μ_B .

O antiferromagnetismo, assim como o ferromagnetismo, se manifesta quando os materiais estão abaixo de uma determinada temperatura, agora denominada temperatura de Néel, T_N , e desaparece gradativamente à medida que se aumenta a temperatura. MnTe é [13] é um material antiferromagnético, apresentando temperatura de Néel de 307K. A figura 5 mostra a curva de magnetização do material $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.66$) que apresenta comportamento antiferromagnético para $0.5 < x < 0.9$ [14].

Ferrimagnetismo

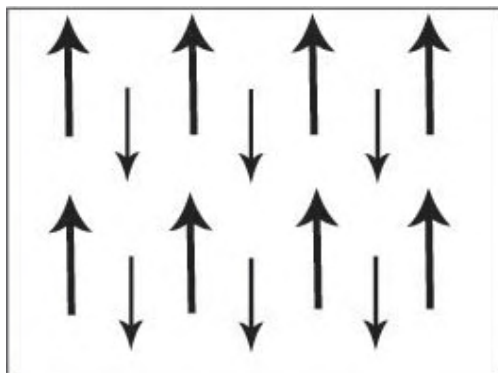


Figura 6. Representação de um ordenamento ferrimagnético. Retirado da Ref.11.

O ordenamento ferrimagnético (Fig.6) ocorre quando num material a disposição dos momentos magnéticos é composta por duas sub-redes interpenetrantes cujos momentos magnéticos de cada uma não são equivalentes e estão antiparalelos entre si.

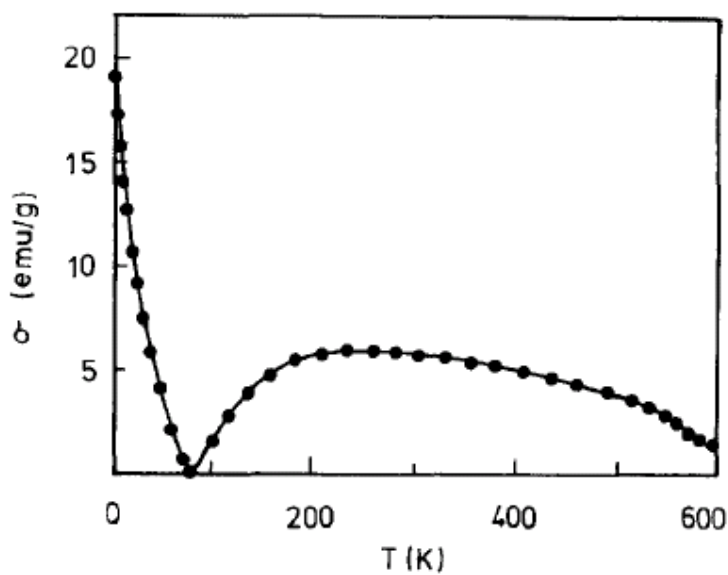


Figura 7. Curva de magnetização em função da temperatura para o $\text{Bi}_2\text{DyFe}_5\text{O}_{12}$. Figura retirada da Ref. 15.

Este tipo de ordenamento apresenta um momento magnético total não nulo (contrariamente ao ordenamento antiferromagnético) devido às diferentes magnitudes dos momentos magnéticos de cada sub-rede. Também há uma temperatura na qual o momento magnético total se anula, chamada temperatura de compensação, T_{comp} , e isso ocorre devido ou à diminuição do momento magnético total de uma das sub-redes, causada pela agitação térmica, ou devido à elevação do momento magnético total de uma sub-rede, como consequência da diminuição da agitação térmica. CoFe_2O_4 e $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ são exemplo de materiais ferrimagnéticos à temperatura ambiente. A Fig. 7 apresenta a curva característica da magnetização com relação à temperatura de um material ferrimagnético, neste caso o $\text{Bi}_2\text{DyFe}_5\text{O}_{12}$ [15].

Interação de troca

No estudo de sistemas quânticos uma propriedade bastante importante a ser considerada é o princípio de exclusão de Pauli, que enuncia [16] em sua condição “fraca” que *dois férmions (partículas cujo spin é um número semi-inteiro, sendo $\frac{1}{2}$ no caso de elétrons) não podem habitar o mesmo estado quântico*. Esse princípio

surgiu como resultado de uma análise de dados referentes a níveis de energia de átomos feita por Wolfgang Pauli, em 1925.

Diz-se que este enunciado é a versão fraca do princípio porque nele não está contida a exigência decorrente do fato de que vários férmions de um mesmo tipo constituindo um sistema quântico são indistinguíveis.

Tratando-se de elétrons, quando se inclui a exigência de indistinguibilidade o princípio de exclusão expressa que:

Um sistema constituído de vários elétrons deve ser descrito por uma função de onda total anti-simétrica (condição forte).

Uma consequência do princípio de Pauli é que dois elétrons possuindo spins paralelos não poderão habitar o mesmo orbital, pois possuem os mesmos números quânticos, e desse modo podemos reconhecer uma espécie de repulsão entre dois elétrons. Contrariamente, quando dois elétrons possuem os mesmos números quânticos espaciais e os números quânticos de spin diferentes, implicando em orientações de spin antiparalelas, esses elétrons poderão coabitar o mesmo orbital, onde podemos aí reconhecer uma espécie de atração.

Esse efeito de atração ou repulsão é denominado interação de troca (*exchange interaction*), e é devido exclusivamente à interação entre os spins, tendo por base o princípio de exclusão, e sendo, portanto, um efeito puramente quântico sem análogo clássico.

Como a energia eletrostática depende da distância entre os elétrons, ela depende, então, da orientação relativa de spins, sendo menor no caso de spins paralelos do que no de spins antiparalelos. A diferença de energia entre os estados antiparalelo e paralelo dos spins é chamada energia de troca (*exchange energy*).

Ocorre uma diferença nos mecanismos de *exchange* nos sólidos, dependendo de quais são os elétrons participantes (de valência ou de condução) e se há ou não um íon intermediário participando. Dessa forma os principais mecanismos de *exchange* são denominados *double-exchange*, *direct exchange*, *indirect exchange* e *superexchange*. O texto abaixo tem por intuito apenas apresentar a idéia central de cada um destes mecanismos sem muita profundidade e uma descrição mais formal destes mecanismos e seus detalhes é encontrada nas Referências citadas.

Dupla troca (Double exchange)

Este mecanismo foi proposto inicialmente por Clarence Zener em 1951 [4] para explicar a forte correlação entre ferromagnetismo e condutividade metálica em manganitas dopadas, e também foi estudado por Anderson e Hasegawa em 1955 [17].

Considerando as manganitas com estrutura $\mathbf{R}_{1-x}\mathbf{A}_x\mathbf{MnO}_3$, onde $\mathbf{R}$ é um íon terra-rara trivalente ($\mathbf{R}^{3+}$) e $\mathbf{A}$ um íon divalente ($\mathbf{A}^{2+}$), há a coexistência dos íons magnéticos de Mn^{3+} e Mn^{4+} devido à substituição de átomos de $\mathbf{R}$ por átomos de $\mathbf{A}$. Ocorre nesta situação a transferência de um elétron do íon Mn^{3+} (tornando-o Mn^{4+}) para um íon de O^{2-} simultaneamente à transferência de um elétron desse íon para um de Mn^{4+} (tornando-o Mn^{3+}), implicando isto num aumento da condutividade. Como em ambos os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} a camada de valência, d , está parcialmente preenchida o estado de mínima energia ocorrerá quando os spins dos elétrons nessas camadas possuírem uma configuração ferromagnética.

Troca direta (Direct exchange)

Consideremos que dois íons magnéticos estejam suficientemente próximos um do outro de maneira que haja uma superposição significativa entre as suas funções de onda. Nesta situação a energia eletrostática é minimizada quando os elétrons passarem a maior parte do tempo próximos na região entre os núcleos dos íons, e nesta circunstância como os elétrons de cada íon ficam grande parte do tempo muito próximos uns dos outros o princípio de exclusão de Pauli exige que haja um acoplamento antiparalelo (antiferromagnético) entre os spins desses elétrons. Quando a distância entre os íons aumenta os elétrons de cada um desses passam a maior parte do tempo longe uns dos outros de maneira a minimizar a energia de repulsão eletrostática entre si, e desse modo um alinhamento paralelo (ferromagnético) entre os spins é privilegiado.

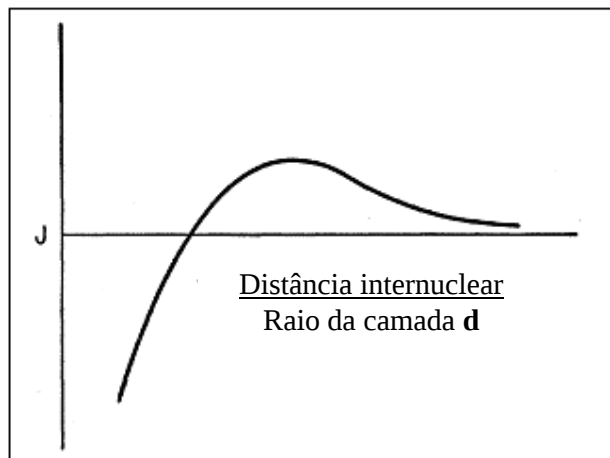


Figura 8. Variação da interação de *exchange* postulada por Slater. Figura retirada da Ref.18.

Foi postulado por Slater [19] em 1930 que a variação da interação de *exchange* (J) em função da razão entre a distância entre os núcleos dos íons e o raio da camada d seria dada pela curva mostrada na Fig.8, denominada curva de Bethe-Slater.

Através dessa curva é possível explicar a mudança na ordem magnética e na temperatura de Curie em ligas de Mn e em ligas de metais de transição.

Esse mecanismo que acima foi exposto é chamado de troca direta (*direct exchange*) e sua eficácia se restringe à descrição do ordenamento magnético de momentos magnéticos localizados, não tendo, portanto, validade alguma na descrição de metais.

Troca indireta (Indirect exchange)

Neste tipo de mecanismo os íons magnéticos localizados (que compõem a rede) interagem entre si por intermédio dos elétrons de condução (gás de elétrons). Um íon magnético polariza o spin de um elétron de condução que passa por sua vizinhança. A polarização do spin deste elétron é sentida pelos momentos magnéticos dos outros íons numa certa extensão da vizinhança, ocasionando, dessa forma, uma interação indireta entre os íons. O sinal dessa interação oscila com a distância de acordo com o modelo RKKY (este nome é devido aos estudos de M. A. Ruderman e C. Kittel em 1954 [20], T. Kasuya em 1956 [21] e K. Yosida em 1957 [22] conforme mostra a Fig.9.

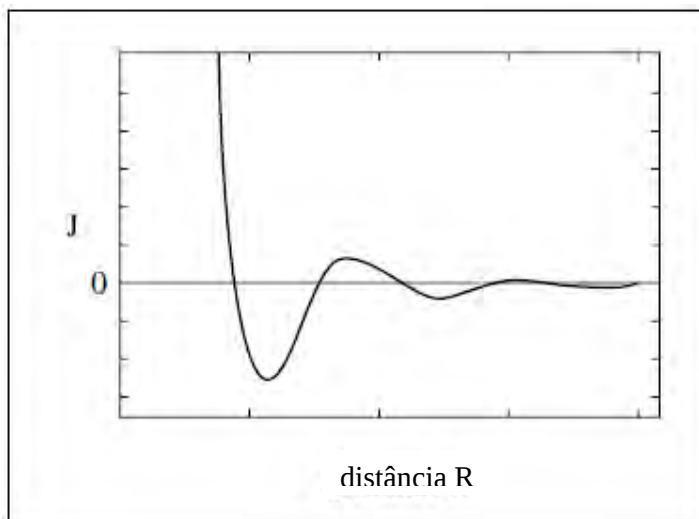


Figura 9. Variação da interação de *exchange* do tipo RKKY com a distância considerando um íon magnético como referência. O acoplamento ferromagnético ($J > 0$) ou antiferromagnético ($J < 0$) depende da distância do íon magnético em consideração com relação ao íon de referência. Esta figura foi adaptada da Ref.23.

Este tipo de interação indireta é bastante útil na descrição das propriedades magnéticas de sólidos metálicos.

Supertroca (Superexchange) [24]

Hendrik A. Kramers [25] propôs em 1934 uma explicação para o antiferromagnetismo observado em compostos como MnF_2 , FeF_2 e CoF_2 , nos quais os íons magnéticos (Mn no caso do MnF_2) estão muito separados entre si para haver uma interação direta significativa entre estes íons. Considerando o composto MnF_2 , a teoria de Kramers estabelece que há uma interação indireta entre os íons magnéticos (Mn^{2+}) através dos íons não magnéticos de (F^-) mediada por estados excitados deste último. Devido ao forte recobrimento das funções de onda entre Mn^{2+} e F^- um dos elétrons p do F^- pode ser transferido para um dos íons Mn^{2+} (tornando-o Mn^+). O outro elétron p restante no íon F que está, então, num estado excitado começa a interagir com o outro Mn^{2+} através de um *direct exchange*. Esse mecanismo, denominado *superexchange*, está ilustrado na Fig.10, para o caso no qual a interação entre o elétron desemparelhado p restante e o Mn^{2+} é antiferromagnética.

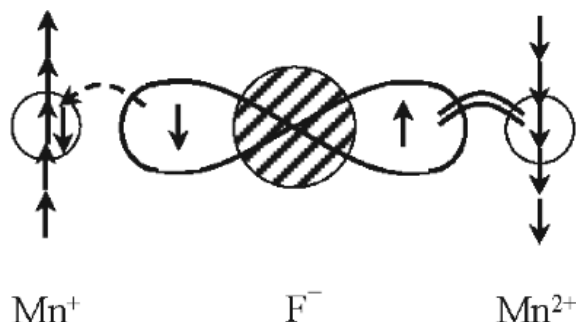


Figura 10. Representação de um estado excitado numa interação antiferromagnética de supertroca. A seta pontilhado indica a transferência de um elétron p migrando para o íon Mn^{2+} , enquanto que a linha curvada dupla indica a interação de *exchange* entre o outro elétron p remanescente e o outro Mn^{2+} . Figura retirada da Ref.23.

Considerando estes estados excitados e utilizando teoria das perturbações é possível calcular a energia de troca efetiva entre os íons de Mn^{2+} participantes, sendo também possível prever se o ordenamento será ferromagnético ou antiferromagnético, conforme os orbitais relevantes na interação cátion-ânion sejam ortogonais ou não, respectivamente.

A teoria de supertroca também foi posteriormente analisado com detalhes por Anderson em 1950 [26] e Van Vleck em 1951 [27].

2 MODELO

O modelo que estudamos nesta dissertação é baseado no chamado “Modelo de Ising”. Este modelo é comumente atribuído a Ernst Ising, embora tenha sido proposto inicialmente por Wilhelm Lenz [13], em 1920, é um modelo matemático muito utilizado para simular fenômenos nos quais as partículas em estudo interagem com partículas vizinhas, modificando, assim, o comportamento do sistema. Há soluções analíticas para o modelo de Ising no caso unidimensional [14], a qual mostra que não há transição de fase, e no caso bidimensional [15] na ausência de fatores externos que possam influenciar o sistema (campos magnéticos), a qual apresenta uma transição de fase de segunda ordem. O caso tridimensional do modelo permanece ainda sem solução analítica.

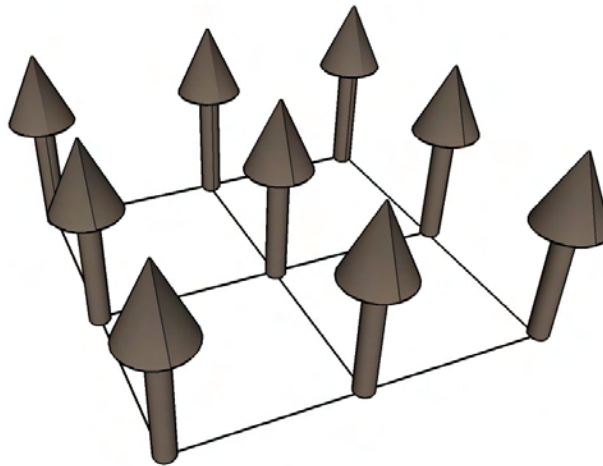


Figura 11. Representação de uma rede quadrada de tamanho $L=3$ formada por spins, entre os quais existe uma interação ferromagnética. O spin de um dado sítio interage com os spins dos seus quatro vizinhos mais próximos.

Uma clássica aplicação do modelo de Ising dá-se na simulação de fenômenos magnéticos. Considerando uma rede bidimensional quadrada, de dimensões $L \times L$, ou seja, possuindo $L \times L$ sítios, onde a cada sítio i está associada uma variável σ_i

que pode assumir os valores $+1^*$ ou -1 , representando a orientação magnética de spin na presença (ou não) de um campo magnético externo (Fig.11). Se na rede houver, então, N elementos, o sistema possuirá então 2^N estados acessíveis, sendo que cada configuração particular do sistema é especificada pelo conjunto de valores da variável σ_i em cada um dos N elementos da rede, ou seja, especificando-se o conjunto $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$. Cada configuração assim especificada é denominada microestado do sistema.

Para um dado microestado do sistema, a energia da configuração é determinada pela Hamiltoniana a seguir (denominada Hamiltoniana de Ising):

$$H = -J_{ij} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i=1}^N h_i \sigma_i, \quad 1 \leq i \leq L \text{ e } 1 \leq j \leq L \quad (1)$$

onde $\langle ij \rangle$ significa soma entre primeiros vizinhos na rede, $J_{ij}^\dagger$ é uma constante denominada integral de troca, cuja a origem física já foi discutida anteriormente, e que representa a magnitude da interação entre o spin do sítio i com o spin do sítio vizinho j , quando essa constante é positiva o ordenamento ferromagnético é privilegiado e quando é negativa privilegia-se o ordenamento antiferromagnético; o h_i representa a magnitude do campo magnético externo, que em princípio pode ser diferente para cada sítio da rede. Há estudos nos quais considera-se um termo de anisotropia na Hamiltoniana além do campo magnético externo e ou também a interação entre segundos e terceiros vizinhos [16].

* Os valores $+1$ e -1 são apenas representativos, e como o spin de um sítio pode assumir apenas dois valores, estes referem-se ao spin $\frac{1}{2}$ no caso de magnetismo.

† Para a interação somente entre primeiros vizinhos J_{ij} deve obedecer a condição de que $J_{ij} \neq 0$ para j e i sendo primeiros vizinhos e $J_{ij} = 0$ para os demais casos.

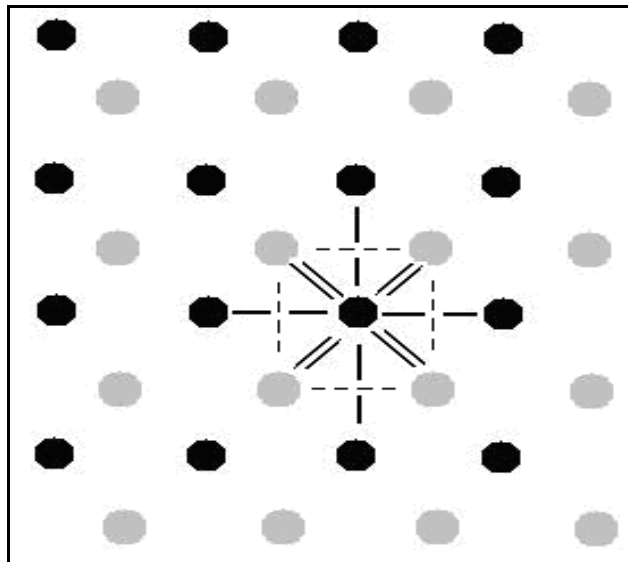


Figura 12. Representação de um plano formado por duas sub-redes magnéticas, cada uma com 16 sítios, representadas pelos discos de cor preta e cinza. O átomo presente num dado sítio interage com seus primeiros vizinhos da mesma sub-rede (neste caso representados pelos discos pretos) e com seus primeiros vizinhos da outra sub-rede (discos de cor cinza). As interações intra-rede são representadas pelos traços simples e as inter-rede por um traço duplo.

Neste modelo, para o caso onde os sítios possuem spins $\frac{1}{2}$ ($s=\pm 1$) e há ausência de campo externo ($h_i = 0$), há uma solução analítica (Ref.[15]), a qual prevê uma transição de fase com a temperatura crítica, T_c , de 2.269, em unidades de J .

No caso particular do composto $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_d$ uma análise cristalográfica mostra que os átomos responsáveis pelo magnetismo do material formam planos, cada um constituindo uma sub-redes magnética (uma formada por átomos de Mn^{3+} e outra formada pelo átomo Mn^{4+}), de modo que permite inferir que para a construção da Hamiltoniana para as interações magnéticas do sistema as variáveis relevantes devem estar dispostas em duas sub-redes quadradas, cada uma de tamanho $L \times L$, uma possuindo sítios de spin $\frac{1}{2}$ associados ao Mn^{3+} , que denotaremos pela variável S^A ($= -1, +1$), e outra possuindo sítios de spin 1 associados ao Mn^{4+} , que denotaremos pela variável S^B ($= -1, 0, +1$). As interações relevantes são aquelas entre os primeiros vizinhos dentro de cada sub-rede (intra-sub-rede) e aquelas entre os primeiros vizinhos da outra sub-rede (inter-sub-rede). A Fig.12 representa o plano formado pelas duas sub-redes magnéticas, onde as linhas simples e duplas representam interações intra e inter-sub-redes, respectivamente.

Então, a forma explícita da Hamiltoniana neste estudo é:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} (J_1 S_i^A S_j^A + J_2 S_i^B S_j^B + J_3 S_i^A S_j^B) \quad (2),$$

onde o termo $S_i^A S_j^A$ representa a interação entre o sítio i e seus primeiros vizinhos j na mesma sub-rede, ambos possuindo spin $\frac{1}{2}$; o termo $S_i^B S_j^B$ representa a interação entre o sítio i e seus primeiros vizinhos j , todos pertencentes à sub-rede de spin 1; e o termo $S_i^A S_j^B$ representa a interação entre o sítio i , pertencente à sub-rede de spin $\frac{1}{2}$ e seus primeiros vizinhos j na outra sub-rede (de spin 1). As constantes J_1 , J_2 e J_3 representam, respectivamente, a magnitude dessas interações. Nesse estudo considerou-se ferromagnéticos os acoplamentos intra-rede (J_1 e J_2) e antiferromagnético o acoplamento inter-rede (J_3).

A inserção de vacâncias no sistema foi feita através de sorteios aleatórios de sítios em cada sub-rede, sendo o número de sorteios igual em cada uma, e atribuindo-se o valor 0 para os spins destes sítios sorteados, independentemente dos valores estabelecidos anteriormente. Com relação à hamiltoniana apresentada pela equação (1), o segundo termo é nulo, pois não estamos considerando o efeito de um campo externo aplicado.

Aplicando-se a Mecânica Estatística à Hamiltoniana (2), é possível a obtenção de propriedades como a magnetização, a susceptibilidade magnética, o calor específico além da energia do sistema. Também, variando parâmetros como a temperatura do sistema (T) e a magnitude das interações intra e inter-redes das duas sub-redes magnéticas (J_1 , J_2 e J_3) pode-se obter o diagrama de fases do sistema. No entanto, nesta dissertação, devido ao grande número de graus de liberdade do sistema e à limitação dos recursos, optamos pelo uso de métodos computacionais para o cálculo das propriedades físicas mencionadas. Em particular, aplicaremos o Método de Monte Carlo.

Limitações do Modelo

Devido ao fato de que representar e reproduzir o comportamento de um sistema real com todos os seus detalhes ser muitíssimo complicado (muitas vezes até impossível, devido ao não conhecimento de importantes mecanismos

envolvidos, ou até mesmo pela limitação das ferramentas de representação matemática) e extremamente oneroso do ponto de vista computacional, visto que a simulação de um sistema em sua plenitude exigiria o uso de vários parâmetros, o que implicaria num espaço de fases muito grande e conseqüentemente exigiria um enorme tempo de simulação. Por conta desses fatores restringe-se o modelo apenas àqueles parâmetros que são relevantes para descrição de um fenômeno particular observado pelo sistema real, surgindo, assim, naturalmente as limitações.

Abaixo estão elencadas as principais limitações do modelo utilizado neste trabalho.

- A primeira limitação dá-se no fato de que spins são entes quânticos por natureza não podendo ser descritos em sua completude por qualquer formalismo clássico. No modelo há uma aproximação de que o sistema representado possui uma enorme anisotropia numa única direção (comumente convencionada como sendo a direção z no espaço cartesiano);
- A consideração de que o spin de um dado sítio é influenciado apenas pelos seus primeiros vizinhos em ambas as sub-redes está implicitamente considerando que estes momentos magnéticos de spin estão imóveis (pois não há qualquer translação das partículas), não sendo possível fazer qualquer verificação de efeitos relacionados à propriedades de transporte;
- O fato de utilizarmos sistemas relativamente pequenos (com 72 sítios numa primeira análise) para uma redução do tempo de simulação, visto que os fenômenos observados já são bastante evidentes para esse tamanho, tem como conseqüência o aparecimento de efeitos relativos à finitude do sistema (efeitos de tamanho finito) como, por exemplo, o fato de que a região transição de fase estar numa faixa de temperatura extensa quando comparada à região de sistemas reais, implicando que magnetização do sistema não se reduzir ao valor zero nas temperaturas imediatamente acima da temperatura crítica;
- O efeito das impurezas restringe-se somente à anulação da influência de um spin sobre seus vizinhos (atribuindo-se o spin zero), estando também restritas

a ocupar as posições indicadas pelos sítios nas sub-redes, o que evidentemente não ocorre num sistema real, pois nesses as impurezas podem ocasionar inclusive outros tipos de efeito como distorção na rede de sítios ou mesmo adquirir posições intersticiais.

Finalmente, é preciso ressaltar que o uso de modelos em geral, não só na Física como também em outras áreas do conhecimento, embora reflita as diversas limitações mencionadas acima, nos permite identificar com maior clareza quais os aspectos mais relevantes para o fenômeno em estudo. Isso ocorre porque o modelo retém apenas alguns ingredientes do problema, que podem ser adicionados ou removidos e seus efeitos no comportamento geral do sistema observados, permitindo identificar quão significativo aquele ingrediente ele é para o fenômeno em estudo.

3 MÉTODO MONTE CARLO

Para o estudo de fenômenos de transição de fase em modelos de spin um método bastante eficaz é o Monte Carlo [17]. A idéia principal do método Monte Carlo é utilizar números aleatórios para resolver um problema, e ele é bastante empregado na simulação de fenômenos físicos que possuem a estrutura de um processo estocástico*, sendo freqüentemente utilizado em problemas de Mecânica Estatística, Química, Arquitetura e Economia. Outra característica do método de Monte Carlo é que este produz uma solução por meios probabilísticos de um problema essencialmente não probabilístico, como, por exemplo, o cálculo de integrais.

3.1 Seqüência aleatória e seqüência pseudo-aleatória [18]

Devido ao fato de se utilizar uma seqüência de números aleatórios para a resolução de problemas, ao método de Monte Carlo sempre está associada a implementação de um gerador de números randômicos. Em verdade, este gerador não produzirá uma seqüência infinita de números aleatórios, mas produzirá, de fato, uma seqüência de números aleatórios que possui um determinado período de repetição. Esse tipo de seqüência é denominada seqüência pseudo-aleatória e o gerador que a produz é denominado gerador de números pseudo-randômicos.

Um gerador de números pseudo-randômicos é eficaz quando a periodicidade da seqüência que ele gera é maior do que o número de elementos presentes no conjunto representativo de todas as possíveis situações que o sistema em estudo pode assumir, ou seja, quando a quantidade de números gerados num período da seqüência é maior do que a quantidade de elementos presentes no espaço de fases, ou ao menos numa parte desse em alguns casos, do sistema em estudo. Caso isso não ocorra não se pode garantir que os resultados obtidos estejam dentro de um percentual de erro considerado razoável.

* Uma seqüência de estados de um dado sistema em equilíbrio termodinâmico, cuja evolução é determinada por números randômicos, como, por exemplo, a emissão de radiação por átomos ou sua interação com a matéria, o movimento das moléculas de um gás.

Como exemplo pode-se citar uma situação bastante simples. Para qualquer sistema físico para se calcular a média de alguma propriedade termodinâmica é necessário, a rigor, realizar um média dos valores que esta propriedade assume considerando todos os estados (Ω) que compõem o espaço de fases do sistema (média de *ensemble*). Uma das maneiras alternativas de se realizar esse cálculo é utilizando um gerador de números pseudo-aleatórios com uma dada periodicidade r . Esse gerador deverá escolher de maneira aleatória, com o auxílio de algum algoritmo, os estados ω que contribuem mais significativamente para o cálculo da média. Se a periodicidade do gerador for menor do que o número de estados que potencialmente podem ser considerados para o cálculo da média, ou seja, se $r < \omega$, não se poderá garantir que o valor da média esteja próximo ao valor real, devido ao fato de alguns estados importantes foram excluídos do cálculo e outros foram considerados mais de uma vez, devido à repetição da sequência pseudo-aleatória, ou seja, o cálculo da propriedade desejada ficará restrito a uma parcela dos estados ω .

3.2 Monte Carlo e Mecânica Estatística

Com base na Mecânica Estatística de Equilíbrio pode-se entender como é possível calcular o valor médio de propriedades macroscópicas através do método Monte Carlo.

Numa simulação computacional, o estudo de um sistema é baseado na obtenção e análise dos valores médios de algumas propriedades termodinâmicas, utilizando-se um modelo e um método. Estas propriedades são chamadas de observáveis, devido ao fato de poderem ser mensuradas direta ou indiretamente num laboratório. Particularmente, quando o método empregado é o Monte Carlo, isto significa que a obtenção das propriedades termodinâmicas será feita de algum modo pela utilização de números aleatórios.

Para um sistema em contato com um reservatório térmico a uma dada temperatura (*ensemble* canônico), o cálculo do valor médio de um observável $\langle A \rangle$ é feito através de uma média ponderada dos valores que esse observável assume em cada um dos estados acessíveis ao sistema (Ω).

Quando o sistema possui poucos graus de liberdade, o número de estados acessíveis é relativamente pequeno, e, então, é possível calcular o valor médio de uma observável considerando todos os estados acessíveis. No entanto, quando o sistema é grande (possui muitos graus de liberdade) uma média sobre todos os estados acessíveis se torna extremamente inviável, pois a realização desta exigiria um enorme tempo de cálculo. Nesta situação, então, uma solução é realizar a média considerando apenas um ou alguns subconjuntos dos estados acessíveis. É neste momento que faz-se útil o Monte Carlo, pois este escolhe aleatoriamente os estados acessíveis, que irão compor o subconjunto escolhido, respeitando uma distribuição de probabilidade P_μ previamente especificada de acordo com as condições físicas nas quais o sistema está.

A escolha aleatória de apenas alguns estados acessíveis não garante que a média calculada sobre esses estados esteja próxima do seu valor de equilíbrio. Isto ocorre por que não se pode assegurar que os estados escolhidos são realmente aqueles que possuem uma maior parcela de contribuição para o cálculo da média. Para resolver esse problema será necessário, então, utilizar algum mecanismo que auxilie na escolha de estados que contribuem significativamente para o cálculo da quantidade interessada. Esse mecanismo é conhecido como técnica de amostragem de importância (*importance sampling*) e será descrito mais adiante quando se tratará também do algoritmo de Metropolis. Como estaremos trabalhando no *ensemble* canônico, a distribuição de probabilidade será dada pelo peso de Boltzmann [19]:

$$P_\mu = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\mu} \quad (3),$$

onde $\beta = \frac{1}{KT}$, sendo K a constante de Boltzmann, cujo valor é $K = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, T

é a temperatura absoluta, $Z = \sum_{\mu=1}^{\Omega} e^{-\beta E_\mu}$ é denominada função de partição, e E_μ é a energia do microestado A_μ . O somatório presente na função de partição é feito sobre todos os microestados acessíveis Ω do sistema.

Como P_μ é uma probabilidade, então é válida a condição de que $\sum P_\mu = 1$. O valor médio de uma quantidade física $\mathbf{A}$ é determinada no *ensemble* canônico por

$$\langle A \rangle = \sum_{\mu=1}^{\Omega} A_{\mu} P_{\mu} = \frac{1}{Z} \sum_{\mu=1}^{\Omega} A_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} \quad (4).$$

Um dos algoritmos mais utilizados na implementação do método Monte Carlo é o algoritmo de Metropolis, que é descrito na sequência.

4 ALGORITMO DE METROPOLIS

Neste capítulo está descrito, de forma objetiva o algoritmo de Metropolis [20]. Uma discussão mais detalhada sobre este assunto é encontrada na Ref.[21].

Calcular o valor médio de uma quantidade física de um sistema significa fazer uma média sobre o ensemble distribuído pelos estados acessíveis ao sistema compatíveis com as condições na qual o sistema está submetido. No entanto, devido ao fato de que em geral nem todos os estados acessíveis possuem a mesma probabilidade de ocorrência, uma média feita sobre todos estes, utilizando uma maneira aleatória para a escolha dos estados acessíveis, pode produzir erros grosseiros nos valores médios de uma quantidade. Isso ocorre porque há uma alta probabilidade de se escolher um estado acessível não condizente com as condições que regem o sistema. Também seria extremamente vagaroso o estudo de um sistema relativamente grande (com muitos graus de liberdade), visto o enorme espaço de fase deste. Por exemplo, para um sistema formado por uma rede quadrada de N sítios, onde a cada sítio está associado um spin com apenas duas possibilidades de orientação ($\uparrow$ ou $\downarrow$), o número de configurações, Ω , possíveis é $2^N \sim 10^{0.3N}$. Supondo agora que a rede tenha 100 sítios (sistema relativamente pequeno), o número de células compondo o espaço de fase deste sistema será, então, da ordem de 10^{30} , o que torna computacionalmente muito custoso o estudo de um sistema relativamente pequeno.

Para diminuir o tempo computacional e reduzir os erros nos cálculos das médias deve-se, então, utilizar um mecanismo para a escolha dos estados acessíveis que priorize aqueles que condizem com essas condições do sistema. Tal mecanismo é denominado amostragem de importância (*importante sampling*), e esta é estruturada de forma que a maior parte dos estados acessíveis escolhidos sejam aqueles com maior probabilidade de ocorrência, ou seja, sua grande vantagem é que ela considera apenas um pequeno número de estados acessíveis do sistema (os que mais contribuem para o valor de uma propriedade); mas em contrapartida, há um erro estatístico intrínseco à técnica devido à exclusão de boa parte dos estados acessíveis, mesmo que a contribuição da maioria desses estados não seja significativa para o cálculo da média.

A implementação do mecanismo de amostragem de importância pode ser feita de várias formas. Optamos neste trabalho implementá-la através do algoritmo de Metropolis.

Estando o sistema num dado estado acessível, o algoritmo de Metropolis permite que um novo estado acessível seja aceito ou rejeitado, de modo que a configuração de equilíbrio do sistema (atingida após várias aceitações e ou rejeições do sistema) seja próxima àquela prevista pela distribuição de probabilidade de Boltzmann. Para que isso ocorra, a escolha de cada novo estado acessível não é feita de maneira independente, mas sim segundo uma probabilidade, independente do tempo, que se relaciona a alguma característica do estado anterior e do novo estado, ou seja, o movimento do sistema para o novo estado acessível depende também do estado atual no qual o sistema se encontra. Um processo no qual as novas configurações de um sistema são geradas por essa estrutura é denominado processo Markoviano, conforme menciona a Ref.[13].

Duas condições implícitas a um processo Markoviano são a ergodicidade, que garante que um estado do sistema pode ser atingido a partir de qualquer outro, desde que tenha se passado um tempo (número de passos) suficiente; e a condição do balanço detalhado, que assegura que é a distribuição de Boltzmann que é gerada após o sistema atingir o equilíbrio térmico.

Para uma rede formada por sítios com spins $\frac{1}{2}$ o algoritmo de Metropolis é descrito da seguinte forma:

- Dada uma configuração inicial aleatória de spins nos sítios (estado antigo), a variação de energia no sistema é ocasionada pela tentativa de virar o spin de um sítio escolhido arbitrariamente. Desse modo, cada possível nova configuração do sistema (novo estado, com o spin virado) implicará numa variação ΔE na energia total do sistema, devido à interação do spin do sítio sorteado com os spins de seus primeiros vizinhos;
- se $\Delta E < 0$, então, a nova configuração é aceita, pois por possuir menor energia que à configuração anterior, este aceite favorecerá o equilíbrio;

- se $\Delta E \geq 0$, toma-se a probabilidade $e^{\frac{-\Delta E}{KT}}$, sorteia-se um número aleatório ξ entre 0 e 1, se $\xi < e^{\frac{-\Delta E}{KT}}$, então, aceita-se a nova configuração, senão, mantém-se a configuração atual.

Este algoritmo assegura que após atingir-se a situação de equilíbrio termodinâmico a condição do balanço detalhado é respeitada, e que a média de uma dada quantidade física A é dada por

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M A_j \quad (5)$$

onde M é o número de configurações totais pelas quais o sistema passa (aceitas e não aceitas).

Para uma rede de sítios com spin 1 a implementação do algoritmo de Metropolis dá-se da seguinte forma: primeiro, dada uma configuração inicial aleatória e a escolha também aleatória de um sítio, deve-se escolher uma dentre as duas outras possibilidades de spin deste, e, segundo, aplicar o mesmo algoritmo descrito para sítios com spin $\frac{1}{2}$. Então, por exemplo, se numa rede de spin 1 um sítio possui spin 0, deve-se escolher de maneira aleatória e com igual probabilidade para qual das outras duas possibilidades de spin (+1 e -1) o sítio poderá ir, e a partir disso proceder do mesmo modo como para o spin $\frac{1}{2}$. Supondo, nesse último exemplo, que dentre as possibilidades +1 e -1 tenha sido sorteada a de +1, então, aplicando-se o algoritmo de spin $\frac{1}{2}$, haverá uma probabilidade de este sítio permanecer com a configuração inicial (spin 0) ou ir para uma nova configuração (spin +1).

Embora bastante útil o algoritmo de Metropolis possui o inconveniente de que no caso de simulação de spins ele realiza apenas operação de tentativa de virar o spin por vez, tornando-o custoso computacionalmente quando o sistema entra na região de transição de fase, devido ao fato de que nessa região há grandes flutuações no que se refere aos estados de equilíbrio do sistema. Esse efeito de o sistema demorar para atingir a configuração de equilíbrio na região 13e transição de fase é conhecido como *critical slowing down*. Há algoritmos atualmente que superam este problema [37] e [38], permitindo a obtenção do equilíbrio na região de transição com um número de iterações muito menor do que se fosse utilizado o algoritmo de

Metropolis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 METODOLOGIA

A linguagem computacional utilizada tanto para a elaboração do código de computador (baseado num já existente) quanto para a simulação foi o FORTRAN, em particular o compilador COMPAQ VISUAL FORTRAN 6 foi utilizado. Sendo os cálculos realizados em cinco computadores AMD Athlon 1.5 +, com CPUs de 1.33 MHz e 500 Mb de memória.

As análises iniciais foram sempre realizadas em sistemas menores ($L = 6$) para minimizar o tempo de cálculo e abranger um maior intervalo de parâmetros. Dessa forma todos os gráficos aqui apresentados referem-se a sistema de tamanho $2(L \times L)$ (ou seja, com $L \times L$ sítios em cada sub-rede), com $L = 6$, a menos que se detalhe o contrário. Um estudo sobre os efeitos de tamanho finito para redes de tamanho maior (em geral até $L=16$) também foi realizado para alguns casos que mereceram uma análise mais minuciosa.

Em geral, para a obtenção das quantidades termodinâmicas estudadas, tomamos como constantes dois dos três parâmetros de acoplamento, J_1 , J_2 e J_3 , enquanto variou-se o terceiro, sendo que para cada valor deste último, foi analisado o comportamento do sistema frente ao aumento da temperatura. Uma análise sobre o efeito de vacâncias também foi realizada, de modo que para os três parâmetros de acoplamento fixos, variou-se o percentual de vacâncias presentes no sistema, e analisou-se o comportamento deste conforme o aumento de temperatura para cada percentual.

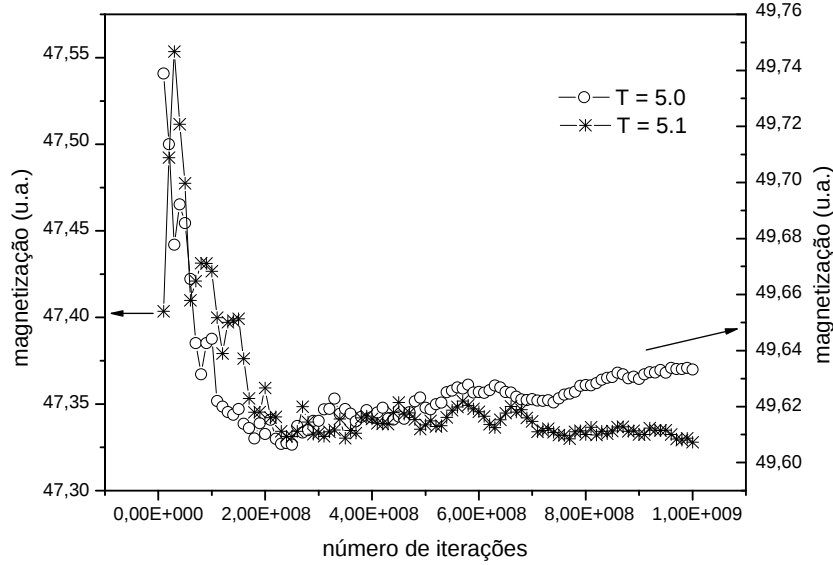


Figura 12. Convergência da magnetização para $L = 6$, $J_1 = 1.0$, $J_2 = 1.4$ e $J_3 = -1.0$, em função do número de iterações (tentativas de virar um spin) em temperaturas próximas à temperatura crítica. Um número de 10^9 iterações é suficiente para convergir o valor médio da quantidade termodinâmica estudada.

O número de passos utilizado no cálculo das propriedades termodinâmicas depende tanto do tamanho do lado, L , de cada sub-rede, quanto da temperatura. A convergência da magnetização total do sistema, variando-se o número de iterações numa temperatura próxima à de transição, é ilustrada na Fig.12. Nesta figura nota-se que o valor obtido dessa quantidade termodinâmica para as temperaturas indicadas está saturado, indicando que para a análise de sistemas com $L=6$ um número de 10^9 iterações é suficiente para se obter valores de observáveis próximos daqueles obtidos quando o equilíbrio termodinâmico é alcançado. O valor final (convergido) de uma dada quantidade termodinâmica foi obtido através de médias parciais, de modo que para $L=6$ e o número 10^9 iterações, realizou-se uma média desta quantidade com os valores obtidos a cada 10^7 iterações, calculando-se uma média final (sobre todas as médias parciais) após executadas todas as iterações.

A temperatura de transição foi obtida derivando-se duas vezes a curva de energia versus temperatura e encontrando a abscissa cuja ordenada corresponde o ponto zero (ou o mais próximo possível deste valor). Em algumas análises a

temperatura crítica foi obtida a partir da curva de magnetização seguindo-se a mesma sistemática.

5.2 SIMULAÇÃO DE SPINS $\frac{1}{2}$ E 1

Preliminarmente a simulação de um sistema constituído por duas sub-redes, uma com sítios possuindo spin 1 e a outra com sítios possuindo spin $\frac{1}{2}$, foram escritos um código de computador, o qual simula as interações de um sistema formado por uma rede quadrada de sítios possuindo somente spin um, e outro código que simula as interações de uma rede quadrada de sítios possuindo somente spin $\frac{1}{2}$. O código para a simulação de um sistema formado tanto por spins $\frac{1}{2}$ quanto por spins 1 (rede bipartida) foi construído com base nestes dois códigos.

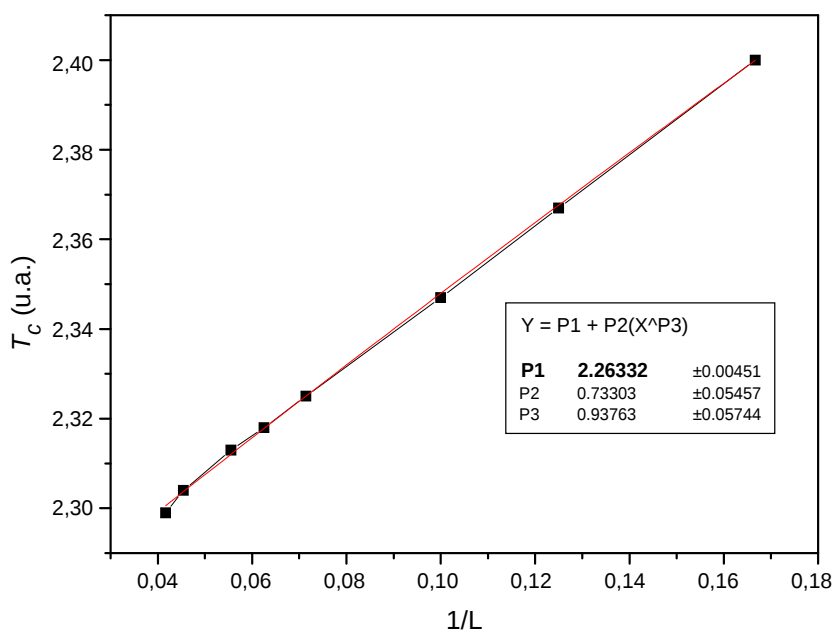


Figura 13. Gráfico da obtenção de T_c no caso bidimensional de uma rede quadrada de spin $\frac{1}{2}$. O valor de 2.26 unidades de J foi obtido através de extrapolação para o limite termodinâmico ($L \rightarrow \infty$). As temperaturas críticas foram obtidas a partir das curvas de magnetização.

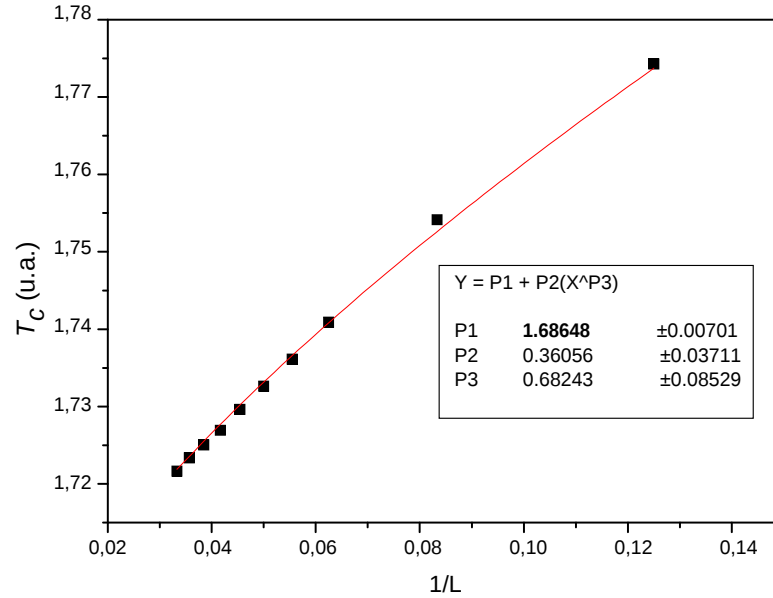


Figura 14. Gráfico da obtenção de T_c no caso bidimensional de uma rede quadrada de spin 1. O valor de 1.68 unidades de J foi obtido através de extrapolação para o limite termodinâmico ($L \rightarrow \infty$). As temperaturas críticas foram obtidas a partir das curvas de magnetização.

As Figs.13 e 14 mostram, respectivamente, para os casos de spin $\frac{1}{2}$ e 1 as temperaturas de transição obtidas através da extrapolação para o limite termodinâmico, ou seja, quando o tamanho do sistema, L , tende para o infinito. Esta extrapolação foi realizada graficando-se a temperatura de transição, T_c , versus o inverso do lado de cada cadeia, ($1/L$), para valores de $L = 8, 10, 12, 16, 20$ e 24 para a sub-rede de spin $\frac{1}{2}$ e $L = 8, 12, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28$ e 30 para a sub-rede de spin 1; e ajustando os pontos obtidos à uma curva do tipo $Y = P1 + P2*(X)^{P3}$, onde os símbolos $*$ e $^$ representam as operações de multiplicação e potenciação, respectivamente. Dessa forma, quando L tende para o limite termodinâmico ($L \rightarrow \infty$) o termo em ($1/L$) tende para zero, e, então, uma estimativa para T_c no limite termodinâmico é igual ao parâmetro $P1$, da equação acima descrita.

O resultado obtido para T_c no caso de spin 1 (1.68 unidades de J) concorda com razoável precisão com o valor de aproximadamente 1.69 unidades de J , obtido através do uso do método de expansão em séries [39], e também pelo método de Monte Carlo, mas utilizando-se o algoritmo de Wang-Landau [40]. O valor de T_c para o caso de spin $\frac{1}{2}$ também concorda razoavelmente (2.26 unidades de J) com o valor

previsto na Ref.[30]. O fato de o T_c de spins 1 ser menor do que o de spins $\frac{1}{2}$ é explicado pela possibilidade de um sítio com spin 1 poder apresentar a componente zero, o que favorece o desordenamento do sistema.

5.3 COMPORTAMENTO DA REDE BIPARTIDA

O comportamento esperado numa rede bipartida depende em geral do tipo de acoplamento que há no interior de cada sub-rede e entre elas. Com relação aos parâmetros seguidos nesse estudo (interação ferromagnética intra-rede e antiferromagnética inter-rede) é razoável esperar que a transição da rede bipartida tenha seu valor de T_c elevado em comparação com as sub-redes desacopladas. Isto se justifica pelo fato de que as duas sub-redes, no equilíbrio térmico, almejam o mesmo tipo de ordem magnética (ferromagnética) e que o ordenamento antiferromagnético entre elas apenas privilegia duas dentre as quatro possíveis orientações relativas entre as duas sub-redes, não havendo, portanto, uma competição entre os diferentes ordenamentos.

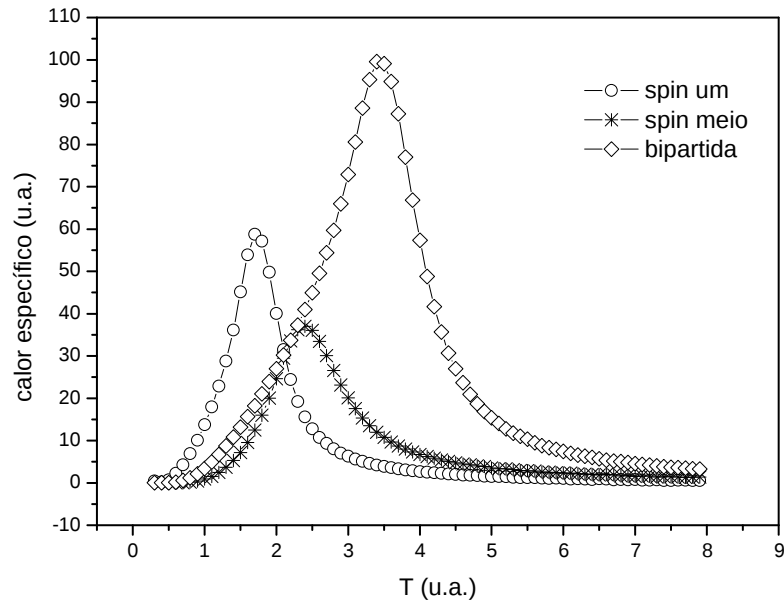


Figura 15. Curvas de calor específico para redes de spin $\frac{1}{2}$ e 1 independentes, com ambos $J = 1.0$, e para uma rede bipartida com $J_1 = J_2 = 1.0$ e $J_3 = -0.5$, para um sistema de tamanho 6×6 .

A previsão acima descrita é confirmada através da comparação entre os valores das temperaturas de transição do sistema quando não há acoplamento entre as sub-redes e os valores das mesmas quando ocorre o acoplamento. A Fig.15 mostra a elevação no valor da temperatura de transição nas duas sub-redes quando há um acoplamento entre essas. Essa elevação ocorre independentemente da magnitude dos acoplamentos internos às sub-redes, J_1 e J_2 .

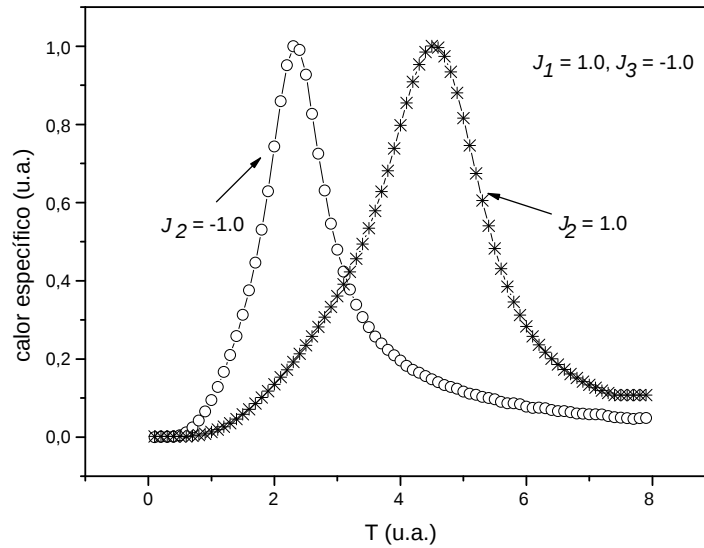


Figura 16. Curvas de calor específico por número de sítios mostrando a redução da temperatura de transição devido à competição direta entre as sub-redes no caso em que a interação na sub-rede de spin $\frac{1}{2}$ tem acoplamento antiferromagnético J_2 .

Como contra-exemplo, apresentamos na Fig.16 o caso em que uma das duas sub-redes possui acoplamento antiferromagnético entre os spins dos seus sítios. Nesta sub-rede parte dos spins tentam ficar antiparalelos com os spins da outra sub-rede, mas a outra parte dos spins não consegue satisfazer simultaneamente às condições de ficarem antiparalelos com relação aos spins da mesma sub-rede e ficarem antiparalelos aos spins da outra sub-rede. A consecução de uma destas condições implica automaticamente na exclusão da outra. Dessa forma, surge uma competição direta entre os ordenamentos e o sistema se torna frustrado, ocasionando a diminuição da temperatura de transição do sistema.

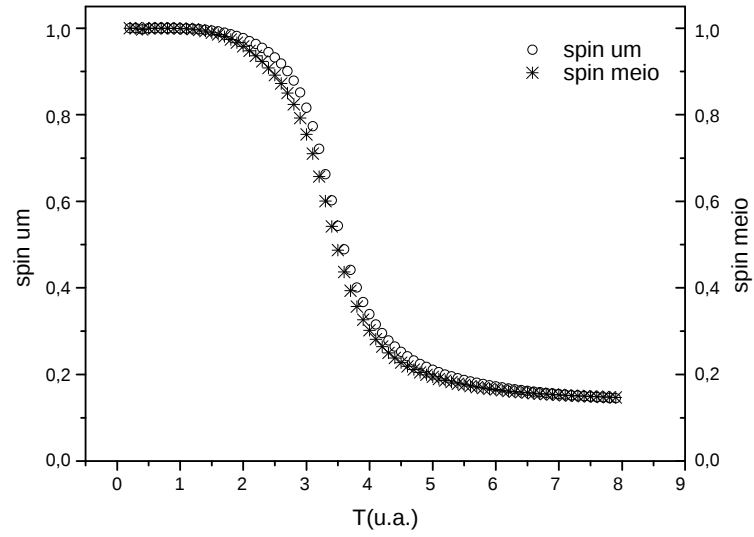


Figura 17. Magnetização normalizada, em unidade arbitrária, de cada sub-rede, de tamanho $L = 6$, para os parâmetros $J_1=1.0$, $J_2=0.0$ e $J_3=-1.0$.

Também é relevante notar que pode surgir um ordenamento numa das sub-redes mesmo que não haja interação direta entre os spins de seus sítios (Fig.17), e isso ocorre devido ao fato de que sobre os sítios não interagentes (de spin $\frac{1}{2}$ na figura) há uma campo de influência devido à interação destes com os sítios da outra sub-rede (neste caso a de spin 1), ou seja, cada sítio de spin $\frac{1}{2}$ experimenta a influência dos seus primeiros vizinhos na sub-rede de spin 1. Desse modo, a condição para que ocorra o ordenamento numa das sub-redes cujos sítios não são interagentes entre si é que os spins dos sítios da outra sub-rede interajam entre si e que também exista um acoplamento entre essas duas sub-redes.

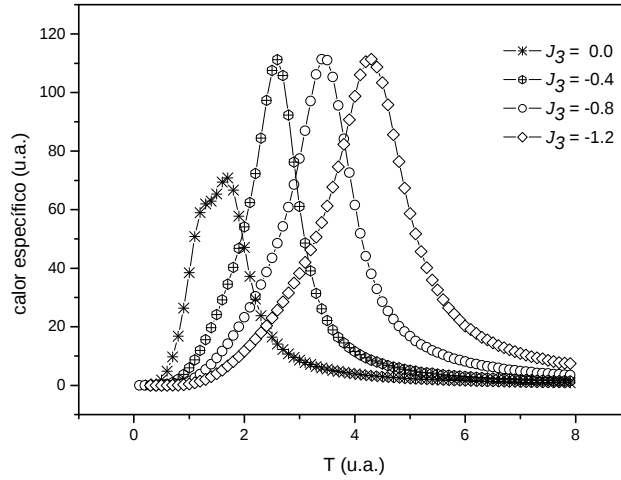


Figura 18. Curvas de calor específico mostrando o aumento do T_c do sistema em função do aumento da intensidade de J_3 ($J_1=1.0$ e $J_2=0.5$).

À medida que se aumenta a magnitude do parâmetro de interação entre as sub-redes observa-se que o T_c aumenta (Fig.18), corroborando o argumento anteriormente descrito de que a interação entre as sub-redes não provoca uma competição entre os ordenamentos, mas, ao contrário, fortalece a ordem no sistema.

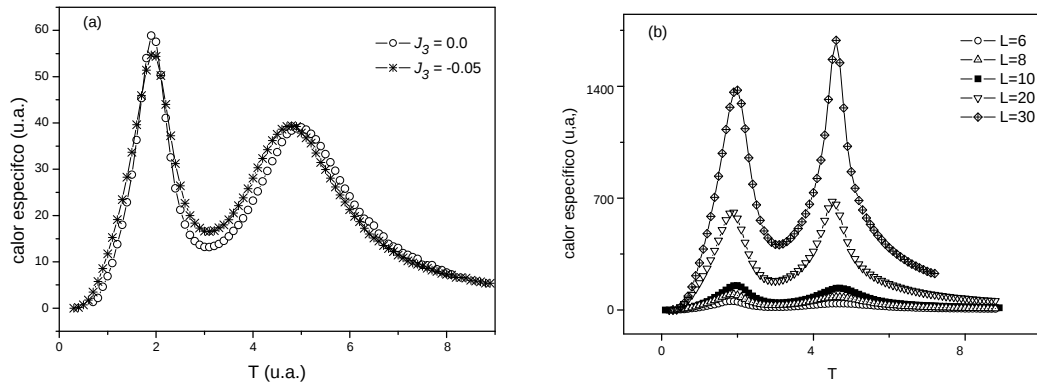


Figura 19. a) Curvas de calor específico obtidas para $J_1 = 1.0$, $J_2 = 2.0$, com $J_3 = 0.0$ e -0.05 , e $L=6$. **b)** Comportamento para diferentes valores de L , com $J_1 = 1.0$, $J_3 = 2.0$ e $J_3 = -0.05$.

Na Fig.18 é bastante visível que para $J_3 = 0.0$ a curva de calor específico apresenta uma mudança no padrão seguido pelas curvas obtidas com outros valores de J_3 . Tal mudança indica o surgimento de um segundo pico nessa quantidade, e este torna-se cada vez mais nítido à medida que a razão entre cada uma das

magnitudes das interações intra-rede (J_1 e J_2) e a magnitude da interação inter-redes (J_3) aumenta. Nessa situação, o surgimento de um segundo pico evidencia que um sistema com um fraco acoplamento entre as sub-redes, relativamente ao acoplamento interno de cada uma, tende a apresentar um comportamento mais próximo de um sistema desacoplado ($J_3 = 0.0$). Isso fica mais claro na Fig. 19a, onde comparamos um sistema com as sub-redes totalmente desacopladas com outro onde elas interagem fracamente.

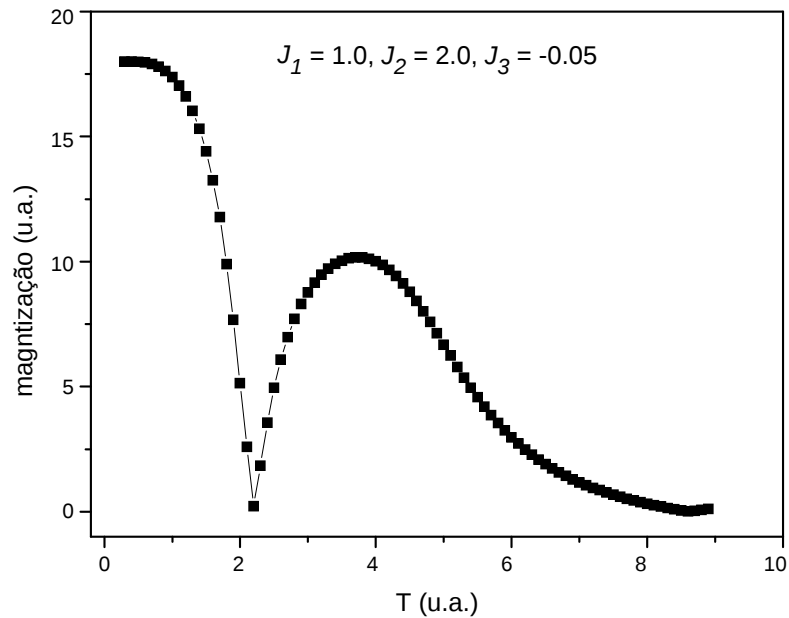


Figura 20. Curva de magnetização para a rede bipartida. Evidência de comportamento ferrimagnético do sistema com $T_{comp} = 2.16$ u.a.

O surgimento de dois picos também é relatado no estudo de camadas ferromagnéticas interligadas por um acoplamento antiferromagnético [41], para a mesma razão de parâmetros aqui apresentada. No entanto, nesse estudo de camadas verifica-se que, de fato, ocorre apenas uma transição, e que o primeiro pico trata-se de uma alteração na ordem de curto alcance, enquanto que no trabalho aqui apresentado esse pico está associado à transição de segunda ordem experimentada pela sub-rede de sítios com spins 1. A Fig. 19b explicita que os picos estão associados a uma transição de fase em cada sub-rede, uma vez que ambos tendem a divergir com L conforme apresentado na Ref. [32]. A magnetização e a temperatura de compensação do sistema são mostradas na Fig. 20.

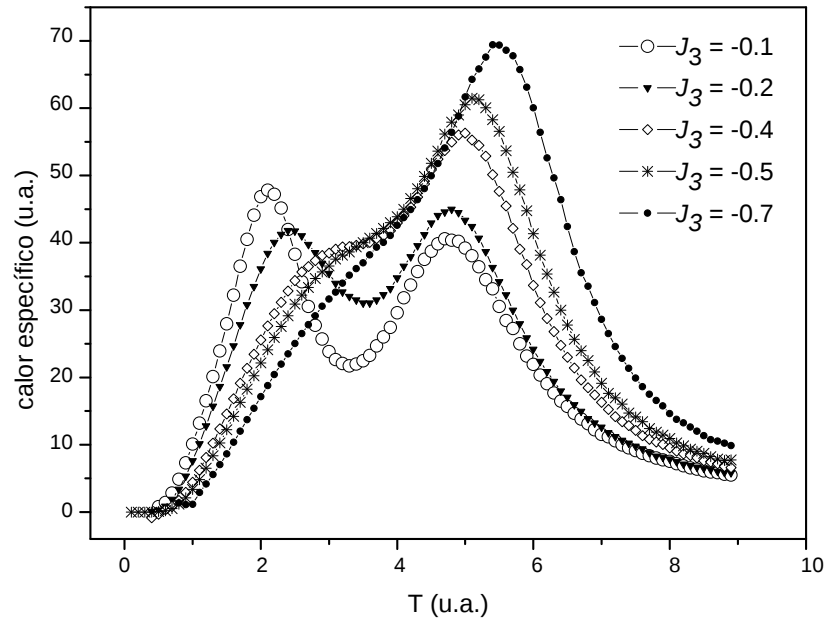


Figura 21. Tendência de comportamento do sistema devido ao maior acoplamento entre as sub-redes. Simulação feita para $J_1 = 1.0$ e $J_2 = 2.0$.

O fato de as duas sub-redes apresentarem esse tipo de comportamento suscita uma análise um pouco mais minuciosa com o intuito de verificar para qual razão entre os acoplamentos a rede bipartida começa a comportar-se como um sistema único, apresentando uma única transição. Para essa averiguação, realizamos uma simulação tomando $J_1 = 1.0$ e $J_2 = 2.0$ como parâmetros constantes e aumentando-se a magnitude de J_3 (indo de 0.1 até 0.7, com passo de 0.05), que está apresentada na Fig.21. Essa figura, que apresenta as curvas para apenas alguns valores de J_3 , mostra que a tendência das sub-redes apresentarem um comportamento único dá-se quando a magnitude de J_3 torna-se comparável ao menor dos acoplamentos internos, seja o da sub-rede de spin 1 ou o da de spin $\frac{1}{2}$. Na situação apresentada na Fig.21 a sub-rede de spin 1 possui um acoplamento interno de menor magnitude, conforme pode-se observar pela tendência de desaparecimento do primeiro pico, correspondente a transição desta sub-rede.

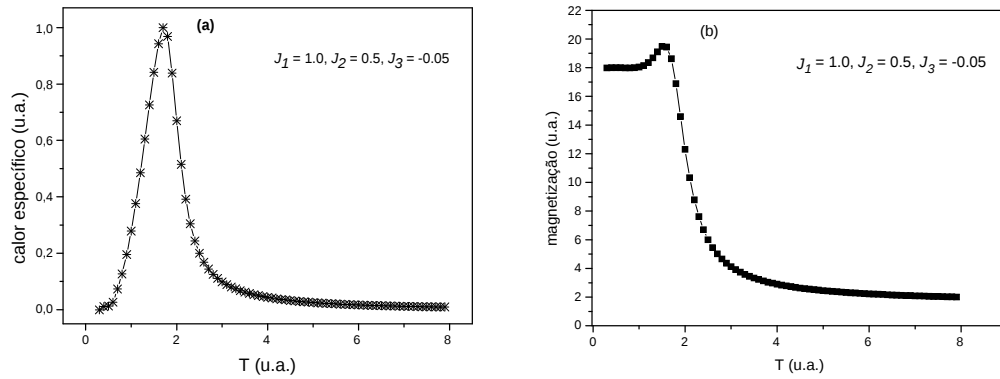


Figura 22. a) Curva de calor específico e **b)** de magnetização para J_1 igual a duas vezes J_2 . O pico observado na figura **b)** para o valor de temperatura de aproximadamente 1.5 é devido ao fato de que a sub-rede de spin $\frac{1}{2}$ possui uma maior sensibilidade frente ao aumento de temperatura do que a sub-rede de spin 1, devido ao fraco acoplamento intra-rede. Assim a magnetização da sub-rede de spin $\frac{1}{2}$ decai mais rapidamente que a de spin 1 aumentando, então, a magnetização líquida de sistema, que no caso de um material ferrimagnético é dada pela diferença entre as magnetizações das duas sub-redes.

Quando a magnitude do acoplamento entre os sítios da sub-rede de spin $\frac{1}{2}$ (J_2) é maior do que a do acoplamento entre os sítios da sub-rede de spin 1 (J_1) verifica-se (observar Fig.19) uma nítida separação entre os picos para um J_3 pequeno relativamente aos acoplamentos internos. Esse comportamento, no entanto, não é observado sempre que J_1 é maior que J_2 (Fig.22 (a)). Isto ocorre devido à temperatura de transição para a sub-rede de spin 1 ser menor que à da sub-rede de spin $\frac{1}{2}$ para uma mesma magnitude de acoplamento intra-rede, de modo que, reduzindo-se o valor de J_2 também reduz-se a temperatura de transição de spin $\frac{1}{2}$ (para J_1 constante), podendo esta atingir valores muito próximos à da temperatura de transição de spin 1, implicando, assim, numa única transição, ou duas muito próximas, para a rede bipartida.

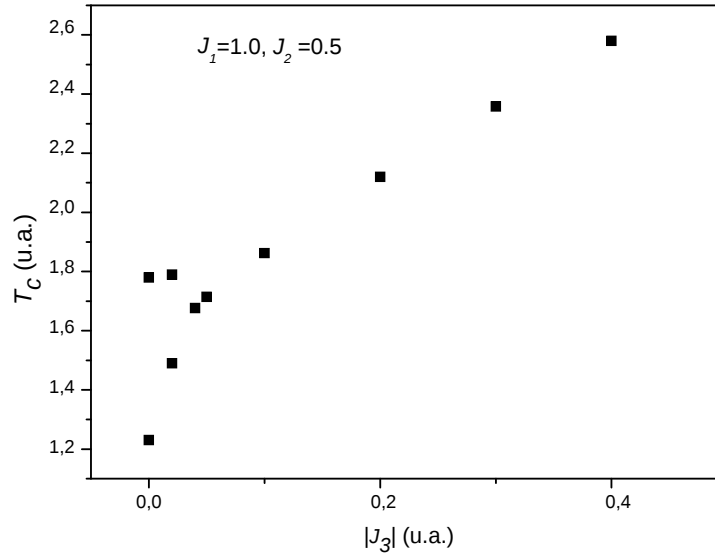


Figura 23. Comportamento da temperatura de transição com relação ao aumento de J_3 . Dado um $J_1 > J_2$, o desacoplamento das sub-redes (dois T_c s) ocorre para J_3 menor que a magnitude do menor acoplamento (J_2). As temperaturas críticas foram obtidas a partir das curvas de magnetização.

A Fig.23 mostra o comportamento do T_c da rede bipartida conforme J_3 aumenta, para $J_1 = 1.0$ e $J_2 = 0.5$. Nota-se nesta que a curva de T_c começa a se bifurcar quando a magnitude do acoplamento inter rede diminui.

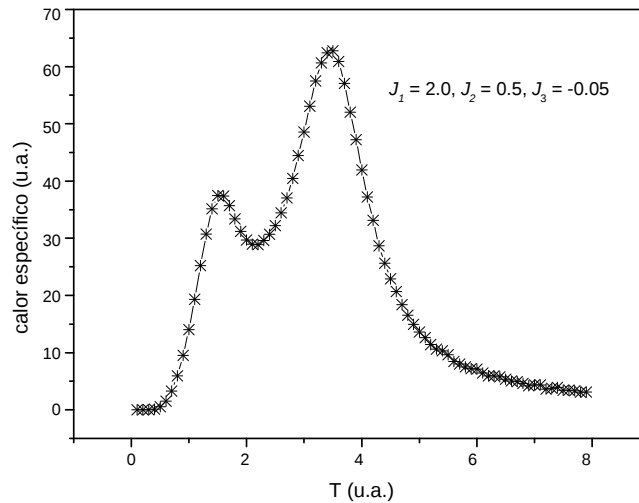


Figura 24. O desacoplamento entre as sub-redes começa a ocorrer quando J_1 torna-se aproximadamente quatro vezes maior que J_2 .

Uma separação clara dos picos para os parâmetros apresentados na Fig.22 ocorre quando J_1 é aproximadamente quatro vezes maior que J_2 , conforme mostra a Fig.24.

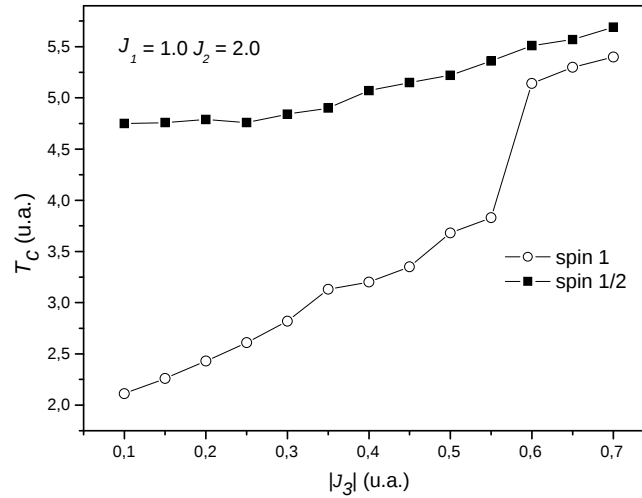


Figura 25. Tendência de ocorrer uma transição no mesmo ponto para as duas sub-redes conforme o aumento da magnitude de J_3 . As temperaturas foram críticas obtidas a partir das curvas de magnetização.

Para $J_2 > J_1$ observa-se (Fig.25) que, assim como na Fig.23, há também a tendência de ocorrer uma única transição (mesma temperatura crítica para as sub-redes) no sistema conforme o aumento da magnitude de J_3 .

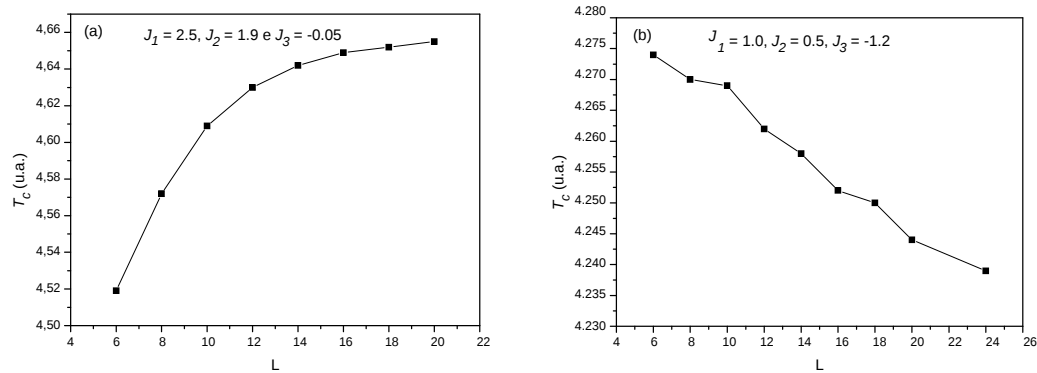


Figura 26. Comportamento da temperatura de transição com relação ao crescimento determinada pelo (a) ajuste razão J_1/J_2 e (b) e pelo ajuste de J_3 .

As análises acima apresentadas mostram que se pode fazer o sistema apresentar uma única transição de fase de duas maneiras: aumentando-se a magnitude de J_3 ou ajustando-se a razão J_1/J_2 . No entanto, essas duas formas implicam em situações físicas diferentes conforme se pode observar na Fig.26. Nesta está mostrado o comportamento da temperatura de transição com relação ao crescimento do sistema.

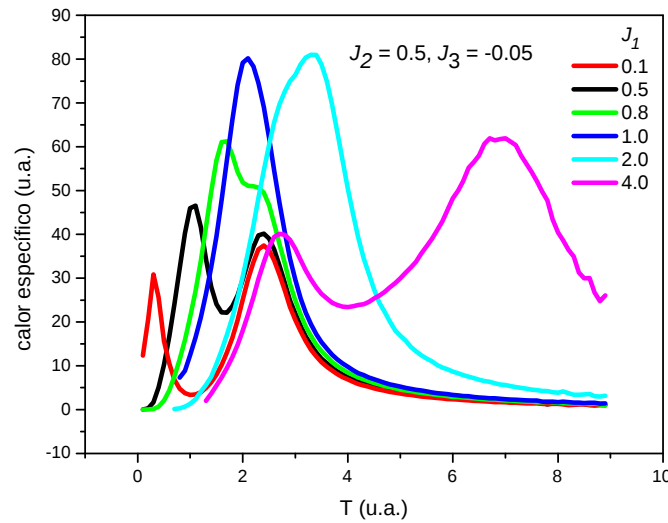


Figura 27. Mudança nos picos de calor específico frente ao aumento do acoplamento J_1 .

A Fig.27 mostra, através das curvas de calor específico, o comportamento do sistema para as condições em que $J_1 < J_2$, $|J_3|$, quando $J_1 \sim J_2$, e para quando $J_1 > J_2$, sendo J_2 e $|J_3|$ constantes de magnitudes respectivamente iguais a 0.5 e 0.05. Uma análise dessa figura revela que para $J_1 < J_2$, $|J_3|$ há dois picos no calor específico, o que evidencia que as temperaturas de transição de cada sub-rede são diferentes (curvas de cor vermelha e preta). Nesta situação, a sub-rede spin 1 transiciona primeiro devido à menor magnitude do acoplamento interno. À medida que a magnitude de J_1 aumenta observa-se que as temperaturas de transição nas sub-redes tendem para um único valor (curvas de cor verde e azul-marinho). Quando J_1 torna-se significativamente maior que J_2 a temperatura de transição da sub-rede spin 1 torna-se maior que a temperatura de transição da sub-rede de spin $\frac{1}{2}$ ocasionando novamente o surgimento de dois picos (curvas de cor azul-claro e lilás).

5.4 EFEITO DAS VACÂNCIAS

A análise do efeito das vacâncias é motivada, principalmente, pelo fato de que as mesmas sempre se fazem presentes em sistemas reais seja pela impossibilidade de controle de todos os fatores presentes no processamento destes sistemas, ou seja intencionalmente para o estudo da influência das vacâncias sobre as propriedades do sistema, a citar como exemplo o estudo da influência de vacâncias de átomos com valência positiva (vacância catiônica) ou negativa (vacância aniônica) nas propriedades magnéticas e de transporte eletrônico.

Para se estudar o efeito da presença de vacâncias neste estudo, atribuiu-se o valor de spin 0 a alguns sítios que foram escolhidos aleatoriamente e em igual número para cada sub-rede. Em sistemas magnéticos reais, isso é equivalente à presença de um íon não magnético (ausência de Mn^{3+} ou Mn^{4+} , no caso de algumas manganitas). O número de sítios vacantes em cada sub-rede (e no sistema como um todo) é aqui especificado em termos percentuais pelo símbolo V .

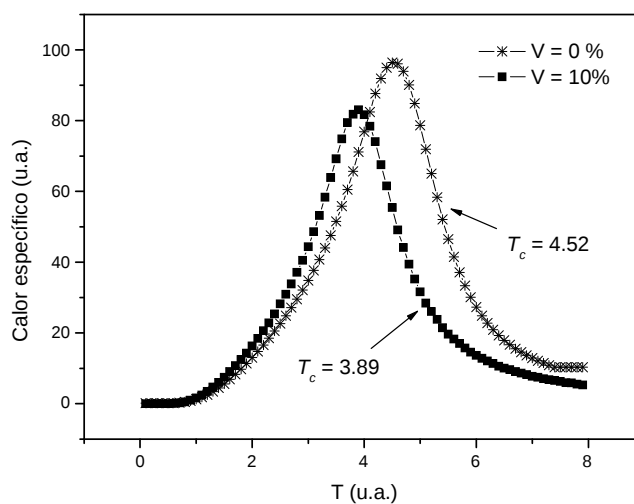


Figura 28. Diminuição de T_c em decorrência da presença de vacâncias.

Visto que a interação entre os sítios do sistema é determinante sobre o valor da temperatura de transição e que a presença de um sítio com spin 0 enfraquece a

interação entre seus primeiros vizinhos, é esperado que a presença de vacâncias cause uma diminuição na temperatura de transição do sistema. Isto é evidenciado na Fig.28, que apresenta duas curvas do calor específico, uma para o caso sem a presença de vacâncias e outro considerando-se a presença dessas, sendo que a temperatura de transição sofre uma redução como consequência da presença de vacâncias. Nesse resultado, o parâmetro indicando o percentual de vacâncias, V , foi de 10% para o sistema.

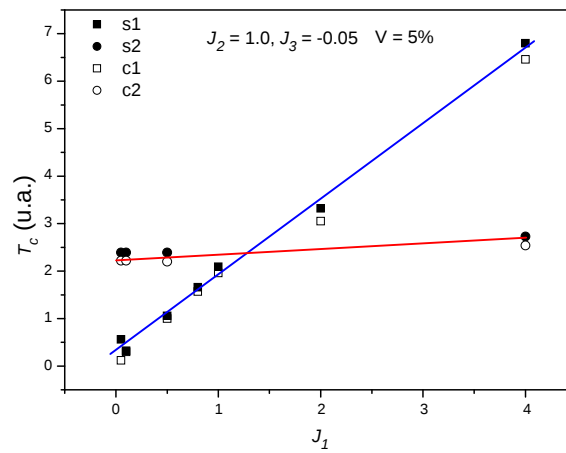


Figura 29. Comportamento da temperatura crítica com relação a J_1 .

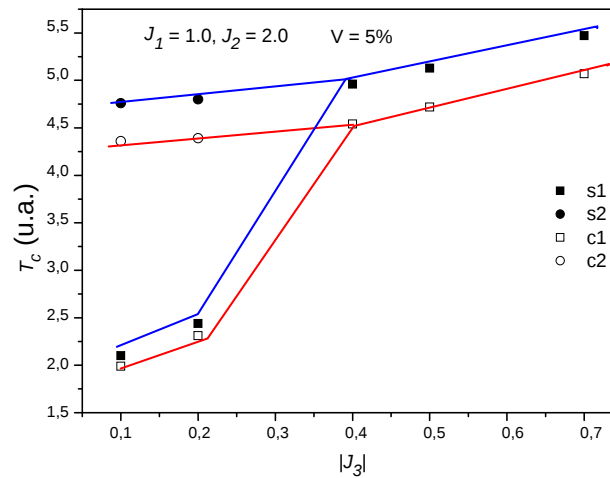


Figura 30. Comportamento da temperatura crítica com relação a J_3 . A presença de vacâncias apenas diminui o valor de T_c .

Nas Figs.29 e 30 são mostrados os comportamentos da temperatura de transição do sistema com relação aos acoplamento J_1 e J_3 para os casos com e sem a presença de vacâncias. Essas figuras confirmam a argumentação anteriormente descrita sobre a presença de vacâncias provocar apenas uma diminuição na temperatura de transição do sistema, pois evidenciam que o comportamento nos casos com e sem vacâncias é o mesmo.

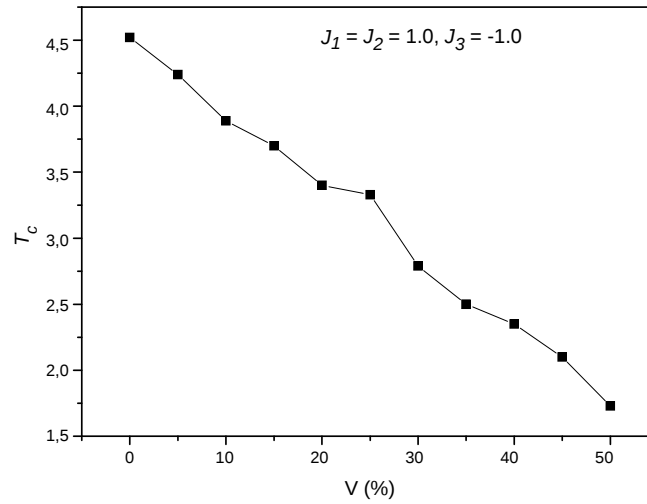
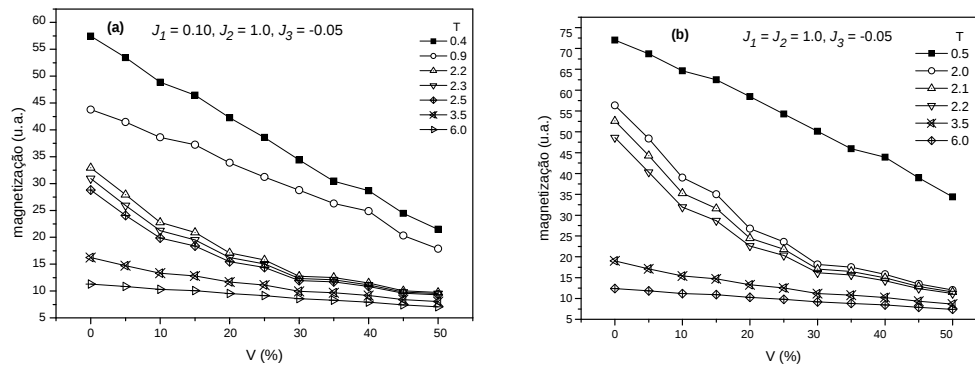


Figura 31. Comportamento da temperatura de transição com relação ao aumento de vacâncias.

Um fato bastante interessante é a linearidade do decaimento da temperatura de transição com relação ao percentual de vacâncias (Fig.31).



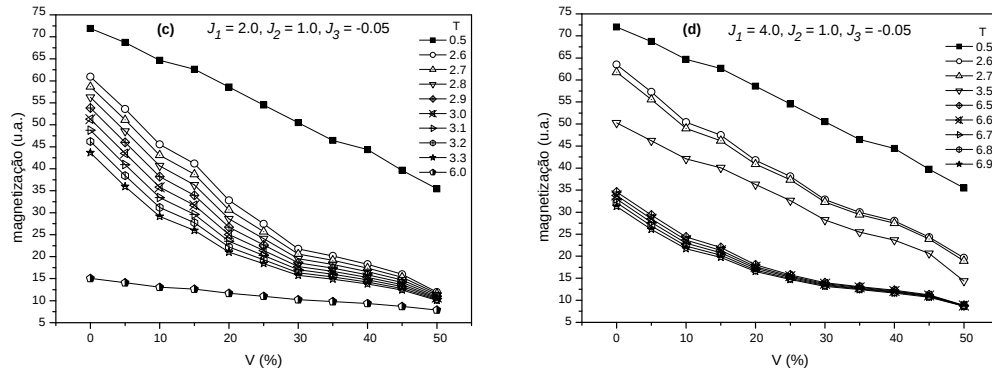


Figura 32. Mudança de comportamento do parâmetro de ordem com relação ao percentual de vacâncias na região de transição de fase mantendo-se $J_3 = -0.05$ e considerando os casos $J_1 < J_2$ (a), $J_1 \sim J_2$ (b) e $J_1 > J_3$ (c) e (d).

Com a inserção de vacâncias é esperado que a magnetização do sistema diminua, no entanto, a Fig.32 mostra que além dessa diminuição também ocorre uma mudança na forma como isso acontece, dependendo da temperatura do sistema. Para temperaturas nas quais a transição de fase ainda não se iniciou ou já se completou ocorre que a redução da magnetização frente ao aumento de vacâncias dá-se de maneira linear, enquanto que para as temperaturas dentro da região de transição o comportamento isso não se verifica.

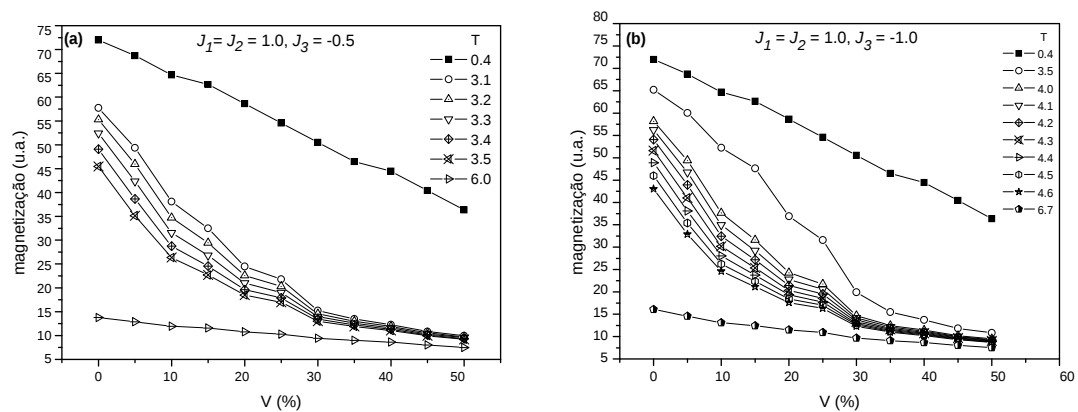


Figura 33. Decaimento do parâmetro de ordem com relação ao aumento de J_3 .

Também se observa que a forma de decaimento do parâmetro de ordem nas regiões fora e durante a transição de fase permanece inalterada com relação à variação da magnitude J_3 , conforme se pode observar nas Figs.33 (a) e (b).

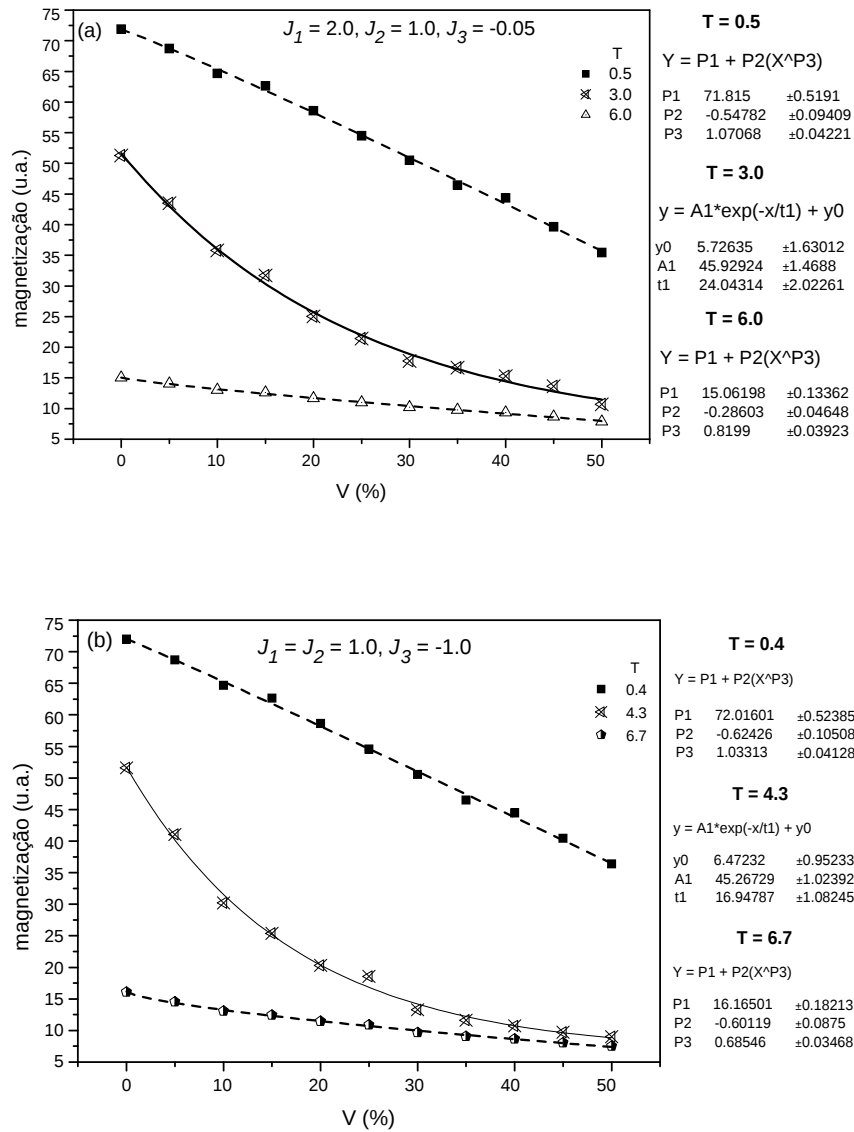


Figura 34. Decaimentos linear (curva tracejada) e exponencial (curva contínua) para temperaturas fora e dentro da região de transição de fase para diferentes parâmetros de acoplamento. Os valores dos parâmetros de ajuste dos decaimentos são apresentados ao lado.

Uma análise mostra que o decaimento do parâmetro de ordem com o percentual de vacâncias ocorre de maneira linear para temperaturas fora da região de transição de fase e as que estão dentro dessa região apresentam um decaimento exponencial. Isto está apresentado na Fig.34.

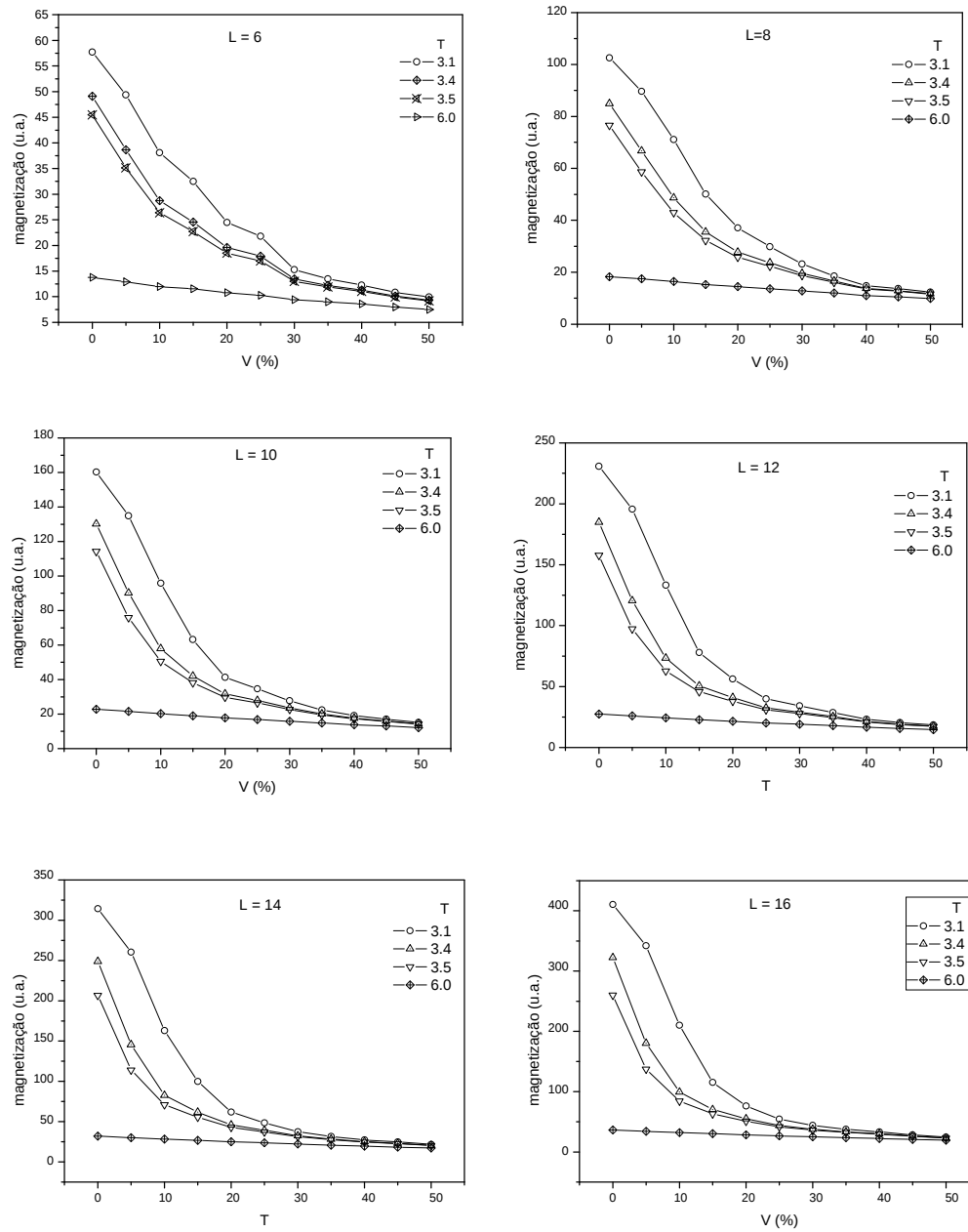


Figura 35. Curvas de magnetização para sistemas de vários tamanhos. A forma no decaimento para temperaturas dentro e fora da região de transição de fase se preserva.

Observa-se na Fig.35 que esse comportamento se mantém para sistemas de diferentes tamanhos, o que indica não se tratar de um efeito devido ao tamanho finito do sistema.

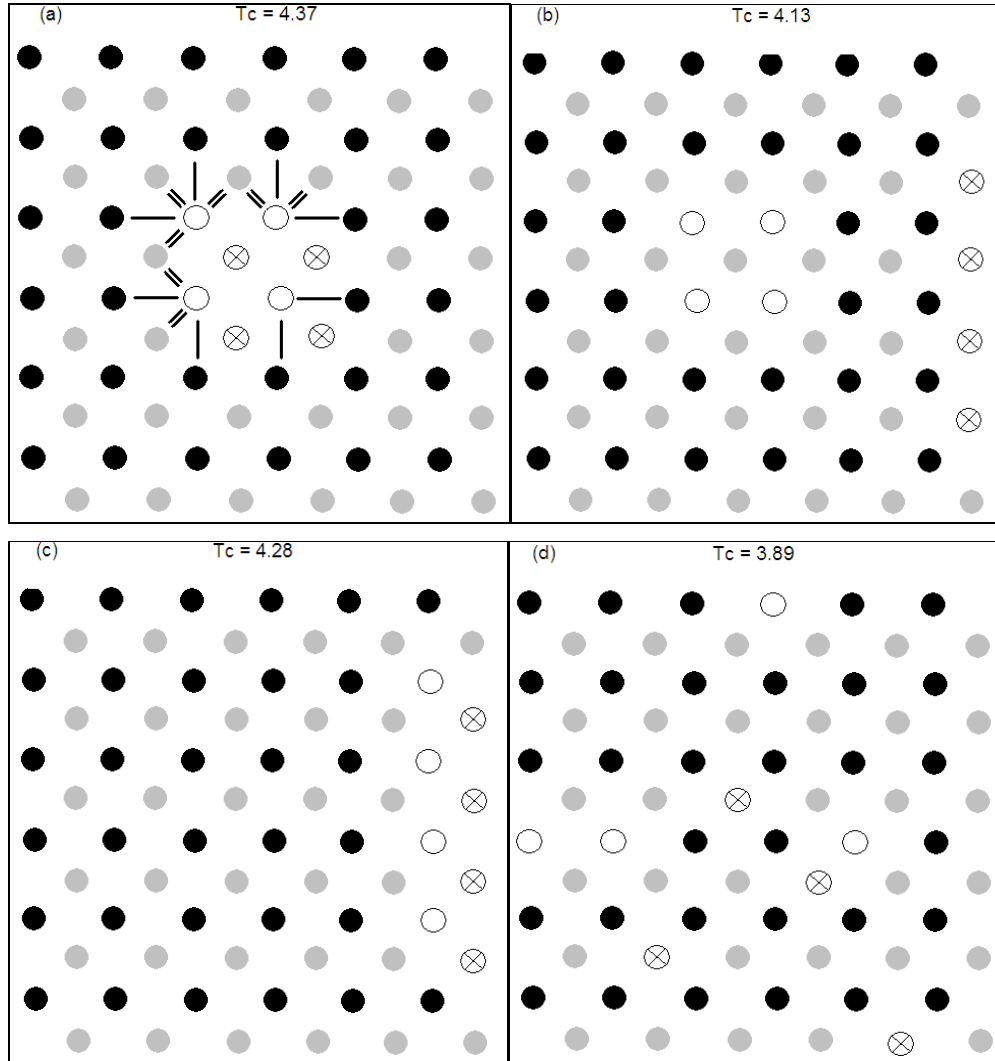


Figura 36. Representação do sistema com indicação da posição das vacâncias nas sub-redes e o valor da temperatura de transição. Os círculos $\bigcirc$ e $\otimes$ diferenciam as vacâncias pertencentes a cada sub-rede.

Neste estudo sobre a influência das vacâncias observou-se também que a temperatura de transição é alterada de acordo com a posição das vacâncias. Isto ocorre devido ao número de interações entre os sítios que a presença do conjunto de vacâncias consegue eliminar. Consideremos, por exemplo, o caso em que as vacâncias se concentram no “centro” das duas sub-redes (Fig. 36(a)). A inserção de cada vacância provoca a eliminação de quatro interações (duas em cada sub-rede) correspondentes aos seus primeiros vizinhos; de maneira que, a princípio, a presença de quatro vacâncias numa sub-rede provocaria a eliminação de dezesseis interações, e considerando as duas sub-redes, trinta e duas interações seriam

eliminadas; no entanto, como existem vacâncias que possuem primeiros vizinhos que também são vacâncias não serão eliminadas as trinta e duas interações, pois nesta situação a interação entre estes dois sítios é cancelada mutuamente, ou seja, ela é cancelada tanto pela vacância do sítio analisado quanto pelo seu vizinho vacante. A Fig.36 apresenta uma representação das sub-redes, indicando os sítios onde foram postas as vacâncias em cada sub-rede, bem como a temperatura de transição para situações diferentes. Nesta figura estão mostradas apenas as interações eliminadas pela presença das vacâncias em uma das sub-redes, e o traço simples representa as interações eliminadas entre os primeiros vizinhos na mesma sub-rede enquanto que o traço duplo indica aquelas eliminadas entre os primeiros vizinhos na outra sub-rede. Conforme esperado, o caso no qual as vacâncias são distribuídas aleatoriamente (Fig.36d) sobre as sub-redes apresenta uma temperatura de transição menor do que nos casos onde as vacâncias se situam no “centro” (Fig.36a) e nas “laterais” (Fig.36c), pois há um maior número de interações canceladas com relação a essas duas situações.

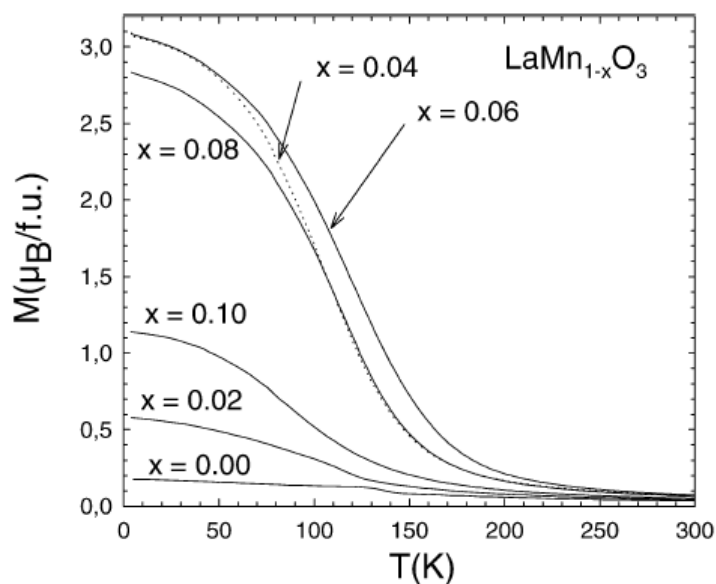


Figura 37. Curva de magnetização para o composto $\text{LaMn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ e 0.10) campo externo de 1.45 T. Figura retirada da Ref.[42].

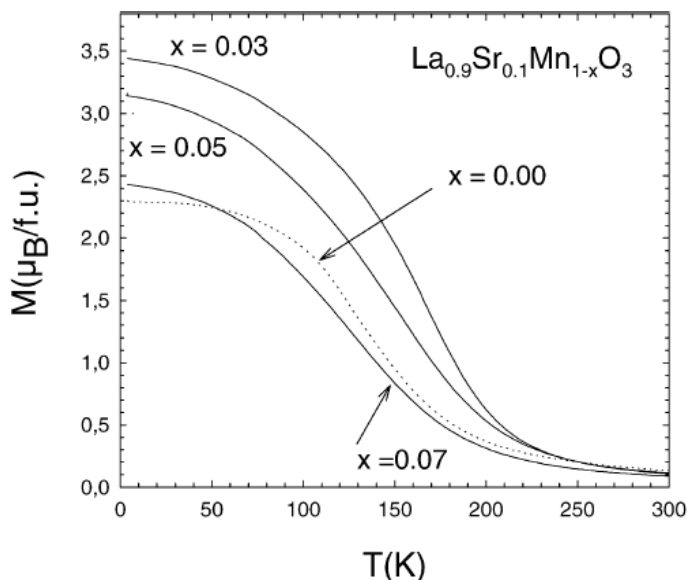


Figura 38. Curva de magnetização com relação à temperatura para o composto $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.03, 0.05$ e 0.07) com campo externo de 1.45 T. Figura retirada da Ref.[42].

Do que foi apresentado até agora com relação às vacâncias, no modelo aqui estudado, o único efeito que a inserção de vacâncias causa no sistema é o enfraquecimento da ordem magnética do mesmo, implicando numa redução da temperatura crítica do sistema. Em sistemas reais, no entanto, é observado (Figs.37 e 38) que a inserção de vacâncias de Mn^{3+} nos sistemas $\text{LaMn}_{1-x}\text{O}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ocasiona, para pequenos valores de x , um fortalecimento do comportamento magnético e conseqüentemente uma elevação na temperatura crítica (citar uma referência). Explica-se isto pelo fato de que a retirada de Mn^{3+} ocasiona o surgimento de Mn^{4+} para que o material respeite o equilíbrio das cargas, e a presença de Mn^{3+} e Mn^{4+} fortalecerá o comportamento ferromagnético do sistema, devido ao mecanismo de dupla-troca (*double exchange*). Para valores de x próximos de 1 as vacâncias inseridas começam a enfraquecer a ordem do sistema devido ao rompimento das interações entre os átomos de manganês Mn-O-Mn. Essa mudança de comportamento com a variação na concentração de vacâncias não é observado nos resultados aqui apresentados devido à simplicidade do modelo utilizado.

6 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste presente estudo sobre a simulação das interações magnéticas entre duas sub-redes de sítios com spins diferentes mostram um aumento nos valores das temperaturas de transição de cada sub-rede com o aumento do acoplamento intra-rede (J_3).

Quando as magnitudes dos parâmetros de acoplamento interno às sub-redes (J_1 e J_2) são muito maiores que a magnitude do parâmetro de acoplamento entre as sub-redes, verifica-se um desacoplamento entre estas, surgindo duas transições de fase conforme se evidencia na ocorrência de dois picos na curva de calor específico. Nesta condição, quando se aumenta a magnitude de J_3 , fixando os parâmetros J_1 e J_2 , a diferença entre as temperaturas de transição experimentadas em cada sub-rede torna-se cada vez menor, sugerindo que a partir de um determinado valor de J_3 a transição em cada sub-rede ocorra no mesmo ponto no eixo da temperatura. Esse efeito é mais pronunciado quando $J_2 > J_1$, devido que o T_c da sub-rede de spin $\frac{1}{2}$ é maior que o da sub-rede de spin 1.

Quando $J_1 > J_2$, embora o comportamento descrito no parágrafo anterior ainda possa ser observado, nossos resultados sugerem que há outra forma fazer se coincidir as temperaturas críticas das duas sub-redes, e isso mesmo para o caso quando elas estão fracamente acopladas (J_3 relativamente pequeno). Isso pode ser feito ajustando-se J_1 ou J_2 de maneira a compensar a diferença entre as temperaturas críticas de cada sub-rede independentemente. Isso só pode ser feito para $J_1 > J_2$ devido ao fato de que o T_c da sub-rede com $S=1$ é menor que o da sub-rede com $S=1/2$. Embora ambos os procedimentos permitam levar o sistema a ter um único valor de T_c , as situações físicas são distintas.

Da adição de vacâncias ao sistema pode-se concluir que estas causam apenas uma diminuição na temperatura de transição do sistema e que esta depende também da forma como as vacâncias estão distribuídas nas sub-redes, enquanto que em sistemas reais se observa uma elevação da temperatura crítica para pequenas concentrações de vacância de Mn^{3+} , efeito que decorre do aumento de do fortalecimento do mecanismo de dupla-troca, e uma diminuição da temperatura

crítica para grandes concentrações (devido ao rompimento das interações entre os átomos de manganês).

O parâmetro de ordem (magnetização) apresenta diferença na forma de decaimento frente ao aumento percentual de vacâncias. Um decaimento linear ocorre quando a temperatura considerada não está na região de transição de fase. Para temperaturas dentro da região de transição de fase se observa que o parâmetro de ordem decai exponencialmente.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Reehuis M, Ulrich C, Prokes K, Gozar A, Blumberg G, Komiya S, Ando Y, Pattison P, Keimer B - **Crystal structure and high-field magnetism of La_2CuO_4** - *Phys. Rev. B* **73**, 144513 (2006).
- [2] Zakhvalinskii, V. S., Laiho, R., Lisunov, K. G., Lahderanta, E., Petrenko, P. A, Stepanov, Yu. P., Salminen, J., Stamov, V. N. - **Preparation and magnetic properties of $\text{LaMnO}_3+\delta$ ($0 \leq \delta \leq 0.154$)** - *Phys. Solid State* **48**, 2300 (2006).
- [3] Rodriguez Martinez L. M., Attfield J. P. - **Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites** - *Phys. Rev. B* **54**, 15622 (1996).
- [4] C. Zener – **Interaction between the d-shells in the transition metals .2. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure** - *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [5]- P. R. Broussard, S. B. Qadri, V. M. Browning, V. C. Cestone - **X-ray photoemission spectroscopy of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films** - *Appl. Surf. Sci.*, **115**, 80 (1997).
- [6] A. Kowalczyk, A. Slebarski, A. Szajek, J. Baszynski, A. Winiarski - **X-ray photoemission spectra of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite** - *J. Mag. Mag. Mater.* **212**, 107 (2000).
- [7] X. Guo, Z. Chen, D. Cui et alli - **The colossal magnetoresistance ($\text{La}_x\text{Sn}_{1-x}$)(y) MnO_3 - δ films studied by X-ray photoemission spectroscopy** - *Jour. Crys. Growth.*, **219**, 404 (2000).
- [8] M. Godoy, W. Figueiredo - **Critical behavior of the mixed-spin Ising model with two competing dynamics** - *Phys. Rev. E* **65**, 026111 (2002).

- [9] Stanley, H. E. **Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena**. Ed: Oxford University Press
- [10] Oliveira, M. J. **Termodinâmica**. São Paulo: Ed. Livraria da Física, 2005.
- [11] Cambridge, U. **Ferromagnetic Materials**. 2008. Disponível em: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferromagnetic/index.php>>. Acesso em: 19 Abril 2009, 12:00.
- [12] Kuz'min, M.D. - **Shape of Temperature Dependence of Spontaneous Magnetization of Ferromagnets: Quantitative Analysis** - *Physical Review Letters*, **94**, 107204 (2005).
- [13] Kittel, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**, 8ª edição. Rio de Janeiro. Ed. LTC, 2006.
- [14] Loudon, J.C., Mathur, N.D., Midgley, P.A. - **Charge-ordered ferromagnetic phase in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$** - *Nature*, **40**, 797 (2002).
- [15] Gu, B.X., Zang, H.Y., Wang, H., Zhai, H.R. - **Influence on Magnetic Properties of $\text{Dy}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ Garnet Film** - *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **168**, 31 (1997).
- [16] Eisberg, R., Resnick, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, 9ª edição, Editora Campus, 1994.
- [17] Anderson, P.W., Hasegawa, H. - **Considerations on Double Exchange** - *Physical Review*, **100**, 675 (1955).
- [18] Zener, C., Heikes, R.R. - **Exchange Interactions** - *Reviews of Modern Physics*, **25**, 1 (1955).
- [19] Slater, J. C. - **Atomic Shielding Constants** - *Physical Review*, **36**, 57 (1930).

- [20] Ruderman, M.A., Kittel, C.- **Indirect Exchange Coupling of Nuclear Moments by Conduction Electrons** - *Physical Review*, **96**, 99 (1954).
- [21] Kasuya, T. - **A Theory of Metallic Ferromagnetism and Antiferromagnetism on Zener's Model** – *Progress on Theoretical Physics.*, **16**, 45, 58 (1956).
- [22] Yosida, K. - **Magnetic Properties of Cu-mn Alloys** - *Physical Review*, **106**, 893 (1957).
- [23] Skomski, R. **Simple Models of Magnetism**, New York, Oxford University Press, 2008.
- [24] White, R.M. **Quantum Theory of Magnetism**, 3rd edition, New York, Springer, 2007.
- [25] Kramers, H.A. - **L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique** - *Physica*, **1**, 182 (1934).
- [26] Anderson, P., Antiferromagnetism – **Theory of Superexchange Interaction** - *Physical Review*, **79**, 350 (1950).
- [27] Van Vleck, J.H., *Grenoble Conference*, 114 (1951).
- [28] S. G. Brush – **History of Lenz-Ising model** - *Reviews of Modern Physics* **39**, 883 (1967).
- [29] E. Ising – **Report on the theory of ferromagnetism** - *Z. Physik* **31**, 253 (1925).
- [30] L. Onsager - **Crystal statistics I A two-dimensional model with an order-disorder transition** - *Phys.Rev.* **65**, 117 (1944).

[31] Landau, D.P., Binder, K. – **Phase Diagrams and Critical Behavior in Ising Square Lattices with Nearest-Neighbor and Next-Nearest-Neighbor Interactions** - *Physical Review B* **21**, 1941 (1980).

[32] Binder, K; Heermann, D.W. – **Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction** 4th Edition New York: Springer (2002).

[33] Murthy, K.P.N. **An Introduction to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics**, Theoretical Studies Section - Materials Science Division, Indira Gandhi Center for Atomic Research, India, 16 de Dezembro de 2003

[34] Reif, F. **Fundamentals of Statistical Physics and Thermal Physics**. Singapore. Ed.: McGraw-Hill, 1985.

[35] N. Metropolis et al. – **Equation of State Calculations by Fast Computing Machines** - *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

[36] Scherer, C. **Métodos Computacionais da Física**. São Paulo. Ed.: Livraria da Física, 2005.

[37] R. H. Swendsen and J. Wang. - **Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations** - *Physics Review Letters*, **58**, 86 (1987).

[38] U. Wolff. - **Collective Monte Carlo updating for spin systems** - *Physics Review Letters*, **62**, 361 (1989).

[39] Adler, J., Enting, I.G. – **The two dimensional spin-1 system and related models** – *Journal of Physics A* **17**, 2233 (1984).

[40] Silva, C. J., Caparica A. A.– **Wang-Landau Monte Carlo Simulation of the Blume-Capel model** - *Physical Review E* **73**, 036702 (2006).

- [41] Kim, H. - **Monte Carlo Study of Phase Transitions in Thin Ising Bilayers with an Antiferromagnetic Interfacial** - *Journal of Korean Physical Society* **38**, 435 (2001).
- [42] Hébert, S, Wang, L.B., Maignan, A., Martin, C., Retoux, R., Raveau, B., **Vacancies at Mn-site in Mn³⁺ rich manganites: a route to ferromagnetism but not to metallicity**, *Solid State Communications*, **123**, 311 (2002).

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.