

RICARDO JUNIOR CAMPOS LOPES

Análise da termodinâmica e da fenomenologia de Gelos de Spin artificiais em geometrias exóticas

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

L864a
2016
Lopes, Ricardo Junior Campos, 1992-
Análise da termodinâmica e da fenomenologia de Gelos de
Spin artificiais em geometrias exóticas / Ricardo Junior Campos
Lopes. – Viçosa, MG, 2016.
vii, 65f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Winder Alexander de Moura Melo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.59-65.

1. Gelos de Spin. 2. Materiais magnéticos. 3. Monopolos
magnéticos. 4. Termodinâmica. 5. Transformações de fase.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física.
Programa de Pós-graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 538.4

RICARDO JUNIOR CAMPOS LOPES

Sumário

**ANÁLISE DA TERMODINÂMICA E DA FENOMENOLOGIA DE GELOS DE SPIN
ARTIFICIAIS EM GEOMETRIAS EXÓTICAS.**

Lista de Figuras

Resumo

Abstract

1 Introdução

11

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 02 de fevereiro de 2016.




Afrânio Rodrigues Pereira

(Coorientador)



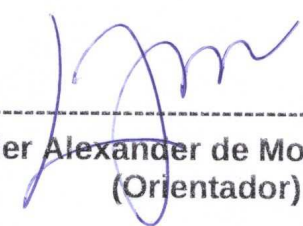
Joaquim Bonfim Santos Mendes



Lucas Alvares da Silva Mol



Sérgio Luís de Abreu Mello



Winder Alexander de Moura Melo
(Orientador)

Agradecimentos

Quero agradecer primeiramente a minha família que sempre esteve o máximo presente e me apoiou em todas as etapas para chegar até aqui.

Quero agradecer em especial a minha companheira, Juliana Martins, que sempre me aturou em todas as correrias desde a graduação, principalmente nas noites de estudo e de simulações no GIS.

Quero agradecer aos meus amigos de longa data Pedro Henrique e Mateus Cruz, que naturalmente além do apoio, sempre estiveram presentes nas “*doideras*” que a vida ofereceu.

Devo também um agradecimento a Mariana Diniz, principalmente pelas ajudas ortográficas. Outro agradecimento a Hiviny Oliveira pelas excelentes sugestões de bandas.

Quero agradecer aos professores Winder e Afrânio, pois além de excelentes orientadores sempre que precisei, realmente se mostraram fontes de conhecimento, contribuindo de diversas maneiras para minha formação acadêmica e profissional.

Devo um agradecimento especial ao professor Lucas Mól, uma vez que ele foi o primeiro a me estender a mão (ainda calouro), inicialmente com uma iniciação voluntária e logo após como bolsista, sempre demonstrando paciência e disposição para discussões e ensinamentos. Muito do que hoje sei, devo a seus ensinamentos.

Um agradecimento também ao Nathann e ao Ismael, pelas sempre produtivas discussões físico-filosóficas, praticamente constantes, certas vezes acaloradas, de onde também aprendi muitas coisas. Uma delas é que o Ismael geralmente está errado.

Um agradecimento especial a todos da Salinha que também contribuíram em minha formação.

Um agradecimento às bandas AC/DC, Pink Floyd, The Doors, Metallica, Led Zeppelin, Motörhead, dentre inúmeras outras, pelas excelentes horas de música acompanhando meus estudos.

Finalmente, agradeço às agências de pesquisas FAPEMIG, CNPq e CAPES, em especial a FAPEMIG pelo financiamento de minha bolsa.

Sumário

Lista de Figuras	iii
Resumo	v
Abstract	vi
1 Introdução	1
1.1 Conceitos básicos.	3
1.1.1 Emergência.	3
1.1.2 Fracionalização.	6
1.1.3 Frustração.	6
1.2 Interação Dipolar	8
1.2.1 Considerações sobre a interação dipolar	9
1.3 Gelos de Spin	10
1.3.1 Gelos de Spin Naturais	10
1.3.2 Gelos de Spin Artificiais	16
2 Métodos	22
2.1 Algoritmo de Metropolis	24
2.2 Algoritmo de Wang-Landau	28
2.3 Considerações sobre otimização computacional	31
3 Resultados	32
3.1 Rede Quadrada - “ <i>Toy-Model</i> ”	33
3.2 Rede Snub	38
3.3 Rede Tetrakis	45
3.4 Rede Cúbica	50
3.5 Rede Fulerenoidal	54
4 Conclusões e Perspectivas	57
Referências Bibliográficas	59

Lista de Figuras

1.1	Cadeia de osciladores e gráfico do deslocamento $u(x)$	5
1.2	Exemplo de frustração geométrica nas redes quadrada e triangular.	7
1.3	Estrutura pirocloro de uma rede de gelos de spin	11
1.4	Estrutura do gelo da água	12
1.5	Spins na rede tetraédrica	13
1.6	Excitações na rede Pirocloro	15
1.7	AFM e MFM de uma rede quadrada de gelo de spin	16
1.8	Topologias dos vértices de uma rede quadrada agrupadas em ordem crescente de suas energias	18
1.9	Linhas de campo e Intensidade para excitações na rede quadrada	19
3.1	Correlação temporal e energia oscilando no equilíbrio	32
3.2	Rede quadrada de gelos de spin	33
3.3	comparacao	34
3.4	Gráficos do Calor específico e da Energia vs. Temperatura para a rede quadrada	35
3.5	Energia de formação das excitações na rede quadrada	36
3.6	Linhas de campo magnético para as excitações sobre o estado fundamental de uma rede quadrada	37
3.7	Rede Snub de gelos de spin	38
3.8	Configurações que minimizam a energia para cada vértice da rede snub	39
3.9	Estado fundamental da menor célula unitária que compõem a rede Snub	39
3.10	Energia vs. Temperatura para rede Snub	40
3.11	Calor Específico vs. Temperatura para rede Snub	41
3.12	Linhas de campo magnético para as excitações sobre o estado fundamental de uma rede snub	43
3.13	Energia de formação das excitações na rede Snub	44
3.14	Rede Tetrakis de gelos de spin	45
3.15	Estado fundamental da menor célula unitária que compõem a rede Tetrakis	45
3.16	Energia vs. Temperatura para rede tetrakis	46
3.17	Calor específico vs. temperatura para rede tetrakis	47
3.18	Linhas de campo magnético para as excitações sobre o estado fundamental de uma rede Tetrakis	48
3.19	Energia de formação das excitações na rede Tetrakis	49
3.20	Estrutura fundamental de uma rede cúbica	50
3.21	Estados fundamentais do vértice de uma rede cúbica	51
3.22	Energia vs. Temperatura para rede cúbica	52
3.23	Calor específico vs. temperatura para rede cúbica	53
3.24	Rede fullerenoide de gelos de spin	54
3.25	Comportamento do Calor Específico para redes fullerenoideais.	55

3.26 Comportamento do primeiro pico do calor específico. 56

Resumo

LOPES, Ricardo Junior Campos. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2016. **Análise da termodinâmica e da fenomenologia de Gelos de Spin artificiais em geometrias exóticas.** Orientador: Winder Alexander de Moura-Melo . Coorientadores: Afrânio Rodrigues Pereira e Sílvio da Costa Ferreira Júnior.

Gelos de Spin atraíram muita atenção nos últimos anos devido surgimento de excitações coletivas que se comportam como monopolos magnéticos nestes sistemas. Podemos separar os gelos de spin em dois tipos: Naturais e Artificiais. Os gelos de spin naturais, ou somente gelos de spin, são óxidos de terras-raras, com estrutura do tipo pirocloro, cujos principais representantes são o Titanato de Disprósio ($Dy_2Ti_2O_7$) e o Titanato de Hólmio ($Ho_2Ti_2O_7$). Uma das principais características destes sistemas é a presença de uma frustração geométrica que força o sistema a apresentar as chamadas regras do gelo, onde em cada vértice da rede apresentam dois spins saindo e dois entrando. Violações desta regra do gelo nestes sistemas são entendidas como monopolos magnéticos. Os gelos de spin artificiais são estruturas criadas com o intuito de imitar o comportamento de seus análogos naturais. Com este objetivo, monta-se litograficamente redes com nanoilhas magnéticas capazes de mimetizar as interações em uma rede cristalina. Neste trabalho, além de revisitar os resultados já conhecidos para a rede quadrada, estudaremos quatro novas geometrias para este sistema. Durante todo o trabalho utilizaremos simulações computacionais para obtenção dos resultados, tanto da termodinâmica quanto da fenomenologia do sistema. Os dois principais métodos utilizados ao longo da simulação foram os métodos de Metropolis e Wang-Landau. Os resultados para a termodinâmica incluem possíveis transições anômalas para novas geometrias, incluindo em alguns casos, aparente invariância da energia do sistema com o tamanho do sistema. Com respeito a fenomenologia, observaremos excitações com comportamento monopolar que são, entretanto, fisicamente inaceitáveis. Imagens das linhas de campo magnético das excitações foram geradas como auxílio aos estudos fenomenológicos.

Abstract

LOPES, Ricardo Junior Campos. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2016. **Thermodynamic and phenomenology analysis of artificial Spin Ices on exotic geometries.** Adviser: Winder Alexander de Moura-Melo . Co-Advisers: Afrânio Rodrigues Pereira and Sílvio da Costa Ferreira Júnior.

Spin Ice systems has attracted much attention in the last years due to the appearance of collective excitations that behave as magnetic monopoles. We can separate the spin ices in two types: Natural and Artificial. The natural spin ices, or just spin ice, are rare-earth oxides with a pyrochlore structure-type, whose the main representatives are Dysprosium Titanate ($Dy_2Ti_2O_7$) and Holmium Titanate ($Ho_2Ti_2O_7$). A main feature of these systems is the presence of geometrical frustration that enforces the system to present the so-called *ice-rules*, where each vertex of the system have two spins pointing inward and two outward. Ice-rules violations are understood as magnetic monopoles. Artificial spin ices are structures created in order to mimic the behavior of their natural analogues. For this purpose we construct lithographically networks with magnetic nanoislands that mimic the interactions of a crystal lattice. In this work, we revisit the well-known results for the square lattice and we study four new geometries for this system. Throughout the work we use computer simulations to obtaining the result from both the thermodynamics and the phenomenology of the system. The two major methods used throughout the simulations were Wang-Landau and Metropolis methods. The results for the thermodynamics include possible anomalous phase transitions, including in some cases, energy invariance with the system size. With respect to phenomenology, we have observed excitations with monopolar behavior that are, however, physically unacceptable. Images of the magnetic field lines of the excitations were generated as an aid to phenomenological studies.

Capítulo 1

Introdução

O magnetismo sempre esteve muito presente no estudo da física de materiais. E a razão é muito simples: o magnetismo possui uma ampla área de aplicação. Como exemplos, podemos citar a gravação magnética, que hoje é a principal forma de armazenamento de informações através dos discos rígidos, existem também os cartões de crédito e débito, que guardam as informações de sua conta bancária em uma fita magnética, podemos citar também os transformadores de voltagem, que se tornaram essenciais para o funcionamento de grande parte dos eletrodomésticos atuais além de serem empregados em carregadores de diversas espécies, outro importante exemplo são as bússolas, que ajudaram a impulsionar as grandes navegações dos séculos *XV* e *XVI* e são empregadas até hoje na orientação marítima, dentre outros exemplos. Além das aplicações citadas anteriormente, podemos observar diretamente na natureza a utilização do magnetismo, como por exemplo, na orientação de algumas espécies de aves migratórias através do campo magnético terrestre, tal qual uma bússola.

Mesmo sendo aplicado e estudado a centenas de anos, ainda existem problemas em aberto no magnetismo, tal qual a supercondutividade em altas temperaturas. A supercondutividade foi observada inicialmente por Onnes [1] onde uma amostra de mercúrio sólido perdia repentinamente a sua resistência a temperaturas muito baixas ($T_C = 4.2K$) se tornando portanto, um condutor perfeito. Apenas 46 anos mais tarde, Bardeen, Cooper e Schrieffer [2] foram capazes de explicar o fenômeno da supercondutividade a baixas temperaturas ($T < 30K$) através da criação dos pares de Cooper entre os elétrons do material, contudo, esta teoria é incapaz de descrever os supercondutores a altas temperaturas.

Outro problema interessante relacionado ao magnetismo vem dos sistemas chamados Gelos de spin (ou spin ice). Estes sistemas, que podem ser encontrados na natureza ou serem produzidos em laboratório com relativa facilidade através de técnicas litográficas, e chamaram a atenção de parte da comunidade científica no últimos anos por possuírem a interessante propriedade de exibirem excitações coletivas que se comportam como monopolos magnéticos. Entretanto, como sabemos do eletromagnetismo usual, na natureza não existem monopolos magnéticos livres, informação esta inteiramente contida na “*Lei de Gauss do Magnetismo*” ($\vec{\nabla} \cdot \vec{B} \equiv 0$). A possível existência de tais monopolos e suas implicações foram exaustivamente estudadas entre os anos de 1930 e 1980, sendo talvez, os três principais trabalhos nessa área, dos físicos P. A. M. Dirac [3], Y. Nambu [4] e G.’t Hooft [5] & A. M. Polyakov [6]. No primeiro caso, Dirac propôs a existência de cargas magnéticas e exigiu que todo formalismo até então conhecido para o eletromagnetismo de Maxwell se mantivesse, e como consequência, ele obteve uma solução singular no potencial vetor que descreve os campos magnéticos, levando a monopolos que são conectados por uma string neste potencial. Entretanto, a grande beleza desta teoria encontra-se quando Dirac estudou a possível existência de estados ligados entre uma carga elétrica e uma

carga magnética, onde o mesmo observou que a existência de monopolos magnéticos seria capaz de explicar a quantização da carga elétrica, como observamos na natureza.

No segundo caso, Nambu estudou a interpretação de Nielsen-Olesen para strings duais como sendo linhas de fluxo de Abrikosov e estendeu esta interpretação para o caso onde as strings eram abertas (ou seja, possuíam início e fim) simplesmente modificando a teoria de Dirac para monopolos magnéticos. Como resultado, ele observou que esta nova teoria poderia descrever quarks com carga magnética, sendo que estes quarks magneticamente carregados seriam conectados aos pares por uma string¹ energética e orientada, dando a esta string quase o mesmo caráter da polarização em um magneto. Outro resultado interessante nesta teoria, seria o fato das cargas magnéticas presentes nas extremidades da string interagirem através de um campo vetorial massivo, podendo então esta interação ser descrita por um potencial do tipo Yukawa. Além disso, a energia da string depende diretamente de seu comprimento, portanto, para monopolos suficientemente separados (ou seja, para strings suficientemente longas), o termo energético da string passa a ser dominante, e necessitaríamos fornecer uma quantidade infinita de energia para separar tais monopolos. Este resultado ajuda a corroborar a não observação de quarks livres na natureza, e como os quarks magneticamente carregados seriam conectados aos pares com cargas opostas, consegue-se explicar a não observação de cargas magnéticas isoladas. Futuramente, discutirei as semelhanças entre as excitações que surgirão nos gelos de spin com estes monopolos magnéticos do tipo Nambu.

Para finalizar, tratarei o terceiro e ultimo caso brevemente, uma vez que esta solução tem uma competência quase que inteiramente dentro de teorias de gauge e do modelo padrão. Nesta solução, conseguida por 't Hooft e Polyakov independentemente, o monopolo nada mais é do que um sóliton topológico que surge quando ocorre uma quebra espontânea de simetria em uma teoria de Yang-Mills acoplada a um campo de Higgs. Diferente dos monopolos obtidos por Dirac, esta solução não possui nenhuma singularidade, exceto para alguns casos especiais onde o monopolo de 't Hooft-Polyakov se torna o monopolo de Dirac.

Mas depois de ter discutido estas três ultimas teorias, podemos fazer a pergunta: Existe algum mecanismo ou maneira de observamos tais comportamentos sem a necessidade de experimentos sofisticados? Os dois últimos casos envolvem a física das partículas elementares, tornando difícil a sua verificação experimental direta, uma vez que necessitaríamos de aceleradores de partículas e detectores extremamente precisos. É aqui que entra a física da matéria condensada.

Como o próprio nome já diz, a física da matéria condensada estuda e tenta descrever, através das leis físicas fundamentais, o comportamento da matéria em seu estado condensado, ou seja, quando o número de constituintes e entes fundamentais do sistema torna-se muito grande. Os exemplos mais claros de estados condensados da matéria são os sólidos e os líquidos em geral. Este exemplo evidencia que os estados condensados podem apresentar diferentes fases, mesmo sem alterar as suas interações e seus constituintes. Um clássico exemplo trata da transição de fase entre os estados líquido e sólido da água. Note que em nenhum momento desta transição mudou-se as interações entre as moléculas de água, que são puramente de caráter elétrico. Em resumo, podemos dizer que a física da matéria condensada é a física que descreve os fenômenos coletivos de um sistema, composto de um grande número de constituintes, a partir de leis fundamentais. Entretanto, em alguns casos, o comportamento do sistema em nada se assemelha ao de seus entes fundamentais, e muitas vezes, este comportamento é descrito por leis em que nada se assemelham a de seus constituintes fundamentais.

¹Esta conexão aos pares se dá sempre entre cargas de sinais opostos, ou seja, existe um monopolo “norte” em uma extremidade da string e um monopolo “sul” na outra extremidade

A existência destes sistemas exóticos e anômalos, de certo atraem a atenção de pesquisadores em geral. Inclusive, com o grande avanço tecnológico, principalmente das nanociências e da nanotecnologia, a construção em laboratório destes sistemas exóticos torna-se cada vez mais simples e presente. Famosos exemplos destes sistemas incluem o grafeno, os isolantes topológicos e os próprios gelos de spin, aqui já citados. Porém, para o entendimento destes novos sistemas faz-se necessária a compreensão de alguns conceitos de extrema importância que são:

- Emergência;
- Fracionalização;
- Frustração.

1.1 Conceitos básicos.

1.1.1 Emergência.

De uma maneira geral, podemos definir o conceito de emergência da seguinte forma:

Seja um sistema, constituído por um grande número de elementos e descrito por um número finito de termos em sua Hamiltoniana. Se alguma previsão realizada por este sistema não puder ser descrita por nenhum termo de sua hamiltoniana inicial, considera-se esta previsão como um fenômeno EMERGENTE.

Olhando para a definição acima, fica claro que o fenômeno de emergência tem relação direta com a física da matéria condensada. Em resumo, como existe um número muito grande de constituintes² interagindo, estas interações podem tornar-se competitivas em determinados regimes e levar ao surgimento de tais comportamentos exóticos. Note a necessidade destas interações serem competitivas, uma vez que para sistemas onde seus constituintes são completamente desacoplados, conhecemos todo seu comportamento através da função de partição para uma única partícula isolada.

Para deixar mais claro este conceito de emergência resolverei rapidamente um exemplo³. Adiante nesta dissertação trarei resultados, com explicações mais detalhadas, onde torna-se-á evidente a emergência no sistema.

Exemplo:

Imagine uma cadeia unidimensional constituída de pequenos osciladores igualmente espaçados a uma distância a entre si. Estes pequenos osciladores podem ser, por exemplo, átomos confinados a esta cadeia. Desejamos estudar o deslocamento a partir da posição de equilíbrio de cada partícula ou aglomerado de partículas. Para tanto, seja $u(x)$ o deslocamento sofrido por uma partícula ou aglomerado presente em uma posição x do sistema. Existem duas possíveis abordagens para a solução deste problema, a primeira seria uma solução direta uma vez que conhecemos o potencial de interação entre os osciladores, partiríamos da equação de Schrödinger, quantizaríamos os osciladores e obteríamos seu modos normais de vibração e consequentemente o deslocamento das partículas do sistema.

²Tais constituintes podem ser elétrons, átomos, moléculas, pequenos aglomerados moleculares, etc. Para cada sistema existirá um constituinte (ou ente) fundamental cujas interações se darão através de leis específicas, como por exemplo, elétrons ou átomos carregados interagindo de forma coulombiana ou moléculas com momento de dipolo intrínseco levando a interações do tipo dipolo-dipolo.

³Este exemplo também é discutido na referência [7]

A segunda e possível abordagem baseia-se na exploração de propriedades e simetrias do sistema, tendo um caráter mais fenomenológico. Por simplicidade, adotarei esta segunda abordagem.

De início, vamos explorar algumas simetrias intrínsecas deste problema com o objetivo de montar a sua hamiltoniana. Discutirei um conjunto de 3 simetrias básicas, sendo elas a **Localidade**, a **Estabilidade** e a **Invariância sob translações**.

A simetria de Localidade torna-se evidente do fato de podermos assumir que a interação entre os osciladores se dê apenas entre seus primeiros vizinhos. Isto impede a existência de derivadas de ordem superior no hamiltoniano do sistema. A afirmação anterior parece um pouco esquisita a primeira vista, mas tenhamos em mente a definição de derivadas em um processo de diferenciação finita. As quatro primeiras derivadas de qualquer função $f(x)$, via diferenças finitas com erro de mesma ordem, ficam da forma:

$$\begin{aligned}\frac{df}{dx}(x) &= \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + \mathcal{O}(h^2) \\ \frac{d^2f}{dx^2}(x) &= \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} + \mathcal{O}(h^2) \\ \frac{d^3f}{dx^3}(x) &= \frac{f(x+2h) - 2f(x+h) + 2f(x-h) - f(x-2h)}{2h^3} + \mathcal{O}(h^2) \\ \frac{d^4f}{dx^4}(x) &= \frac{f(x+2h) - 4f(x+h) + 6f(x) - 4f(x-h) + f(x-2h)}{h^4} + \mathcal{O}(h^2)\end{aligned}$$

Observe que, a medida que aumentamos a ordem da derivada, precisamos de pontos cada vez mais distantes do ponto central x para calculá-las. Para ser mais preciso, a cada 2 ordens em que aumentamos na derivada, precisamos acrescentar um 1 espaçamento h do ponto central x . Logo, para derivadas de ordem 5 e 6, precisaríamos visitar os pontos $x \pm 3h$, para derivadas de ordem 7 e 8, necessitamos visitar os pontos $x \pm 4h$, e assim por diante.⁴ Desta maneira fica claro que, para interações somente entre os primeiros vizinhos, basta conhecermos as derivadas de ordem mais baixa nos campos em estudo, que neste problema, trata-se do deslocamento $u(x)$.

A simetria de Estabilidade advém do fato de calcularmos os deslocamentos $u(x)$ em torno da posição de equilíbrio (estável) do sistema. Logo, se existe uma ou mais posições de equilíbrio para $u(x)$, próximo a estas soluções, o Hamiltoniano não deve possuir termos com potências ímpares de $u(x)$ e de suas derivadas. Isto exclui termos do tipo $u(x)$, $[u(x)]^3$, \dots , $\frac{du}{dx}(x)$, $\left[\frac{du}{dx}(x)\right]^3$, \dots . Além disso, esta simetria exige que o coeficiente que acompanha o termo de maior potência par do hamiltoniano seja positivo. Isto garante que em torno do ponto x , a concavidade do hamiltoniano seja positiva, tornando este um ponto de equilíbrio estável. Outra maneira de enxergar esta condição de estabilidade seria olhando diretamente para a função de partição do sistema; $\mathcal{Z} = \sum \exp(-\beta\mathcal{H})$. Se o termo de maior potência no Hamiltoniano \mathcal{H} for negativo, a função de partição divergiria, e não existiriam grandezas físicas bem definidas no problema.

Por fim, a simetria de invariância translacional talvez seja a mais fácil de compreendermos, uma vez que é natural imaginarmos que a energia desta cadeia de osciladores independa de qualquer translação espacial realizada sobre a mesma. Esta simetria impede que o hamiltoniano dependa do próprio campo de deslocamentos e de potências do mesmo. A razão é simples, sob translações espaciais o campo de deslocamentos se transforma da seguinte forma: $u(x) \rightarrow u(x) + \delta$. Logo, se o hamiltoniano depender de qualquer potência

⁴Como regra geral, para derivadas de ordem $(2n-1)$ e $(2n)$, com $n = 1, 2, 3, \dots$, precisamos conhecer a função até os pontos $x \pm nh$ para calcularmos a sua derivada com erro da ordem de h^2

de $u(x)$, a energia do sistema deixaria de ser independente de qualquer translação global realizada e a energia dependeria diretamente do parâmetro de translação δ .

Juntando todas as informações discutidas até agora e supondo pequenos deslocamentos $u(x)$, ficamos com o seguinte hamiltoniano para descrição deste sistema:

$$\mathcal{H} = \rho \int \left[\left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 + v^2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right] dx$$

onde ρ e v^2 são os parâmetros fenomenológicos do modelo. Como supomos pequenos deslocamentos em $u(x)$, derivadas de ordem maior que 2, $\frac{d^2 u}{dx^2}(x)$, $\frac{d^3 u}{dx^3}(x)$, etc, tornam-se negligenciáveis. Um fato interessante a ser notado é que o hamiltoniano anterior também é utilizado na descrição de uma corda elástica, o que deixa nossa análise razoável, pois estamos tratando de uma cadeia unidimensional de osciladores e no limite do número de osciladores muito grande e do espaçamento de rede $a \rightarrow 0$, podemos considerar esta cadeia de osciladores com uma corda ou fio elástico.

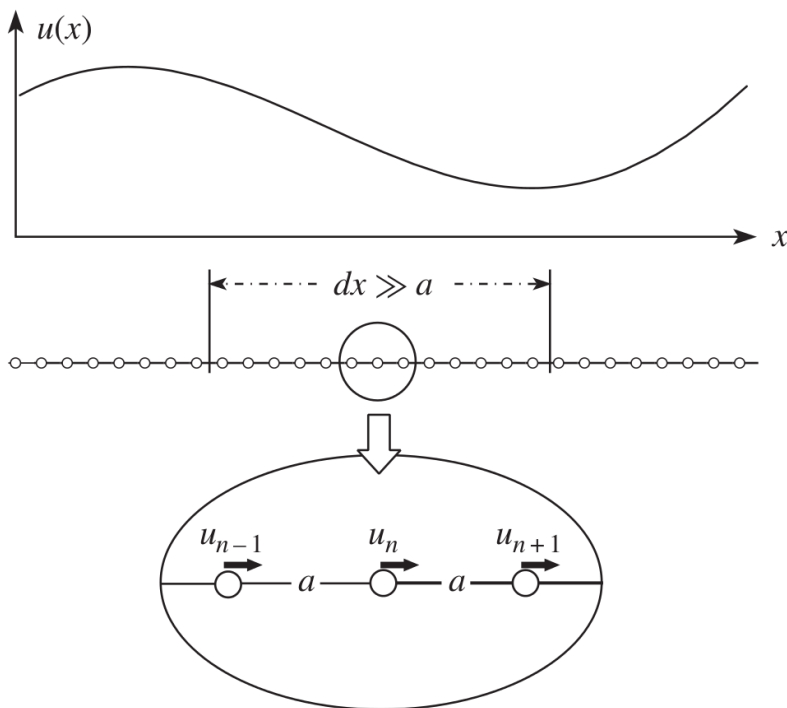


Figura 1.1: Cadeia de osciladores espaçados por uma distância a e gráfico exemplificando uma possível solução do deslocamento $u(x)$ dos osciladores em relação a sua posição de equilíbrio x . Figura removida de ref. [7]

Contudo, note que a solução para $u(x)$ exemplificada na figura anterior possui um comportamento oscilatório com comprimentos de onda maiores do que a , o espaçamento de rede do sistema. Como restringimos as interações somente entre primeiros vizinhos, tal comportamento oscilatório não era esperado. Além disso, não é difícil notarmos, através de uma simples transformada de Fourier no hamiltoniano anterior, que existe uma relação de dispersão do tipo $\omega = v\kappa$ (que admite comprimentos de onda maiores do que a para determinados valores de ρ e K , onde K é a constante elástica associada aos osciladores).

Estas soluções não previstas (e não contidas) no hamiltoniano inicial, são consideradas soluções *EMERGENTES*. Particularmente a este modelo, estas soluções oscilatórias

emergentes são chamadas de **Fônons** [7–11]. Os Fônons são peça fundamental na compreensão de propriedades como o calor específico de sólidos, no entendimento da formação de pares de Cooper em supercondutores do tipo *I* a baixas temperaturas, dentre outros.

Para finalizar esta discussão sobre emergência, outros exemplos de fenômenos emergentes são os Magnons [9–11] que podem ser considerados como ondas de spin que surgem em redes cristalinas compostas por elétrons. Outras excitações emergentes que podem surgir em sistemas de spin e que se comportam como quasi-partículas, são os vórtices [12,13] e os Skyrmions [14]. Estes últimos dois exemplos possuem a particularidade de serem excitações fora do estado fundamental ordenado usual (onde todos os spins encontram-se paralelos na rede), sendo excitações de caráter topológico.

1.1.2 Fracionalização.

Em geral, acompanhado do fenômeno de emergência, podemos observar também o fenômeno chamado **fracionalização**. A ideia é relativamente simples e podemos traduzi-la da seguinte forma:

Sempre que em um sistema, composto por um elevado número de constituintes (elétrons, átomos, moléculas, ...), surgirem quasi-partículas que carreguem somente uma parcela das propriedades de seus constituintes fundamentais, denominamos que nesta emergência ocorreu a fracionalização.

Para deixar mais claro esse fenômeno, vejamos os seguintes exemplos. Primeiramente, em uma dimensão, imagine um fio composto por elétrons “comprimidos” e a temperaturas muito baixas, próximas de zero absoluto. Sob tais condições controladas, os elétrons podem separar-se em duas quasi-partículas [15,16], o **Spinon**, que carrega somente o spin do elétron e o **holon**, que carrega somente a carga do elétron. Dizemos então, que o elétron sofreu uma fracionalização em duas quasi-partículas que carregam separadamente uma parcela de suas propriedades fundamentais (o spin e a carga).

Em duas dimensões, o exemplo de fracionalização se dá do efeito Hall Quântico Fracionário [17–20]. Aqui, surgem quasi-partículas que possuem somente uma fração da carga eletrônica fundamental.

Por fim, em três dimensões temos os gelos de spin, que em resumo são redes compostas por spins (ou dipolos magnéticos) em diversas geometrias. Nestes sistemas, observamos o surgimento de excitações que se comportam como monopolos magnéticos, ou seja, uma fração do spin ou momento de dipolo magnético que constitui o sistema.

1.1.3 Frustração.

Novamente começaremos com uma definição:

A frustração surge em um sistema quando o mesmo é incapaz de satisfazer e minimizar todas as suas interações simultaneamente. Quando esta incapacidade é gerada devido a fatores geométricos do sistema, além da própria competição entre as interações, denominamos frustração de origem geométrica, ou somente, frustração geométrica.

Talvez o melhor exemplo de sistemas frustrados somente devido a suas interações, independentemente da geometria, seja o problema de caminhantes aleatórios auto-excludentes com interação atrativa entre primeiros vizinhos não-consecutivos, sendo este um problema central da mecânica estatística de equilíbrio. Outro cenário comum e fascinante para a frustração somente devido as interações ocorre nos Vidros de spin [21–23] (Spin Glasses), que podem ser resumidos a sistemas com spins do tipo Ising sujeitos a interações entre

seus primeiros vizinhos onde as constantes de acoplamento são distribuídas de maneira aleatória para o sistema⁵.

Nesta dissertação, voltaremos nosso foco para a frustração geométrica. Abaixo, segue uma figura exemplificando este fenômeno.

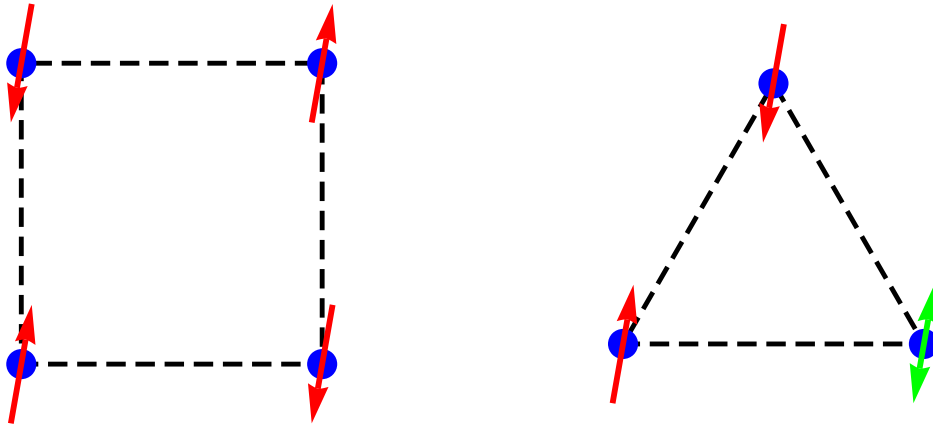


Figura 1.2: Redes quadrada e triangular de spins do tipo Ising, sujeitos a interações antiferromagnéticas entre primeiros os vizinhos. Note que existe uma indeterminação no spin em verde para rede triangular.

Na figura anterior, observamos 2 tipos de redes, quadrada e triangular. Em seus vértices, alocamos spins do tipo Ising, ou seja, podem assumir somente os estados $S_i = \pm 1$. As interações entre os spins (representadas pelas linhas tracejadas) ocorrem somente entre os seus primeiros vizinhos e é do tipo antiferromagnética. Note que, para a rede quadrada, conseguimos satisfazer e minimizar todas as interações do sistema, sem nenhuma indeterminação. Já para a rede triangular, existe uma indeterminação no spin em verde. Se exigirmos que este spin satisfaça a interação com seu vizinho da esquerda ele não satisfará a interação com seu vizinho superior e, se desejarmos que este satisfaça a interação com seu vizinho superior ele não satisfará a interação com o vizinho a sua esquerda. Sendo assim, a geometria da rede impediu que todas as interações fossem satisfeitas e minimizadas, logo, dizemos que esta rede triangular com spins do tipo Ising e sujeita a interações antiferromagnéticas entre seus primeiros é geometricamente frustrada.

Se modificarmos as interações, diferentes geometrias levarão a estados frustrados. No caso do exemplo anterior, se exigirmos que apenas uma das interações na rede quadrada fosse do tipo ferromagnética obteríamos agora que a rede quadrada seria geometricamente frustrada. Já no caso da rede triangular, se apenas uma das interações fosse ferromagnética, esta deixaria de ser geometricamente frustrada.

Entretanto, uma coisa em comum nos exemplos anteriores e que acompanha sistemas onde a frustração faz-se presente é a degenerescência. Em todos os exemplos anteriormente aqui discutidos, o estado fundamental do sistema é degenerado. Na Figura 1.2, a rede quadrada possui uma dupla degenerescência em seu estado fundamental (podemos inverter todos os spins que as interações continuarão sendo satisfeitas) e, para a rede triangular, existem 6 distintas configurações para o estado fundamental do sistema (podemos obtê-los permutando o spin indeterminado pela rede).

Para encerrar esta discussão, a frustração pode trazer severas consequência para os sistemas em estudo. A primeira e já discutida anteriormente trata-se do estado fundamen-

⁵Um detalhe importante é que esta distribuição aleatória deve possuir média nula, ou seja, se J_{ij} for a constante de acoplamentos entre os spins i e j , sua média deve ser nula, $\langle J_{ij} \rangle = 0$

tal altamente degenerado [23–27], que leva a consequências como a violação da terceira lei da termodinâmica devido a uma entropia residual configuracional não-nula em $T = 0$. Outra grande consequência é o possível surgimento de transições e/ou pseudo-transições de fase não usuais para o sistema [28, 29] e dinâmica muito lenta [30].

1.2 Interação Dipolar

Todo o trabalho desta dissertação foi desenvolvido utilizando a interação dipolar. Mais a frente, discutirei a importância deste tipo de interação no estudo de gelos de spin. A interação dipolar ocorre devido a interação entre os dipolos magnéticos que compõem o sistema e é de origem puramente magnética. Seja $\vec{\mu}_j$ o vetor de um momento de dipolo magnético presente na posição \vec{r}_j . O campo magnético gerado por este dipolo em uma dada posição \vec{r}_i do sistema é de fácil obtenção [31–33] e dado por é dada por:

$$\vec{B}(\vec{r}_i) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[3(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij} - \vec{\mu}_j \right] \quad (1.1)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, que no SI de unidade é igual a $4\pi \times 10^{-7} \text{NA}^{-2}$ enquanto, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ é o vetor posição que conecta o dipolo localizado na posição \vec{r}_j com o ponto localizado na posição \vec{r}_i . Agora, se trocarmos o dipolo $\vec{\mu}_j$ por um conjunto de dipolos $\{\vec{\mu}_j\}$ localizados respectivamente nas posições $\{\vec{r}_j\}$ para $j = 1, 2, 3, \dots$, ficaremos com:

$$\vec{B}(\vec{r}_i) = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{j=1} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[3(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij} - \vec{\mu}_j \right] \quad (1.2)$$

Esta é a expressão para o campo magnético em um posição \vec{r}_i do espaço de uma distribuição arbitrária de dipolos magnéticos. Entretanto, também estamos interessados na energia gerada por essa distribuição de spins no espaço. Sabemos que a energia de um dipolo na presença de um campo magnético é dada por: $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Sendo assim, coloquemos um dipolo $\vec{\mu}_i$ na posição \vec{r}_i e utilizando o campo calculado na Equação 1.2, podemos obter a energia referente da presença deste dipolo no campo gerado pelos demais como sendo:

$$E_{dip}^{(i)} = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_i \cdot \sum_{j=1} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij} \right] \quad (1.3)$$

Se quisermos a energia de toda a distribuição basta somarmos sobre todos os spins i do sistema e dividir por dois, ou simplesmente restringir a soma em j para todos os valores $j > i$. Logo, a expressão final para a energia de uma distribuição de dipolos magnéticos será dada por:

$$E_{dip} = \sum_i E_{dip}^{(i)} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\substack{i,j \\ j>i}} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \right] \quad (1.4)$$

Como trabalharemos apenas com spins (dipolos) do tipo Ising, que assumem somente os estados *up* e *down*, podemos simplificar esta equação fazendo $\vec{\mu}_i = \mu \vec{S}_i$ onde, $\vec{S}_i = \pm 1(\hat{S}_i)$. Além disso, com o objetivo de deixar a expressão dentro do somatório adimensional, irei fatorar \vec{r}_{ij} pelo espaçamento típico entre os spins⁶ que chamarei de a .

⁶Para redes regulares, o espaçamento típico entre os spins é simplesmente o espaçamento de rede dos spins. Para sistemas fora da rede, geralmente defini-se o espaçamento típico como sendo o espaçamento médio entre os spins

Sendo assim, a expressão final para energia de interação de uma distribuição de spins ficará:

$$E_{dip} = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi a^3} \sum_{\substack{i,j \\ j>i}} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{S}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \right] \quad (1.5)$$

1.2.1 Considerações sobre a interação dipolar

Aqui mostrarei qual a importância da interação dipolar no estudo de gelos de spin e porque, até o presente momento, não tratamos a respeito da interação de troca entre os spins (ou dipolos) do sistema.

De uma maneira geral, em grande parte dos sistemas magnéticos faz-se presente a interação de troca, que é descrita pelo hamiltoniano de Heisenberg dado por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.6)$$

onde J_{ij} é a constante de acoplamento (ou constante de troca) entre os spins localizados nas posições i e j , enquanto $\langle i, j \rangle$ denota que a soma é somente entre os primeiros vizinhos.

Entretanto, a origem deste hamiltoniano deve-se a sobreposição de funções de onda para partículas idênticas (ou indistinguíveis), levando a uma “repulsão” para férmions, que possui uma relação direta com o princípio de exclusão de Pauli, e a uma tendência de aglomeração para bósons (para informações mais detalhadas deste problema, recomendo aos leitores as seguintes referências: [34–37]). Logo, como estamos tratando da sobreposição de funções de onda, é natural imaginar que esta interação seja de curtíssimo alcance, não ultrapassando alguns poucos Angströms de distância. Logo, se assumirmos que as distâncias típicas entre os spins seja de apenas alguns Angströms, o hamiltoniano total do sistema seria:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi a^3} \sum_{\substack{i,j \\ j>i}} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{S}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \right] \quad (1.7)$$

onde o primeiro termo refere-se a interação de troca entre os spins e o segundo a interação dipolar entre os mesmos.

Agora, um cálculo interessante a ser feito é a estimativa da energia e/ou temperaturas associadas a estas duas interações (de troca e dipolar). A constante de troca pode variar de material para material, valores típicos para materiais ferromagnéticos como Ferro (*Fe*) e Níquel (*Ni*) nos fornecem energias para interação de troca da ordem de $\sim 3,0 \times 10^{-21} J$ (ver ref. [8,38]). Isto nos fornece temperaturas da ordem $T \sim 2,0 \times 10^2 K$ (a temperatura foi estimada da relação $E = k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann). Já para o caso dipolar, nestes materiais ferromagnéticos o espaçamento típico entre os spins é da ordem de $a \simeq 2 \times 10 \text{ \AA}$ enquanto os momentos de dipolo magnético μ são da ordem de 1 magneton de Bohr μ_B ⁷. Isto nos leva a uma energia e temperatura da ordem de:

$$\begin{aligned} E_{dip \text{ aprox.}} &\simeq \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi a^3} = 1.07 \times 10^{-24} J \\ T_{dip \text{ aprox.}} &\simeq 7.8 \times 10^{-2} K \end{aligned}$$

⁷ $\mu_B = 5.788 \times 10^{-11} MeV T^{-1}$
 $k_B = 1.380 \times 10^{-23} J K^{-1}$

Valores retirados do *Particle Physics Booklet*, particle data group, extraído da *Review of Particle Physics*, IOP Publishing. Disponível pela PDG em LBNL e CERN

que é 3 ordens de grandeza menor do que os valores encontrados para *Fe* e *Ni*. Sendo assim, para este tipo de materiais, a interação de troca é muito mais relevante para o comportamento do sistema, podendo a interação dipolar ser desprezada nestes estudos.

Entretanto, para os gelos de spin, isto já não ocorre mais. Apesar dos momentos de dipolo típicos para os gelos de spin naturais serem da ordem de $10\mu_B$ e a separação entre spins ser da ordem de alguns poucos Angströms (de $\sim 3 a 4\text{\AA}$), a constante de troca é menor (mais fraca) devido aos elementos que os compõem serem terras-raras (como o Hólmio e o Disprósio). As temperaturas típicas para a interação de troca, agora circulam em torno de $\sim 1K$ e as temperaturas para a interação dipolar também encontram-se da ordem de $\sim 1K$. Desta forma, a interação dipolar começa a se tornar relevante nos gelos de spin naturais e ambas as interações (de troca e dipolar) devem ser levadas em conta no estudo destes sistemas.

Em nosso caso, que estudaremos gelos de spin artificiais, os comprimentos serão da ordem de algumas dezenas a centenas de nanômetros, fazendo com que a interação de troca entre os dipolos possa ser completamente desprezada, sobrando somente a interação dipolar, e além disso, trataremos momentos de dipolo magnético algumas ordens de grandeza maiores.

1.3 Gelos de Spin

1.3.1 Gelos de Spin Naturais

Gelos de spin naturais são estruturas cristalinas, apresentando uma rede do tipo pirocloro, e sua composição são óxidos isolantes de terras-raras da forma $T_2A_2O_7$, onde o íon T^{+3} é um elemento magnético terra-rara e o íon A^{+4} é não-magnético. No caso dos gelos de spin, os íons não-magnéticos mais comuns são o Titânio (Ti^{+4}) e o Estanho (Sn^{+4}). Já os íons magnéticos terra-rara mais comuns nestes sistemas são o Hólmio (Ho^{+3}) e o Disprósio (Dy^{+3}). Os compostos mais comuns e estudados na literatura são o Titanato de Hólmio ($Ho_2Ti_2O_7$) [39–41], o Estanato do Hólmio ($Ho_2Sn_2O_7$) [41, 42] e o Titanato de Disprósio ($Dy_2Ti_2O_7$) [43]. Um comentário importante a ser feito é que existem outros candidatos a gelos de spin, tais como o Titanato de Tértio ($Tb_2Ti_2O_7$) e o Estanato de Tértio ($Tb_2Sn_2O_7$), contudo, além dos momentos magnéticos não serem mais do tipo Ising nestes dois últimos casos, necessitamos de correções quânticas para descrever estes 2 compostos [44]. No início da próxima página, segue uma figura exemplificando a estrutura piroclórica da rede dos gelos de spin naturais.

Como havíamos dito pouco tempo atrás, as interações dipolares nos gelos de spin naturais se tornam mais evidentes enquanto as interações de troca tornam-se mais fracas. Mas por que isso realmente ocorre? A explicação esta na própria composição dos gelos de spin. Os únicos elementos magnéticos nos gelos de spin são os terra-rara Disprósio (*Dy*, nº atômico 66) e Hólmio (*Ho*, nº atômico 67)⁸. Como estamos estudando os íons Dy^{+3} e Ho^{+3} , a camada $6s^2$ ficará vazia, e a parte final da distribuição eletrônica será $5s^2 \oplus 4d^{10} \oplus 5p^6 \oplus 4f^9$ para o Dy^{+3} e $5s^2 \oplus 4d^{10} \oplus 5p^6 \oplus 4f^{10}$ para o Ho^{+3} . Como a interação de troca esta relacionada com a sobreposição das funções de onda dos elétrons, a camada que mais contribuirá para esta interação será a camada $4f$. Porém, esta camada encontra-se blindada pelas camadas $5s$ e $5p$, fazendo com que a interação de troca torne-se cada vez mais fraca.

⁸Distribuição eletrônica completa de camadas para estes 2 elementos:

Dy: $1s^2 \oplus 2s^2 \oplus 2p^6 \oplus 3s^2 \oplus 3p^6 \oplus 4s^2 \oplus 3d^{10} \oplus 4p^6 \oplus 5s^2 \oplus 4d^{10} \oplus 5p^6 \oplus 6s^2 \oplus 4f^{10}$
Ho: $1s^2 \oplus 2s^2 \oplus 2p^6 \oplus 3s^2 \oplus 3p^6 \oplus 4s^2 \oplus 3d^{10} \oplus 4p^6 \oplus 5s^2 \oplus 4d^{10} \oplus 5p^6 \oplus 6s^2 \oplus 4f^{11}$

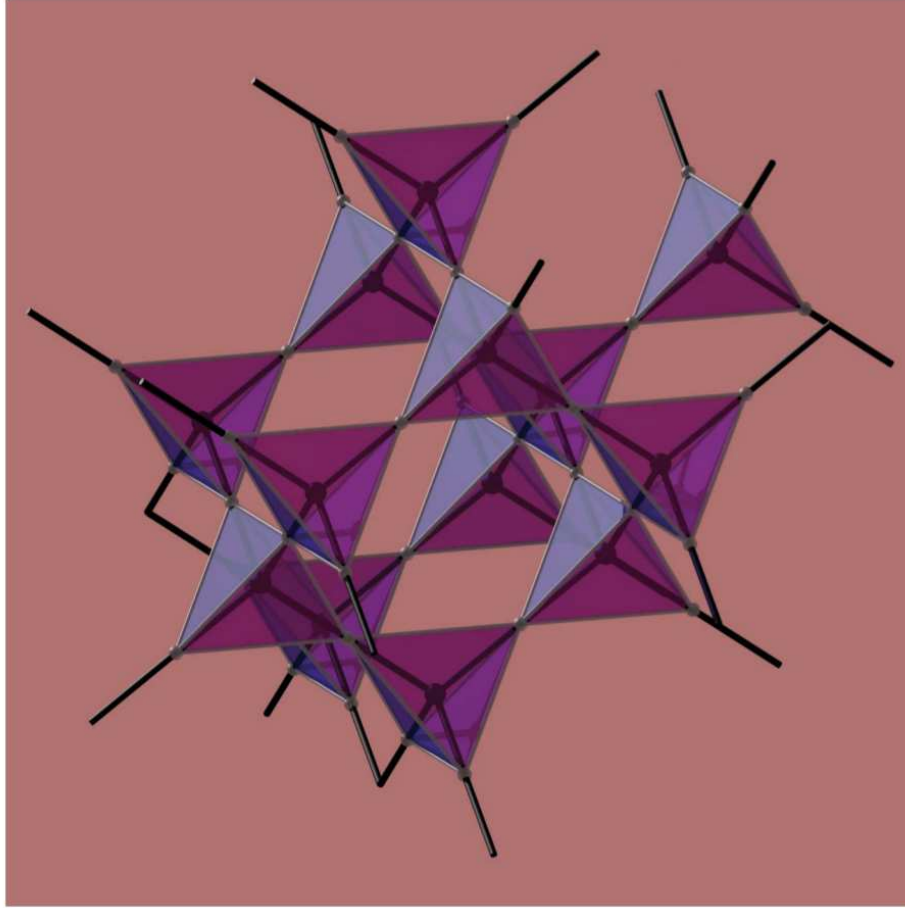


Figura 1.3: Imagem exemplificando a estrutura pirocloro de uma rede de gelos de spin naturais. Esta rede nada mais é do que a composição de tetraedros conectados por seus vértices. Figura retirada de Ref. [45]

Já com relação a interação dipolar, os momentos magnéticos presentes na estrutura dos gelos de spin são da ordem de $10\mu_B$ e o espaçamento de rede continua sendo da ordem de alguns poucos Angströms (de 3 a 4\AA), o que torna a interação dipolar mais evidente, e comparável a interação de troca nos gelos de spin naturais. Desta maneira, para uma descrição correta destes sistemas, faz-se necessário os termos de Heisenberg e de interação dipolar no hamiltoniano deste sistema, como na eq. 1.7, transcrita abaixo:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi a^3} \sum_{\substack{i,j \\ j>i}} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{S}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \right]$$

Algo até então não abordado é o motivo destes sistemas se chamarem “gelos” de spin. A razão para isso tem ligação direta com o gelo da água e será explicada a seguir. Entre os anos de 1933 a 1936, destacam-se 4 celebres trabalhos. Primeiramente, em 1933, ao realizarem medidas de difração de raio-X para o gelo da água a baixas temperaturas J. D. Bernal e R. H. Fowler [46], devido a limitações experimentais, seus resultados eram capazes de determinar somente a posição dos átomos de oxigênio na rede. Entretanto, observando que os átomos de oxigênio ficavam no centro dos tetraedros de uma rede pirocloro, como a da figura acima, os autores suporam que os átomos de hidrogênio localizavam-se na linha que conecta dois oxigênios consecutivos. Desta maneira, como cada átomo de oxigênio, localizado no centro de cada tetraedro, possui 4 outros átomos de

oxigênio vizinhos, isto levou a criação pelos autores da regra **two-in two-out**, também conhecida como **regra do gelo**, para explicar a posição dos átomos de hidrogênio no sistema. Isto deu-se pois sabia-se que a separação entre os átomos de oxigênio na rede era de aproximadamente 2.7Å e que a separação para a ligação $O-H$ era de aproximadamente 0.9Å . Desta forma, os dois hidrogênios que fazem ligação com o oxigênio localizado no centro de um tetraedro devem ficar mais próximos que os outros dois hidrogênios, que naturalmente fazem ligação outros dois oxigênios vizinhos. Para ficar mais claro, segue a figura abaixo:

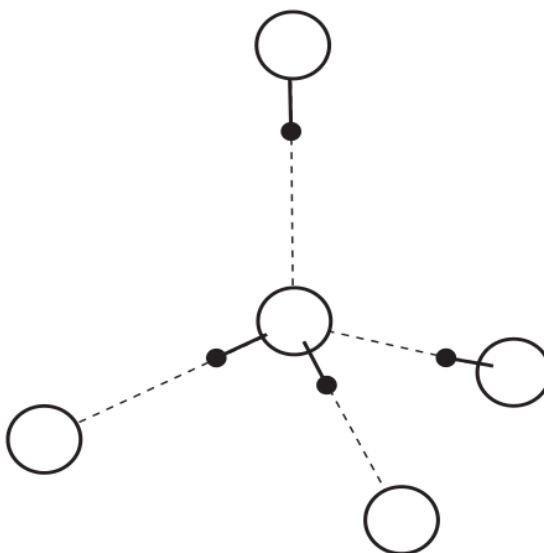


Figura 1.4: Figura exemplificando a estrutura do gelo da água, onde os círculos brancos são os átomos de oxigênio, os círculos negros menores os átomos de hidrogênio, a linha contínua representa a ligação direta entre os átomos de oxigênio e hidrogênio e a linha tracejada representa um interação covalente entre os átomos de oxigênio e os hidrogênios mais distantes. Nesta imagem fica claro que os átomos de hidrogênio diretamente ligados aos átomos de oxigênio permanecem mais próximos deste em comparação aos átomos de hidrogênio que estão ligados aos outros oxigênios vizinhos. Imagem removida das Ref. [47, 48].

Além disso, ainda em 1933, outro trabalho realizado por W. F. Giaque e M. F. Ashley [49] apontou para a existência de uma possível entropia residual no gelo da água quando a temperatura $T \rightarrow 0$. Estes dois trabalhos precedentes deram o caminho para Linus Pauling [50], em 1935, montar uma teoria que fosse capaz de descrever o comportamento molecular do gelo da água, assim como de outros cristais, e explicar a possível entropia residual a $T = 0K$ e também de calculá-la. Sabendo que para cada “ligação” do tipo $O-O$ entre os centros da rede tetraédrica, deveria existir um átomo de hidrogênio, que pode assumir duas possíveis posições, L. Pauling calculou o número total de configurações para este sistema, com a restrição de que sempre deveriam existir dois átomos de hidrogênio mais próximos e dois átomos de hidrogênio mais distantes de cada átomo de oxigênio. Um resumo deste cálculo segue a seguir:

- Imagine que existam N átomos de oxigênio no sistema. Desta forma, devem existir $2N$ átomos de hidrogênio.
- Como cada átomo de hidrogênio pode assumir 2 possíveis posições entre a linha que

conecta dois oxigênios consecutivos (ou os centros dos tetraedros), existem um total de: 2^{2N} possíveis configurações de distribuímos os átomos de hidrogênio ao longo da rede.

- Para cada oxigênio presente na rede, existem quatro hidrogênios ao seu redor. Isto nos fornece um total de 16 configurações possíveis para distribuímos estes 4 hidrogênios. Entretanto, como já dissemos anteriormente, as configurações favoráveis para o sistema devem possuir 2 átomos de hidrogênio próximos e 2 átomos de hidrogênio distantes. Isto nos restringe para somente 6 das 16 configurações possíveis. Desta forma, uma estimativa para o número total de configurações do sistema é:

$$\Omega_C = 2^{2N} \left(\frac{6}{16} \right)^N = \left(\frac{3}{2} \right)^N$$

- Desta maneira, a entropia configuracional para o gelo da água a baixas temperaturas será:

$$S_C = k_B \ln(\Omega_C) = Nk_B \ln \left(\frac{3}{2} \right) \simeq 0.81 \text{ Cal/deg.mol}$$

Em conclusão a esta série de trabalhos, em 1936, W. F. Giauque e J. W. Stout [51] determinaram experimentalmente esta entropia residual, obtendo 0.82 ± 0.05 Cal/deg.mol. Mesmo desprezando alguns outros fatores, é extremamente evidente a concordância entre o resultado de L. Pauling e o resultado experimental.

Mas qual a relação de toda a teoria e experimentos anteriores com os gelos de spin? Outra propriedade existente nos gelos de spin naturais e que não discutimos até o presente momento, é a presença de uma anisotropia que tende a deixar paralelo os momentos magnéticos com a linha que conecta os centros de 2 tetraedros consecutivos, como mostra a figura abaixo:

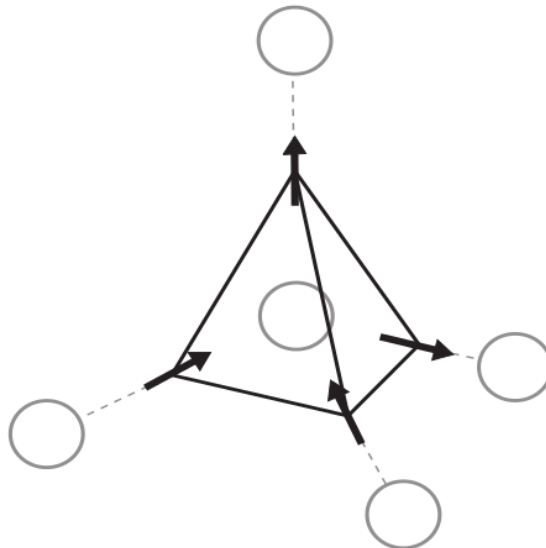


Figura 1.5: Imagem exemplificando o comportamento dos spins na rede piroclórica dos gelos de spin naturais. Aqui, os spins (ou momentos magnéticos), que se localizam nos vértices dos tetraedros, são forçados a se orientar paralelos às linhas que conectam o centro dos tetraedros. Imagem removida das Ref. [47, 48].

Coincidentemente, a configuração que minimiza a energia deste sistema é do tipo **two-in two-out**, com dois spins apontando de fora para dentro do tetraedro e dois spins apontando de dentro para fora do centro do tetraedro. É importante salientar para a frustração geométrica em ambos os casos. No gelo da água, a frustração encontra-se nas 6 diferentes possibilidades de distribuímos os átomos de hidrogênio, entre os átomos de oxigênio, estando dois hidrogênios mais próximos e dois mais distantes. No caso dos gelos de spin, devido a interação dipolar e a anisotropia da rede, os spins tendem a ficar paralelos entre si, porém, existem 6 possíveis e distintas configurações que minimizam a energia, todas elas apresentando dois spins entrando no tetraedro e dois spins saindo, como na Figura 1.5. É simples notar que, se calcularmos a entropia configuracional residual a $T = 0$ para este sistema, obteremos o mesmo resultado que L. Pauling encontrou para o gelo da água. Por isso, devido a estes dois sistemas apresentarem uma entropia residual em $T = 0$ e, coincidentemente apresentarem o mesmo valor, estes sistemas passaram a ser chamados **gelos** de spin em analogia ao gelo da água.

Entretanto, apesar de toda essa riqueza de comportamentos e propriedades apresentadas pelos gelos de spin naturais resumidas nesta seção, a que mais chama a atenção nestes sistemas é a verificação do primeiro caso de fracionalização em três dimensões espaciais [45]. Neste trabalho publicado pela Nature em 2008, mostrou-se que as primeiras excitações que surgem no sistema comportam-se como monopolos magnéticos, ou seja, uma fração dos dipolos magnéticos que compõem o sistema, caracterizando assim, a fracionalização. A Figura 1.6, retirada do trabalho de M. J. P. Gingras [52] publicado na revista Science em 2009 mostra este fenômeno. A Figura 1.6A exemplifica dois tetraedros adjacentes, com os spins em seus vértices obedecendo a regra do gelo (two-in two-out). Como esta é uma das configurações de menor energia do sistema, o estado fundamental, ou estado de menor energia, deve ser formado apenas por tetraedros obedecendo a esta regra. A Figura 1.6B mostra uma violação desta regra, através da inversão do spin localizado na junção dos dois tetraedros. Esta violação da regra do gelo leva a emergência de duas excitações que se comportam como cargas magnéticas de sinais opostos, um par monopolo-antimonopolo magnético. Por convenção, o monopolo representado pela esfera em azul, no tetraedro que possui 3 spins apontando para fora, é definido como tendo carga positiva ou como monopolo norte e, o monopolo representado pela esfera em vermelho, no tetraedro possuindo 3 spins apontando para dentro, é definido como tendo carga negativa ou como monopolo sul.

Note que, podemos separar cada vez mais os monopolos simplesmente invertendo mais dipolos do sistema, justamente o que a Figura 1.6C representa. Nesta imagem, uma sequência de 4 spins foi invertida, mantendo no estado fundamental os tetraedros intermediários da inversão⁹, restando somente nas extremidades um tetraedro com 3 spins saindo (posição do monopolo norte) e na outra um tetraedro com 3 spins entrando (posição do monopolo sul). Na figura, uma linha destacada em verde representa a “string” (ou corda) que conecta estes 2 monopolos. O caminho desta string nada mais é formado pelos spins invertidos no processo de separação dos monopolos. Curiosamente, esta string é não energética e os monopolos encontram-se livres neste material, de forma que podemos descrever sua interação através de um potencial coulombiano da forma $\mathcal{V}(\vec{r}_{ij}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}$, sendo \vec{r}_{ij} o vetor distancia entre as cargas i e j . Pouco a frente, ao discutir os gelos de spin artificiais, veremos que a string pode tornar-se energética, modificando o potencial de interação entre os monopolos, deixando este de ser somente coulombiano.

⁹Devido a alta degenerescência do estado fundamental, consequência da frustração geométrica do sistema, conseguimos pegar um tetraedro no estado fundamental, inverter 2 spins neste e ainda mantê-lo no estado fundamental

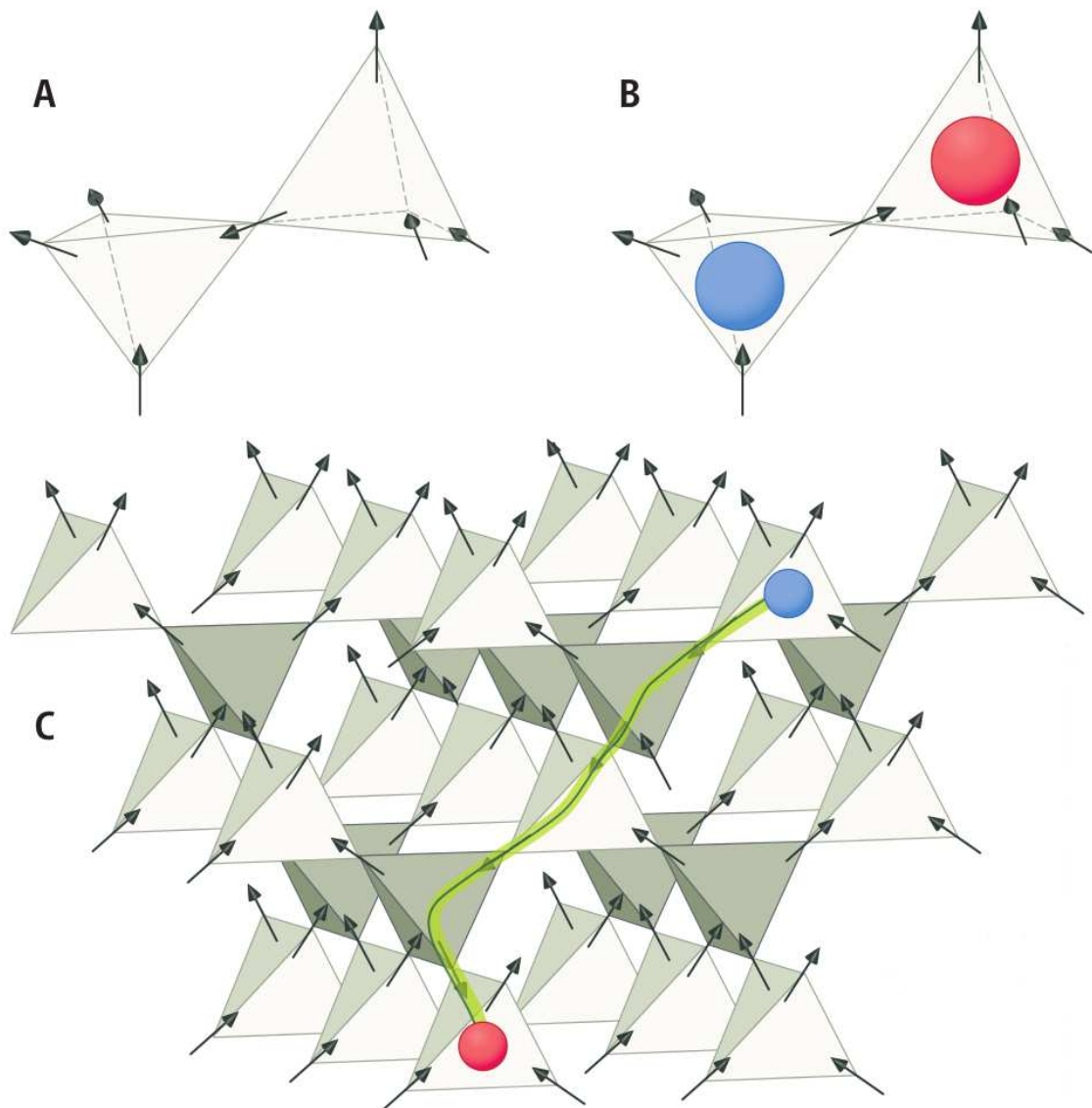


Figura 1.6: **(A)** Representação de dois tetraedros adjacentes em uma rede piroclórica de gelos de spin no estado fundamental. **(B)** Representação do primeiro estado excitado do sistema, após a inversão do spin que conecta os tetraedros, com o surgimento de duas excitações do tipo monopolo magnético. **(C)** Separação dos monopolos magnéticos através da inversão de sucessivos spins, mantendo-se o estado fundamental nos tetraedros intermediários, e a formação da string que conecta os monopolos, representada em verde, que acompanha o caminho onde os spins foram invertidos. Imagem removida da Ref. [52].

Após todas estas teorias e previsões, uma série de experimentos publicados no ano de 2009 [52–55] foram capazes de detectar e medir estas excitações do tipo monopolo, incluindo medidas até da corrente de monopolos. Destes trabalhos, dou um destaque especial, e pessoal, ao trabalho realizado por S. T. Bramwell Et al. [53]. Os autores utilizaram uma modificação da teoria de dissociação eletrolítica de Onsager para realizar a medida das cargas e das possíveis correntes de monopolos, obtendo total acordo com os resultados do trabalho de C. Castelnovo [45]. Na próxima subseção outros trabalhos medindo a carga e corrente de monopolos serão visitados, porém sob a luz dos gelos de spin artificiais.

1.3.2 Gelos de Spin Artificiais

Como o próprio nome indica, gelos de spin artificiais são sistemas criados em laboratório com o intuito de imitar o comportamento de seus análogos naturais. A construção destes sistemas em laboratório pode nos fornecer inúmeras vantagens, como por exemplo, controlar o espaçamento, a magnitude e a geometria entre os momentos de dipolo magnético do sistema, diferente dos gelos de spin naturais, onde a estrutura atômica cristalina da rede possui somente alguns poucos angströms, os momentos de dipolo são devido somente aos átomos magnéticos terras-raras presente na estrutura (não ultrapassando poucas dezenas de magnetons de Bohr) e a geometria a que temos maior acesso trata-se da rede pirocloro que possui uma geometria tetraédrica. Entretanto, como já vimos em discussões anteriores, a frustração geométrica tem papel fundamental no possível surgimento de comportamentos exóticos dos sistemas em estudo, logo, se possuímos controle sobre a sua geometria, podemos construir sistemas onde a frustração geométrica e seus efeitos tornem-se cada vez mais evidentes.

Neste sentido, vários trabalhos propuseram e estudaram diversas geometrias para os gelos de spin artificiais. Uma das primeiras realizações experimentais destes sistemas, deu-se através da construção litográfica de uma rede quadrada e bidimensional de nanoilhas magnéticas de domínio-único, compostas de Permalloy, construída por R. F. Wang, *Et al.* [56], que segue na figura abaixo:

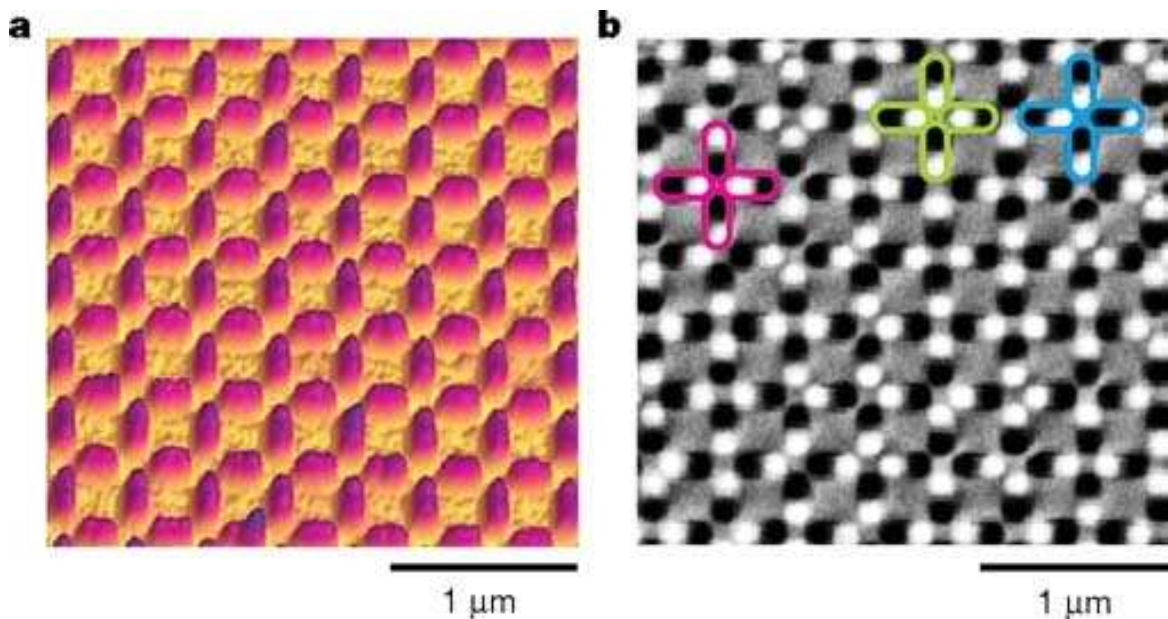


Figura 1.7: Rede quadrada de gelo de spin artificial construída utilizando-se técnicas litográficas. A figura (a) foi gerada utilizando Microscopia de Força Atômica (AFM) e a figura (b) Microscopia de Força Magnética (MFM). Na figura (b) podemos observar os polos norte e sul das nanoilhas (um dos polos fica negro e o outro branco). Figura removida da Ref. [56]

A escolha do Permalloy, uma liga de Ferro e Níquel na proporção aproximada de $20\%Fe - 80\%Ni$, na construção das nanoilhas deu-se pois este material possui uma baixa anisotropia e uma alta permeabilidade magnética, desta forma, ao se construir as ilhas de maneira alongada, como a figura anterior mostra, espera-se que esta torne-se um monodomínio magnético, orientado somente ao longo de sua direção de maior comprimento. Desta maneira, podemos aproximar estas nanoilhas por spins do tipo Ising (com somente estados ‘*up*’ e ‘*down*’), tornando mais simples o estudo destes modelos.

Anteriormente, na subseção anterior, vimos que devido a estrutura cristalina com espaçamento na ordem de Angströms e momentos magnéticos de dezenas de magnetons de Bohr, necessitávamos tanto da interação de troca quanto da interação dipolar caso quiséssemos uma descrição mais completa e detalhada dos gelos de spin naturais. Mas e no caso dos gelos de spin artificiais, como mostrado anteriormente, faz-se necessário estas duas interações para descrevermos o sistema?

Se olharmos para a figura anterior, podemos ver claramente que as nanoilhas possuem algumas centenas de nanômetros de comprimento e que suas extremidades são separadas por algumas dezenas de nanômetros e, como discutido anteriormente, o domínio da interação de troca encontra-se em distâncias de poucos Angströms, de forma que podemos excluir as interações de troca para este modelo, restando somente, a interação dipolar. Desta forma, o hamiltoniano para a interação entre os spins (ou momentos de dipolo magnético) dos gelos de spin artificiais fica da forma:

$$\mathcal{H}_{GSA} = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi a^3} \sum_{\substack{i,j \\ j>i}} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{S}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \right] \quad (1.8)$$

Além disso, é importante analisarmos a magnitude dos novos momentos de dipolo magnético gerados pelas nanoilhas e qual seria a influência de fatores térmicos sobre esses sistemas. Se buscarmos na própria referência [56], veremos que o tamanho aproximado das nanoilhas é $(80\text{nm} \times 200\text{nm} \times 20\text{nm})$ e, assumindo que para cada unidade de volume, aproximadamente igual a $(2\text{Å} \times 2\text{Å} \times 2\text{Å})$, temos 1 magneton de Bohr, isto nos leva a um momento de dipolo magnético para cada nanoilha aproximadamente igual a $\mu \simeq 10^7 \mu_B$, ou seja, cerca de 6 ordens de grandeza superior aos momentos presentes nos gelos de spin naturais. Com esta estimativa nos momentos magnéticos, podemos calcular também o regime de temperaturas sob as quais os gelos de spin artificiais sofrem influência da energia térmica do sistema, que pode levar à inversão dos monodomínios magnéticos das nanoilhas ou até mesmo a completa desordem nos monodomínios, anulando assim, sua magnetização. Tal qual fizemos anteriormente, vamos estimar a energia (associada a constante de interação) e depois comparar o termo de energia de Boltzmann ($k_B T$). Teremos:

$$E_{dip. \text{ aprox. } GSA} = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi a^3} \simeq 8.598 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$T_{GSA \text{ aprox. }} = \frac{E_{dip. \text{ aprox. } GSA}}{k_B} \simeq 10^4 \text{ K}$$

onde para μ usamos o valor estimado anteriormente e para a utilizamos a separação típica nestes modelos, que é da ordem de algumas centenas de nanômetros (de 100 a 200 nm), como podemos observar na Figura 1.7. Com esta estimativa, podemos afirmar que estes modelos de gelos de spin artificiais são inertes a flutuações térmicas uma vez que, para começarmos a observar os efeitos da energia térmica, precisaríamos de temperaturas da ordem de $10^4 K$, superior por exemplo, a temperatura na superfície solar. Esta propriedade nos habilita a estudar estes sistemas a temperatura ambiente, reduzindo por este lado, a complexidade experimental. Com o intuito de observarmos os efeitos térmicos no sistema, podemos introduzir campos externos que variam temporalmente e/ou espacialmente de forma a reproduzir os efeitos térmicos. Seguindo esta linha, existem dois interessantes trabalhos, um de 2006 [57] e outro de 2011 [58], onde os autores estudam a dinâmica e a termodinâmica dos gelos de spin artificiais através da aplicação de campos magnéticos.

Como também vimos na Figura 1.7, a rede quadrada possui 4 spins por vértice de interação, igualmente aos gelos de spin naturais, que também possuem 4 spins para cada vértice. Isto nos fornece um total de $2^4 = 16$ configurações possíveis para cada

vértice, entretanto, diferente das 6 configurações que minimizam a energia para os gelos de spin naturais, aqui na rede quadrada possuímos somente 2 configurações que minimizam a energia. Abaixo, segue uma imagem exemplificando todas as possíveis configurações dos spins para cada vértice de interação organizados em ordem crescente de energia (da esquerda para a direita):

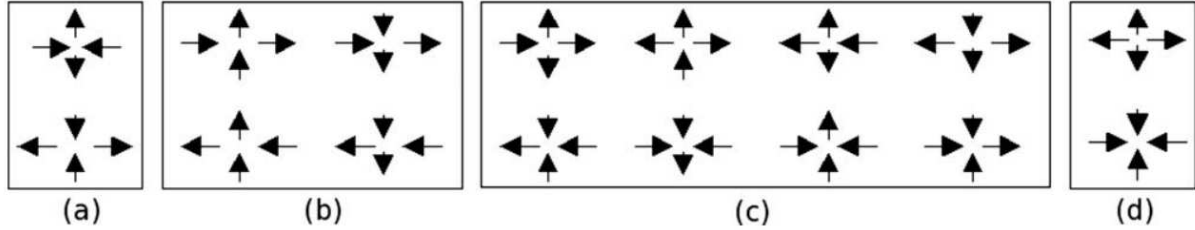


Figura 1.8: Todas as (16) possíveis configurações dos spins para cada vértice em uma rede quadrada. As configurações de (a) a (d) presentes nos quadrados, representam as configurações de menor energia (a) até as configurações de maior energia (d), sendo (b) a segunda menor energia e (c) a segunda maior energia. Note que os 6 estados de (a) e (b) respeitam a regra *two-in two-out* observada nos gelos de spin naturais, entretanto as 4 configurações de (b) possuem uma magnetização líquida enquanto (a) não possui. Figura removida da Ref. [59]

Podemos ver na figura anterior, que o estado fundamental deste sistema também é degenerado, possuindo 2 estados que compartilham a menor energia do sistema e, além disso, este estado é degenerado pois não conseguimos satisfazer e minimizar todas as interações dipolares para esta geometria quadrada, tratando-se portanto, de mais um caso de **frustração geométrica**.¹⁰

Além de terem mostrado a existência de um estado fundamental degenerado, em decorrência de uma frustração geométrica, L. Mól *Et al.* [59], este foi o primeiro trabalho teórico a mostrar, com o auxílio de simulações computacionais, a existência de excitações que se comportam como monopolos magnéticos em gelos de spin artificiais com geometria quadrada. Entretanto, diferente dos gelos de spin naturais na rede pirocloro, estes monopolos não encontram-se livres e são conectados por uma string energética. No **Capítulo 3**, referente aos resultados, trago graficamente o comportamento do custo energético para se criar estas excitações¹¹, juntamente com maiores explicações. Aqui, comentarei somente o comportamento deste potencial de criação e de interação das excitações. A expressão para este potencial é dada logo abaixo:

$$\mathcal{V}(\mathcal{R}) = \frac{Q}{\mathcal{R}} + B\mathcal{X}(\mathcal{R}) + \mathcal{V}_0 \quad (1.9)$$

onde \mathcal{R} é a separação linear entre as excitações, $\mathcal{X}(\mathcal{R})$ é o comprimento da string (ou corda) que conecta as excitações e \mathcal{V}_0 esta associada com a energia necessária para criarmos as excitações.

¹⁰Poderíamos fazer um cálculo da entropia de ponto-zero para este sistema, de maneira análoga ao cálculo realizado por Pauli [50]. Entretanto, existem mais restrições sobre o estado fundamental neste problema e, para qualquer tamanho de rede, possuímos somente 2 estados que minimizam a energia para a rede quadrada de gelos de spin. Desta forma, a entropia residual TOTAL do sistema quando $T \rightarrow 0$ será igual a $S_{Cq} = k_B \ln(2)$, independentemente do tamanho do sistema e, conseqüentemente, também independentemente do número de spins.

¹¹Este gráfico é apresentado na Figura

Esta claro que o primeiro termo desta expressão é do tipo Coulombiano, de forma que podemos afirmar que estas excitações apresentam um comportamento do tipo monopolar. No segundo termo, a função $\mathcal{X}(\mathcal{R})$ nos fornece o comprimento da string que conecta as excitações. Em casos simples, $\mathcal{X}(\mathcal{R}) \propto \mathcal{R}$, o que torna a string mais energética quanto mais distantes as excitações se apresentarem, impedindo assim, a separação destas excitações a grandes distâncias. Desta forma, devido a presença de excitações que apresentam um comportamento do tipo monopolar e a existência de uma string que impede a separação destas excitações, associa-se a estas excitações o caráter de **monopolos magnéticos do tipo Nambu**. Outras características também favoreceram esta associação com os monopolos de Nambu, como por exemplo, o fato da string em ambos os casos serem orientadas além da energia da string depender diretamente do seu comprimento. Estas características fundamentais foram discutidas no primeiro parágrafo da *pag. 2*, tratando a respeito dos monopolos de Nambu. Abaixo, segue uma imagem do comportamento das linhas de campo e da intensidade do campo magnético para estas excitações:

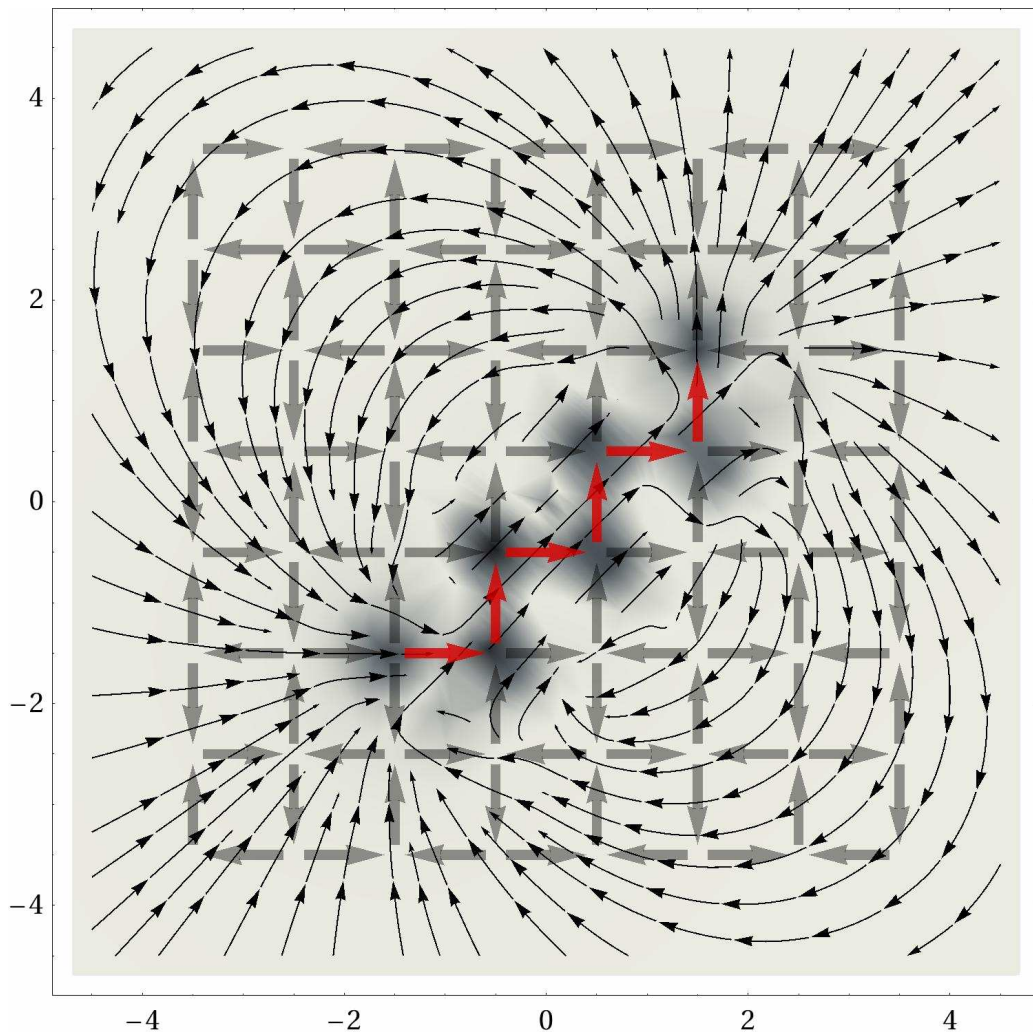


Figura 1.9: Comportamento das linhas de campo e da intensidade do campo magnético após a introdução de excitações sobre o estado fundamental do sistema. Estas excitações foram introduzidas através da inversão (ou “flip”) dos spins, em relação a sua configuração do estado fundamental. Note que as linhas de campo apresentam um comportamento monopolar, similar ao da interação de duas cargas de sinais opostos e que, ao longo do caminho onde os spins foram invertidos, existe um comportamento linear de interação. Figura presente em Ref. [60]

A figura anterior¹² é gerada através de três passos:

- 1º Calculamos o campo magnético do sistema no estado fundamental \vec{B}_0 e,
- 2º Calculamos o campo magnético do sistema após a indução das excitações \vec{B}_{sf} e, por fim,
- 3º Calculamos o campo magnético devido somente as excitações agora presentes no sistema, através da subtração, $\vec{B}_{exc} = \vec{B}_{sf} - \vec{B}_0$.

Conhecendo vetorialmente o campo, somos capazes de determinar as direções, os sentidos e as trajetórias das linhas de campo magnético, além é claro, de sua intensidade. Ao fazer isso, fica claro na Figura 1.9 que, distante das posições onde foram induzidas as excitações (indicadas pelos spins em vermelho), o campo tem um comportamento similar ao de duas cargas (monopolos) de sinais opostos, localizadas nas extremidades dos spins invertidos, interagindo entre si. Além disso, próximo das excitações, o comportamento do campo é aproximadamente linear, indicando uma magnetização líquida que conecta estas duas cargas, presentes nas extremidades das excitações. Isto nos ajuda a entender a estrutura da expressão para a energia das excitações, dada pela Eq. 1.9. No capítulo 3 retomaremos esta discussão de maneira mais profunda.

Até aqui, dei um grande enfoque nos gelos de spin artificiais na rede quadrada devido a suas facilidades de estudo e trabalho, e vimos uma riqueza de propriedades e comportamentos neste sistema, que incluem a observação do fenômeno de frustração geométrica, juntamente com a emergência de monopolos magnéticos devido ao fenômeno de fracionalização dos dipolos que compõem o sistema. Entretanto, existem outros estudos em diferentes geometrias para os gelos de spin, alguns dos exemplos são os estudos realizados na rede triangular [61] mostrando transições de fase ainda na classe de universalidade de Ising, tal qual na rede quadrada, e mostrando também, a existência de excitações do tipo monopolo nestes sistemas. Outra geometria estudada foi a rede honeycomb [62] e, neste trabalho, os autores utilizaram técnicas experimentais para a construção da rede (utilizando Cobalto) e para a medida das excitações do tipo monopolo, além do fluxo destas excitações, via microscopia de força magnética, tudo isto aliado a simulações computacionais para uma maior compreensão do sistema. Outras geometrias menos convencionais também foram estudadas como a rede Brickwork [63] (ou em uma tradução livre, “parede de tijolos”) e uma propriedade interessante desta rede Brickwork é a sua capacidade de combinar a anisotropia da rede quadrada com a topologia de vértices de uma rede hexagonal, ou seja, essa rede apresenta uma estrutura quadrada ou retangular, porém com a presença de 3 spins por vértice, além dos estudos das redes Shakti, Pinwheel, Staggered Brickwork, Santa Fe, Tetris e Staggered Shakti [64].

É importante ressaltar também, a observação da mobilidade destas cargas magnéticas nos sistemas de gelos de spin artificiais. Em outro trabalho [65], também realizado pelo grupo da Universidade Federal de Viçosa, os autores estudaram uma rede quadrada unidirecional, onde monopolos surgiam como excitações sobre seu estado fundamental e sua separação e mobilidade (magnetividade) era realizada através da aplicação de campos magnéticos.

¹²Esta foi uma das imagens geradas ainda em meus estudos na graduação, sob a orientação de L. Mól, e foi publicada e escolhida para ficar em exibição permanente na seção Kaleidoscope da revista *Physical Review B*. O link para o artigo e para a seção Kaleidoscope encontram-se na respectiva referência [60]

Nesta dissertação, estudarei sistemas de gelos de spin não convencionais, com geometrias exóticas, como as redes Snub e Tetrakis que serão apresentadas mais tarde, além de modelos não-planares como a rede cúbica e redes baseadas em estruturas fulerenoidais. Este estudo incluirá análises termodinâmicas destes sistemas, com o intuito de observarmos possíveis transições de fase nestes sistemas além de também caracterizarmos estas transições, caso existam. A outra parte do estudo inclui a verificação e análise do comportamento das excitações que surgem sobre o estado fundamental destes sistemas, além de investigarmos se este comportamento ainda é do tipo monopolar.

Para realizarmos todos estes estudos foram utilizadas, em quase todo o trabalho, simulações computacionais. O método computacional mais utilizado durante toda a execução do trabalho foi o Método de Monte Carlo via Algoritmo de Metropolis. Entretanto, em alguns casos utilizei o Método de Wang-Landau. Ambos os métodos estão detalhados no próximo capítulo, incluindo seus algoritmos.

No capítulo 3, apresentarei os resultados para cada modelo separadamente já exibindo uma análise da termodinâmica e da fenomenologia destes sistemas. No capítulo 4 tecerei as conclusões sobre todo o trabalho e minhas perspectivas sobre este.

Capítulo 2

Métodos

Podemos afirmar que o estudo de sistemas magnéticos é historicamente rico. No início do *sec. XX*, inumeros pesquisadores tentavam buscar a resposta para uma “simples” pergunta: “*Como pode um sistema qualquer, sem mudar suas interações, ser capaz de sofrer uma transição de fase?*”. O exemplo mais clássico para esta pergunta é o gelo da água. Se mantivermos a água sob condições ambientes de pressão, e elevarmos sua temperatura, próximo a 100°C , a água sofrerá uma transição de fase descontínua (ou também chamada de transição de primeira ordem) do estado líquido para o estado gasoso. Entretanto, sabemos que em nenhum momento as interações entre as moléculas de água se alteraram, sendo esta interação de origem elétrica. À medida que aquecemos a água aumentando sua temperatura, seria natural esperar que o espaçamento livre médio entre as moléculas aumentasse gradativa e continuamente até que a água líquida chegasse em um estado gasoso, sem passar por nenhuma transição de fase propriamente dita.

Inúmeros cientistas e pesquisadores tentaram responder a essa pergunta partindo para aquela que talvez fosse a abordagem mais promissora e correta, o cálculo da função de partição do sistema. Entretanto, muitos esbarraram no problema matemático de se calcular a função de partição para sistemas interagentes. Um dos primeiros modelos interagentes a ser resolvido foi o Modelo de Ising em $1D$, assim nomeado devido a Ernst Ising, que o resolveu em 1924 durante seu doutorado [66]. Ele observou que este sistema não possui transições de fase e, através de um argumento errôneo, concluiu que este sistema não possuía transições de fase em qualquer dimensão. Alguns anos mais tarde, Lev Davidovich Landau veio a propor sua teoria fenomenológica para explicar o comportamento de transições de fase, através da construção da energia livre de Helmholtz do sistema de forma a esta respeitar as simetrias presentes no sistema. Curiosamente, esta teoria era capaz de explicar qualitativamente o comportamento das transições de fase, porém, errava em sua grande maioria o comportamento quantitativo do sistema, o que inclui seus expoentes críticos e temperaturas críticas de transição. Estes erros davam-se pois a Energia Livre de Helmholtz deste sistema era perfeitamente analítica, não possuindo qualquer singularidade.

Alguns anos mais tarde, o modelo de Ising voltaria a entrar em cena, porém em sua versão bidimensional. Em 1944, Lars Onsager resolveu exatamente¹ o modelo de Ising em $2D$ [67], para uma rede quadrada com constantes de acoplamento J e J' diferentes nas direções dos eixos OX e OY , mostrando que este modelo apresenta uma transição de fase contínua (também chamada de transição de fase de segunda ordem). Com isto, mostrou-se

¹Mesmo sendo de tamanha genialidade e contribuindo em diversas áreas da física, a seguinte afirmação é atribuída a Lev Davidovich Landau:

“*Sempre que me propunha a resolver um problema, eu sempre tive pelo menos uma ideia de como começar a resolvê-lo, exceto o Modelo de Ising em duas dimensões.*”

que não era necessário a mudança das interações do sistema para a ocorrência de transições de fase. Quando o sistema é interagente, naturalmente surgem singularidades na função de partição do sistema que se refletem nas funções respostas do modelo em estudo. No caso do modelo de Ising, a função resposta, que é dada pela suscetibilidade magnética, diverge em cima da temperatura crítica de transição e, próximo a esta temperatura crítica, seu comportamento segue uma lei de potência. No caso da água, a densidade sofre uma descontinuidade em cima da temperatura crítica.

Contudo, até hoje, existem pouquíssimos modelos interagentes analiticamente solúveis, sendo que o próprio modelo de Ising em 3 dimensões não possui uma solução analítica². Na tentativa de resolver ou de simplesmente obter os comportamentos destes sistemas, inúmeras ferramentas e teorias foram sendo criadas ao longo dos anos seguintes. Talvez a mais poderosa destas ferramentas seja a teoria de grupos de renormalização. Em resumo, a teoria de grupos de renormalização utiliza o fato bem conhecido de que, sob certas condições, alguns sistemas físicos tornam-se invariantes de escala. Explorando esta invariância de escala do sistema, somos capazes de obter informações cruciais a respeito das transições de fase presentes no modelo, incluindo cálculos precisos, ou até exatos, dos expoentes críticos de alguns sistemas.

Seguindo esta linha, um de meus projetos para este trabalho tratava da realização de cálculos analíticos sobre os sistemas de gelos de spin com interações dipolares. Ciente do enorme desafio que seria o estudo analítico deste sistema que possui interações de longo alcance, tentei simplificá-lo o máximo possível. Ainda mantendo as interações dipolares, tentei calcular a função de partição para a rede quadrada unidirecional de spins, a mesma presente na referência [65]. Meu principal objetivo era ser capaz de construir uma energia livre de Helmholtz onde pudesse obter uma mínima aproximação para seu comportamento, ou talvez, ser capaz de aplicar algum método bem estabelecido da teoria de grupos de renormalização.

Contudo, em meio aos cálculos de todas as abordagens que tentei do problema, esbarrei em um grave problema matemático ainda em aberto, denominado informalmente de “*problema dos inteiros quadráticos*”, impossibilitando que realizasse uma análise satisfatória da energia livre do sistema. Este problema pode ser resumido da seguinte forma: Sejam x e $y \in \mathbb{Z}$. Desejamos conhecer o conjunto Imagem de uma variável z , ou seja, o conjunto de valores que z pode assumir, sendo z determinado pela igualdade $z = x^2 + y^2$. Além disso, desejamos conhecer a degenerescência dos valores de z , ou seja, para cada possível valor que z em seu conjunto imagem, desejamos saber de quantas maneiras distintas podemos encontrar este valor assumindo os pares ordenados (x, y) . Esta degenerescência denominamos de $\Omega[z]$. Ambos os problemas, a determinação do conjunto Imagem de z e encontrar a degenerescência para cada valor de z no conjunto imagem, ainda são desafiantes para a comunidade de matemática discreta, inclusive devido ao fato deste problema ser a generalização de problemas em aberto mais simples, como por exemplo, o problema dos ternos pitagóricos. Por hora, devido as complicações matemáticas, deixei este estudo analítico “parado”. Entretanto, nos últimos meses consegui a colaboração de dois pesquisadores do IMPA (Instituto de Matemática Pura e Aplicada) com o intuito de obter avanço nesta análise.

Sendo assim, a essência deste trabalho será totalmente baseada em simulações computacionais. Como já vimos anteriormente, devido a limitações matemáticas, em geral somos incapazes de resolver analiticamente sistemas interagentes. As simulações compu-

²Devido ao fato da dimensão crítica superior para o modelo de Ising ser igual a 4, para dimensões igual ou superior a 4, seu comportamento é conhecido e descrito por teorias de campo médio. Porém, não entrarei em detalhes nesses resultados que fogem ao objetivo desta dissertação. Caso se interesse por mais informações, recomendo a referência [7]

tacionais nos auxiliam nestes problemas pois conseguimos, em diversas ocasiões, estudar sistemas interagentes com um número suficientemente grande de partículas (que podem ser por exemplo, spins), de forma a podermos extrapolar os resultados para o limite termodinâmico com o intuito de estabelecer e compreender o comportamento destes sistemas. Porém, também existem limitações quando se trata de simulações computacionais, sendo talvez, a principal destas limitações, o espaço de alocação de memória. Discutirei as limitações em simulações computacionais de maneira mais aprofundada na última seção desta capítulo.

Nas próximas duas seções discutirei os dois métodos computacionais utilizados durante todo o trabalho para a obtenção dos resultados; O Algoritmo de Metropolis e o método de Wang-Landau. Em meu caso, a principal e fundamental bibliografia para o estudo de simulações computacionais e suas aplicações em física tratou-se do livro “*A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*”, escrito por David P. Landau e Kurt Binder [68], o qual recomendo a todos devido a sua excepcional qualidade e extrema competência na discussão e aplicação de métodos computacionais em diversos modelos e sistemas em física. Durante a explicação dos métodos, fornecerei mais referências sobre os temas abordados.

2.1 Algoritmo de Metropolis

O Algoritmo de Metropolis é um exemplo particular de uma classe de métodos numéricos chamados Métodos de Monte Carlo. No caso do Algoritmo de Metropolis, geramos um lista temporalmente ordenada de estados em equilíbrio onde cada novo estado desta lista depende exclusivamente de seu estado anterior, e todos estes estados são gerados seguindo uma dada probabilidade de transição. Com esta lista, somos capazes de determinar a média de algumas grandezas físicas do sistema. Entretanto, esta lista de amostras dos estados do sistema é gerada através da criação de **cadeias de Markov**, tomando-se o cuidado de respeitarmos a chamada **condição de ergodicidade** para o sistema. Para um maior entendimento desta teoria, é necessária a introdução de alguns conceitos que seguem logo abaixo.

Seja $P(n, t)$ a probabilidade do sistema ser encontrado em um estado n em um dado tempo t e $W(n \rightarrow m)$ a taxa de transição com a qual o sistema sai do estado n e vai para o estado m . O comportamento temporal desta probabilidade será descrito pela equação mestra que é dada por:

$$\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = - \sum_m \left[P(n, t)W(n \rightarrow m) - P(m, t)W(m \rightarrow n) \right] \quad (2.1)$$

De uma maneira geral, podemos entender a equação mestra como sendo a representação de uma “equação de continuidade” expressando a conservação de probabilidade do sistema (é natural e esperado que a probabilidade do sistema se conserve ao longo de todos os processos e para todos os tempos, $\sum_n P(n, t) = 1$). Contudo, podemos afirmar que a evolução temporal de alguns sistemas possui uma “*memória intrínseca*”. Em resumo, por memória intrínseca, quero dizer que a probabilidade de encontrarmos o sistema em um dado estado n em um tempo t_n qualquer, depende de quais estados este sistema visitou anteriormente, ou seja, esta probabilidade agora tornou-se condicional. Exemplificando, assumo que para chegar ao estado (n, t_n) , o sistema tenha passado pelos seguintes estados intermediários $((m_{n-1}, t_{n-1}), (m_{n-2}, t_{n-2}), (m_{n-3}, t_{n-3}), \dots, (m_1, t_1))$. A probabilidade condicional \mathcal{P} de verificarmos este processo será igual a:

$$\mathcal{P}[(n, t) | (m_{n-1}, t_{n-1}), (m_{n-2}, t_{n-2}), (m_{n-3}, t_{n-3}), \dots, (m_1, t_1)] \quad (2.2)$$

Porém, se a probabilidade condicional de encontrarmos o sistema no estado (n, t_n) depender única e exclusivamente de seu estado anterior, ou seja, (m_{n-1}, t_{n-1}) , chamamos este processo de um **processo de Markov** e, além disso, a lista de estados gerados por sucessivas aplicações deste processo chamamos de uma **cadeia de Markov**. Note que, em um processo de Markov, a probabilidade condicional é a taxa de transição de sairmos de um estado m e chegarmos em um estado n , isto é:

$$W(m \rightarrow n) = \mathcal{P}[(n, t_n) | (m, t_{n-1})] \quad (2.3)$$

Retornando a equação mestra (Eq. 2.1), se o sistema estiver em equilíbrio, teremos $\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} \equiv 0$. Desta forma, ambos os termos do lado direito da Eq. 2.1 deverão ser iguais e ficaremos com:

$$P(n, t)W(n \rightarrow m) = P(m, t)W(m \rightarrow n) \quad (2.4)$$

esta igualdade é conhecida como *condição de balanço detalhado* e qualquer taxa de transição que satisfaça esta condição é aceitável. Desta forma, evoluindo o sistema de maneira estocástica e seguindo uma dada taxa de transição entre estados, além é claro de suas probabilidades, esperamos ser capazes de visitar todos os demais estados do sistema, independente do estado inicial. A esta capacidade de acessarmos todas as possíveis configurações do sistema, damos o nome de **condição de ergodicidade**. Apesar de parecer simples, a condição de ergodicidade é extremamente fundamental, uma vez que, para sistemas não-ergódicos, estaríamos favorecendo um ou mais estados em nossa lista de estados, o que levará inevitavelmente, a resultados e médias incorretas. Mais tarde retornarei a discutir sobre esta condição.

Agora, sabendo de todas estas informações, nos resta aplica-las ao cálculo das médias de algumas grandezas físicas (que em nosso caso, resumirá ao cálculo de grandezas termodinâmicas como energia, calor específico, etc.). Para um sistema em equilíbrio descrito em um ensemble canônico, a probabilidade de observamos o estado n será dada por:

$$P(n, t) = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\mathcal{Z}} \quad (2.5)$$

onde \mathcal{Z} é a função de partição do sistema, a qual, em grande maioria dos sistemas, não temos acesso. Entretanto, como estamos gerando estados que seguem uma cadeia de Markov, conseguimos contornar facilmente o problema de não conhecermos a função de partição do sistema trabalhando com probabilidades relativas. Desta maneira, a função de partição no denominador se cancela e trabalharemos somente com a diferença de energia entre os estados. Ou seja, se gerarmos o estado (n, t_n) , a partir do estado (m, t_{n-1}) , a probabilidade relativa dependerá somente de

$$\Delta E = E_n - E_m$$

além é claro, da temperatura T associada ao ensemble, e como já dissemos, qualquer taxa W que satisfaça a condição de balanço detalhado sera aceitável.

Apesar de pequenas divergências históricas, a primeira escolha para esta taxa de transição é datada de 1953 e é atualmente atribuída a N. Metropolis, *Et al.* [69] e é dada por:

$$W(m \rightarrow n) = \begin{cases} \tau_0^{-1} e^{-\Delta E/k_B T} & \text{se } \Delta E > 0 \\ \tau_0^{-1} & \text{se } \Delta E < 0 \end{cases} \quad (2.6)$$

onde τ_0 nos fornece as unidades de tempo necessárias e está relacionado com o tempo necessário para se realizar um passo dentro da cadeia de Markov.³

³Geralmente tomamos $\tau_0 = 1$, uma vez que estamos realizando trabalhos computacionais que independem da escolha de τ_0

Com todas essas informações, somos capazes de construir o Algoritmo de Metropolis, que implementaremos computacionalmente. A estrutura do algoritmo segue abaixo:

• Algoritmo de Metropolis:

- (1) Escolha um estado inicial i e calcule a sua energia E_i .
- (2) Escolha aleatoriamente um spin j do sistema.
- (3) Flipe o spin j e calcule a diferença de energia $\Delta E = E_j - E_i$.
- (4) Se $\Delta E < 0$, aceite a nova configuração e retorne ao passo (2).
- (5) Caso contrário, calcule $p = \exp(-\beta\Delta E)$, onde $\beta = 1/k_B T$.
- (6) Sorteie um número aleatório (r) uniformemente distribuído entre 0 e 1.
- (7) Se $r < p$, aceite o novo estado e retorne ao passo (2).
- (8) Caso contrário, rejeite o novo estado e retorne ao passo (2).

Realizando sucessivamente este procedimento, poderemos guardar as propriedades (como energia, magnetização, ...) de cada estado em uma lista que posteriormente utilizaremos no cálculo das médias termodinâmicas do sistema. O principal cuidado a ser tomado (e também o principal desafio) ao implementarmos o procedimento acima descrito, é a geração de números aleatórios que sejam uniformemente distribuídos e descorrelacionados entre si, para que possamos evitar as correlações e o favorecimento de um dado conjunto de estados ao longo da execução do Algoritmo, pois isto novamente nos levaria a erros nos cálculos das médias. Atualmente, não temos acesso a nenhum gerador de números aleatórios que seja totalmente descorrelacionado, nos resta então, selecionar o gerador com o maior período para geração destes números e que forneça a menor correlação possível entre os números. Devemos definir também o chamado Tempo de Monte Carlo da Simulação. Esta medida é baseada no chamado passo de Monte Carlo, que em nosso caso consiste em tentar flipar todos os N spins do sistema pelo menos uma vez. A cada passo de Monte Carlo concluído, acrescentamos uma unidade ao nosso tempo de Monte Carlo da Simulação.

O método desenvolvido por Metropolis é, até hoje, amplamente utilizado, principalmente em estudos relacionados à mecânica estatística. Porém, em última instância, existe 1 problema fundamental com a dinâmica do algoritmo de metropolis, diretamente relacionado com a condição de ergodicidade. Este problema ocorre exclusivamente quando estamos a estudar um determinado sistema a temperaturas extremamente altas. Nestas condições, a taxa $W(m \rightarrow n) \rightarrow 1$ e toda tentativa de se inverter um spin será aceita pelo algoritmo, mesmo para $\Delta E > 0$. Se seguirmos uma dinâmica usual, onde em cada passo tentamos inverter todos os spins, no primeiro passo, aceitaremos todas as inversões e, no segundo passo, novamente aceitaremos todas as inversões e o sistema retornaria ao seu estado inicial. Desta forma, o sistema oscilaria somente entre estes dois estados, violando claramente a condição de ergodicidade, onde devemos ser capazes de acessar todos os estados do sistema.

Existem diversas maneiras de se contornar este problema, uma delas é a utilização de outra taxa de transição W que satisfaça a condição de balanço detalhado e que não viole a condição de ergodicidade. Uma nova solução para esta taxa de transição, foi dada por R. J. Glauber em 1963 [70], e é dada por:

$$W(\sigma_n \rightarrow \sigma_m) = (2\tau_0)^{-1}[1 + \sigma_n \tanh(E_n/k_B T)]$$

onde $\sigma_n E_n$ é a energia do n -ésimo spin na configuração considerada. É fácil notar que, para esta nova taxa de transição, em altas temperaturas, a probabilidade de aceitação de uma nova configuração será igual a $1/2$, e portanto, recuperamos a ergodicidade do problema.

Vale ressaltar que, ambas as taxas escolhidas por Metropolis e por Glauber, são casos particulares de uma taxa de transição mais geral que podemos encontrar na página 7 do trabalho de H. Müller-Krumbhaar e K. Binder de 1973 [71].

Outra maneira de melhorarmos os resultados obtidos pelo algoritmo de Metropolis em nosso estudo, é a composição de outro método juntamente com o usual “*single-spin-flip*” descrito anteriormente. Um das opções mais utilizadas é a composição *single-spin-flip* \oplus *Worm*. *Worms* nada mais são do que cadeias fechadas e direcionadas de spin. A construção dos *worms* se dá da seguinte forma: Inicialmente, escolhemos um vértice qualquer da rede e vamos acrescentando novos vértices e spins a esta lista respeitando a condição de que todos os spins estejam apontando para fora ou para dentro de seus vértices. O sentido que escolhermos para os spins apontarem indicará quais serão os novos vértices da lista e conseqüentemente, quais serão os novos possíveis spins desta lista. Repetimos este processo até que esta lista retorne ao vértice inicial ou feche sobre si mesma. Feito isso, invertemos todos os spins presentes no “*worm*” e aplicamos as mesmas regras de seleção descrita no algoritmo anterior. Outra possível composição é dada por *single-spin-flip* \oplus *Cluster-spin-flip*. Aqui, construímos *Clusters* de spins, onde a probabilidade de se acrescentar um novo spin ao *cluster* depende da sua energia de interação com seus vizinhos. Depois de tentarmos adicionar todos os spins do sistema ao *cluster*, novamente invertemos todos os spins do *cluster* e aplicamos as regras de seleção do algoritmo (este último método é mais aplicado em sistemas sujeitos a interações de curto-alcance). Todas estas composições ajudam a acessarmos estados do sistema que seriam extremamente difíceis de serem atingidos utilizando somente a dinâmica *single-spin-flip*.

Por fim, nos resta discutir como se dá o cálculo de médias das grandezas de interesse. De uma maneira geral, se desejamos calcular o valor esperado de uma determinada grandeza \mathcal{A} que segue uma dada distribuição de probabilidades representada por P , o valor esperado de \mathcal{A} será dado por:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_i P_i}{\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} P_i} \quad (2.7)$$

onde \mathcal{N} é o número total de elementos a que temos acesso no sistema, para a grandeza \mathcal{A} . No caso do método de Metropolis, como já discutimos anteriormente, após atingido o equilíbrio, todos os estados visitados possuirão, aproximadamente, o mesmo peso estatístico. Desta forma, o valor esperado da equação anterior se reduz a uma simples média, ficando:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_i \quad (2.8)$$

ou seja, à medida que o algoritmo evolui, após atingido o equilíbrio, simplesmente guardamos todos os valores \mathcal{A}_i visitados pelo programa e, após a sua conclusão, realizamos uma simples media aritmética de seus valores. Note que, para cada temperatura, deveremos levar o sistema ao equilíbrio, o que gerará um novo conjunto de valores \mathcal{A}_i para o cálculo das médias. E, finalizando, o erro associado a estas médias é dado por:

$$\epsilon(\mathcal{A}) = \sqrt{\langle \mathcal{A}^2 \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle^2} \quad (2.9)$$

2.2 Algoritmo de Wang-Landau

Este Algoritmo é um método relativamente novo (2001) [72, 73] onde partimos para uma bordagem mais robusta e poderosa do nosso problema: O estudo da função de partição do sistema. Entretanto, antes de começar a explicar o método, façamos uma pequena revisão.

Na mecânica estatística, em um ensemble canônico, a função de partição de um sistema e o valor esperado de uma grandeza \mathcal{A} são dados por:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta E_i} \quad (2.10)$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\sum_{\{\sigma_i\}} \mathcal{A}_i e^{-\beta E_i}}{\mathcal{Z}} \quad (2.11)$$

onde $\{\sigma_i\}$ representa o conjunto de todas as configurações acessíveis ao sistema e $\beta = 1/k_B T$. Entretanto, podemos reescrever estas expressões em termos da densidade de estados $g(E)$ do sistema. De uma maneira mais simples, $g(E)$ é o número de estados que possui uma dada energia E . Fazendo esta reescrita, ficaremos com:

$$\mathcal{Z} = \sum_E g(E) e^{-\beta E} \quad (2.12)$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\sum_E \bar{\mathcal{A}}(E) g(E) e^{-\beta E}}{\mathcal{Z}} \quad (2.13)$$

sendo $\bar{\mathcal{A}}(E)$ a média microcanônica de \mathcal{A} dada por:

$$\bar{\mathcal{A}}(E) = \frac{\sum_{\{\sigma_i\}} \mathcal{A}_{\sigma_i} \delta(E - E_{\sigma_i})}{\sum_{\{\sigma_i\}} \delta(E - E_{\sigma_i})} = \frac{\sum_{\{\sigma_i\}} \mathcal{A}_{\sigma_i} \delta(E - E_{\sigma_i})}{g(E)} \quad (2.14)$$

Logo, se possuímos acesso a, respectivamente, $g(E)$ e $\bar{\mathcal{A}}(E)$, somos capazes de calcular $\langle \mathcal{A} \rangle$ para toda e qualquer temperatura.

O método de Wang-Landau nos fornecerá uma estimativa para o valor de $g(E)$. Já a média microcanônica $\bar{\mathcal{A}}(E)$ obteremos através de uma simples média dos estados que serão visitados ao longo do programa. A pergunta que devemos responder agora é: Como fazemos para obter $g(E)$?

Acredito que, em muitas ocasiões, a primeira idéia para se obter o número de estados de um sistema seja a realização de uma contagem exata do número de estados. Neste cenário, primeiramente deveríamos definir um mapeamento onde sejamos capazes de enumerar todos os estados do sistema de maneira unívoca. Feito isso, visitaríamos cada estado 1 única vez (através da lista enumerativa) calculando a energia de cada estado e atualizando o valor de $g(E)$ para cada passo. Neste método, obteríamos o valor exato de $g(E)$ para um dado tamanho do sistema, e os únicos erros associados a este cálculo seriam os associados as relações de escala para sistemas de tamanho finito. No entanto, este é um método inviável devido a limitações computacionais. Para explicar estas limitações, darei um exemplo:

Imagine que desejamos realizar a contagem exata do número de estados de um sistema composto por N spins do tipo Ising (*up* ou *down*), ou seja, existe um total de 2^N estados para este sistema. Atualmente, os processadores mais velozes (sem a utilização de

técnicas de ultra resfriamento e overclock) possuem uma frequência de $\sim 5\text{ GHz}$, ou seja, este processador consegue realizar 5×10^9 operações por segundo. Não satisfeito, levarei como base para estimativa das médias, computadores com velocidades cerca de 1000 vezes superiores a esta, ou seja, $\sim 1\text{ THz} \sim 2^{40}\text{ Hz}$. Imagine novamente que conseguíssemos converter toda a frequência do processador para a contagem de estados, realizando assim, a contagem de 2^{40} estados por segundo. sob estas condições, em um mundo onde os computadores fossem 1000 vezes mais rápidos que os atuais, ainda levaríamos pouco mais 1 ano para contabilizar todos os estados de um sistema com $N = 65$ spins. E, ainda neste cenário, precisaríamos somente de $N = 99$ spins para que a contabilização necessite de um tempo aproximadamente igual a idade do universo conhecido. Sendo assim, podemos afirmar que a contagem exata do número de estados do sistema é completamente inviável.

Para solucionar o problema de se determinar $g(E)$, o método de Wang-Landau explora o conceito da *montagem de histogramas flat*, que é relativamente comum em simulações computacionais, e seu funcionamento é deveras simples. Inicialmente, “chutaremos” um valor inicial para $g(E)$ que melhoraremos durante a dinâmica do programa através da multiplicação por um parâmetro. O programa realizará um random-walk pelo espaço de estados, onde a probabilidade de se acessar cada novo estado com energia E será proporcional a $1/g(E)$, ou seja:

$$P(E_1 \rightarrow E_2) = \min\left(\frac{g(E_1)}{g(E_2)}, 1\right) \quad (2.15)$$

e, ao realizar este procedimento, esperamos que o random-walk gere um histograma (H) que seja “FLAT”. Por *flat*, quero dizer que todos os estados serão visitados um mesmo número de vezes. Todavia, como já vimos anteriormente, visitar todos os estados é inviável temporalmente, desta forma, não exigiremos que o histograma seja perfeitamente *flat*. Relaxaremos esta condição, exigindo que os valores de $H(E)$ oscilem em torno de 10% a 20% em relação ao seu valor médio.

E, durante a simulação, toda vez que um estado é aceito, corrigimos o seu valor para $g(E)$ da seguinte forma:

$$g(E) \longrightarrow g(E)f_i$$

onde f_i é a constante multiplicativa mencionada anteriormente, devendo esta ser inicialmente maior do que 1. Realizamos este processo até o histograma ficar *flat*. Após isso, atualizamos o valor de f_i através de uma função monotônica, como por exemplo, da seguinte forma: $f_{i+1} \rightarrow \sqrt{f_i}$. Em seguida, mantemos os valores obtidos para $g(E)$, zeramos o nosso histograma $H(E)$ e repetimos todo este processo até que o valor de f tenda a 1.

Seguindo esta ordem, podemos construir o algoritmo do método de Wang-Landau da seguinte forma:

• Algoritmo de Wang-Landau

- (1) Faça $g(E) = 1$ para todas as energias. (Chute inicial para $g(E)$)
- (2) Dê um valor inicial para f , por exemplo, $f = e^1$.
- (3) Escolha uma configuração inicial para o sistema (1) e calcule a sua energia.
- (4) Escolha uma nova configuração para o sistema (2). (Podemos por exemplo, flipar um spin)
- (5) Calcule a razão:

$$\eta = \frac{g(E_1)}{g(E_2)}$$

- (6) Gere um número aleatório r entre 0 e 1.
- (7) Se $r < \eta$, aceite o novo estado e faça $g(E_2) = g(E_2) * f$.
- (8) Do contrário, se $r > \eta$, permaneça no estado anterior e faça $g(E_1) = g(E_1) * f$.
- (9) Repita o procedimento de (4) a (8) até que o histograma esteja *flat*.
- (10) Após $H(E)$ estar *flat*, atualize o valor de f , fazendo $f = \sqrt{f}$, mantenha $g(E)$, zere o histograma $\mathcal{H}(E)$, e repita o procedimento. (A utilização da função raiz quadrada é somente uma sugestão pois como disse, toda função monotônica pode ser usada).
- (11) Repita os passos de (4)-(10) até que f esteja bem próximo de 1. No geral paramos a simulação quando $f \sim \exp(10^{-8})$.

E, como podemos observar, este é um método relativamente simples. Entretanto, existem alguns pequenos problemas que devem ser discutidos.

Em primeiro lugar, é fácil notar que à medida que aumentamos o tamanho do sistema, o número de estados $g(E)$ também crescerá e rapidamente atingiremos os limites de precisão das variáveis utilizadas nos programas. Este problema é simples de contornar se trabalharmos com o logaritmo da densidade de estados, $\ln g(E)$. Desta maneira, não mais atingiremos os limites das variáveis do programa. Em nosso caso, que utilizamos FORTRAN 95/2008, e o limite superior de uma variável 128-bit, **REAL(16)**, é de aproximadamente 10^{4900} .

Em segundo lugar, devemos notar que para os instantes iniciais do programa, a condição de balanço detalhado não será rigorosamente satisfeita. Fica claro observar isso através de sua expressão:

$$\frac{1}{g(E_1)}W(E_1 \rightarrow E_2) = \frac{1}{g(E_2)}W(E_2 \rightarrow E_1) \quad (2.16)$$

todavia, esta condição será satisfeita com uma precisão da ordem de $\ln(f)$, de forma que, ao encerrarmos o programa em $f \simeq e^{10^{-8}}$, o erro associado a condição de balanço detalhado e a $g(E)$ respectivamente, será da ordem de 10^{-8} .

Em terceiro lugar, determinaremos $g(E)$ a menos de uma constante multiplicativa. Para cálculos de médias, isso não faz nenhuma influência, pois se retornarmos ao valor esperado de \mathcal{A} na expressão 2.13, fica claro que a constante multiplicativa se cancela.

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\sum_E \overline{\mathcal{A}}(E)g(E)e^{-\beta E}}{\mathcal{Z}} \quad (2.17)$$

Teremos problemas somente no cálculo de grandezas que dependam diretamente da função de partição do sistema ou somente da densidade de estados, como a Energia Livre de Helmholtz ($\mathcal{F} = -\beta^{-1} \ln(\mathcal{Z})$) e a entropia ($S = k_B \ln(g(E))$) respectivamente. Podemos contornar esta adversidade simplesmente conhecendo $g(E)$ para um único estado o sistema.

Por fim, este método é extremamente aconselhável para problemas onde as energias do sistema são discretizadas. A sua adaptação para sistemas com energia contínua é “trabalhosa”.

2.3 Considerações sobre otimização computacional

Dediquei esta última seção somente para tratar do problema de se realizar simulações computacionais em um tempo hábil. Em geral, como já brevemente discutido na seção anterior, apesar dos computadores modernos nos entregarem um poder de processamento extremamente alto, devemos estar cientes de que este número é finito e ainda é pequeno frente ao mundo real. Computadores modernos são capazes de entregar em média de 2 a 3 *Ghz* de frequência de processamento e, se fossemos capazes de converter toda esta frequência diretamente em análise e tratamento de dados, teríamos acesso a aproximadamente 10^9 estados por segundo. O que ainda é muito pequeno perante a sistemas reais. Experimentos típicos para a análise de propriedades termodinâmicas de um gás por exemplo, envolvem da ordem de 10^{23} partículas.

Não obstante, sofremos com outro problema. Se estamos estudando um sistema, devemos guardar as suas informações (como por exemplo, posição das partículas, seus estados de spin, partículas vizinhas, etc.), e naturalmente, também possuímos uma limitação da quantidade máxima de informações que conseguimos armazenar de um sistema, sendo esta limitação ditada pelo máximo de Memória RAM presente no sistema.

Sendo assim, se desejamos reduzir o tempo gasto por nossas simulações para gerar os resultados, devemos realizar o mínimo possível de cálculos ao longo da simulação. Fazemos isso guardando informações estáticas (que não sofrem alteração ao longo da dinâmica computacional, como por exemplo, a posição e os vizinhos de um sistema de spins em uma rede) e também informações dinâmicas de fácil atualização (como por exemplo, as variações da energia, o campo gerado por spins vizinhos, pesos estatísticos, etc.) na memória do sistema para que posteriormente, precisemos somente acessá-las e não recalculá-las.

Porém, devemos lembrar também que ao longo da dinâmica do programa, guardamos mais informações, como energia, magnetização, calor específico, suscetibilidade, dentre outras. Tudo isso, demanda cada vez mais memória computacional. Logo, para cada otimização que realizamos, diminuimos gradativamente o número máximo de partículas que conseguimos estudar no problema. Como exemplo, ao início do mestrado, com meus programas usuais no estudo de uma rede quadrada de gelos de spin, com lado $L = 64$ (ou seja, um total de $N = 8192$ spins), era capaz de gerar um total de 10^8 amostras para uma faixa de 15 diferentes temperaturas, seguindo a dinâmica do algoritmo de Metropolis, em um prazo de aproximadamente 13 dias. Ao longo do mestrado, após inúmeras otimizações, realizando a mesma dinâmica, para o mesmo número de amostras e uma faixa de 60 diferentes temperaturas, reduzi o prazo para aproximadamente 2,5 dias. Contudo, fui obrigado a pagar um preço no tamanho máximo do sistema que consigo atingir nas simulações. Anteriormente, sem as otimizações, conseguia realizar simulações para tamanhos da rede quadrada que se aproximavam de $L = 100$, e agora, após as otimizações, estou limitado por tamanhos de rede $L = 64$.

Fica claro que existe uma relação inversa entre **tempo computacional** vs. **utilização de memória**. Quanto menor o tempo, necessitaremos de cada vez mais memória. Sendo esta, uma das principais questões a respeito da realização de simulações com resultados de qualidade em um tempo hábil. Além de tudo, acredito que o ambiente propiciado pelo GISC (Grupo de Investigação de Sistemas Complexos) me instigou a cada vez melhorar e otimizar mais meus programas, até por que, possuímos um número realmente finito de processos (apesar de ser um montante razoável) e em determinadas épocas, realmente há competições por processos. E, desta forma, quanto mais hábil for capaz de gerar dados em um pequeno prazo, menos problemas terei para encontrar processos disponíveis além de também evitar as constantes quedas de luz, tão recorrentes próximas ao verão.

Capítulo 3

Resultados

Antes de dar início à discussão dos resultados, farei alguns breves comentários.

Inicialmente, foram estudados um total de 5 distintos modelos neste trabalho, sendo 3 modelos para redes planares (quadrada, snub e tetrakis), e 2 modelos para redes não-planares (cúbica e fulerenoidal). Para todos os modelos, tentamos realizar, respectivamente as simulações utilizando os métodos de Metropolis e de Wang-Landau. Entretanto, como já foi dito no capítulo anterior, a implementação do método de Wang-Landau não é simples para sistemas com energias contínuas. Desta forma, conseguimos realizar satisfatoriamente as simulações via método de Wang-Landau somente para a rede quadrada. Para os demais modelos, todas as simulações foram realizadas utilizando o método de Metropolis.

Como também já foi discutido anteriormente, devemos tomar certos cuidados para simulações realizadas utilizando o método de Metropolis. Primeiramente, devemos esperar que o sistema atinja um estado de equilíbrio antes de começarmos a guardar os valores que serão utilizados nos cálculos das médias e, segundo, devemos evitar a escolha de estados que estejam correlacionados para o cálculo das médias.

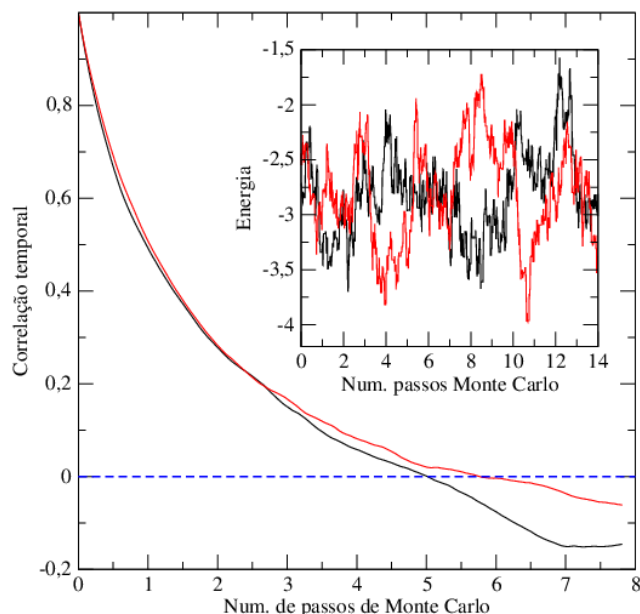


Figura 3.1: O gráfico externo mostra o comportamento da correlação temporal dos spins de uma rede quadrada de gelos de spin, segundo dinâmica do algoritmo de Metropolis. Já o gráfico interno mostra a oscilação da energia depois de já atingido o equilíbrio. Em ambos os gráficos, o eixo-x fornece a medida temporal em num. de passos de Monte Carlo.

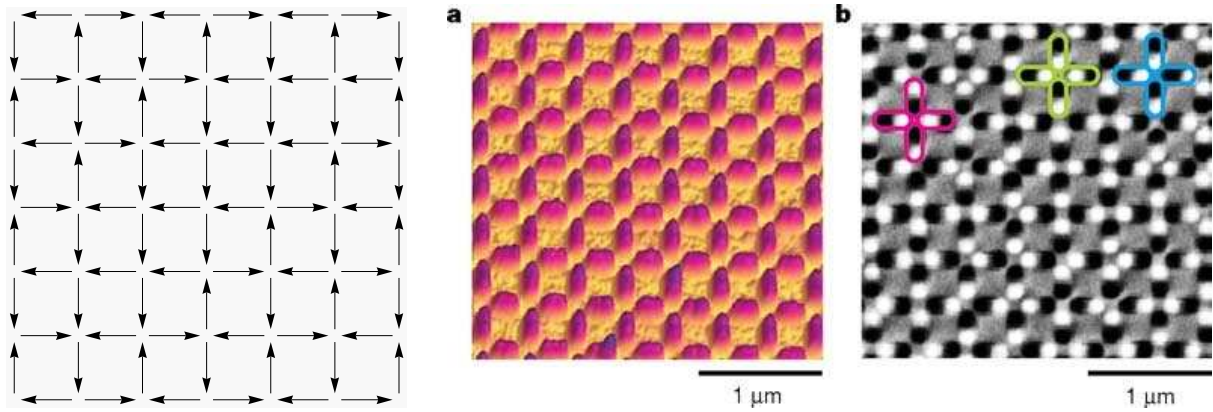
Sendo assim, para que possamos utilizar o algoritmo de Metropolis, devemos previamente fazer uma análise da oscilação das grandezas de interesse para verificarmos se estas já estão em equilíbrio. No caso do gráfico anterior, podemos ver a oscilação da energia em torno de um valor médio, caracterizando desta forma, que a dinâmica para a energia já está em equilíbrio. E, além desta análise, para o cálculo de todas as médias, devemos escolher os valores cujo espaçamento temporal seja suficiente para garantirmos que seus valores estejam descorrelacionados. No gráfico anterior, para tempos aproximadamente iguais 5, 5 passos de Monte Carlo, podemos verificar que o sistema começa a tornar-se descorrelacionado, sendo este, um espaçamento temporal apropriado para os valores das grandezas que serão utilizados nos cálculos das médias.

A partir daqui, todas as simulações foram realizadas utilizando-se o Hamiltoniano de interação dipolar, dado pela equação 1.8:

$$\mathcal{H}_{GSA} = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi a^3} \sum_{\substack{i,j \\ j>i}} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{S}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \right] \quad (3.1)$$

Para todos os sistemas, exceto na rede fullerenoïdal, foram utilizadas condições de contorno periódica com a única exigência de que todos os spins do sistema interajam pelo menos 1 única vez entre si. Atendo-me a todos estes cuidados, iniciarei o tratamento dos resultados, começando pela rede quadrada de gelos de spin.

3.1 Rede Quadrada - “*Toy-Model*”



(a) Adaptação computacional de uma rede quadrada de gelos de spin, onde cada nanoilha foi substituída por um dipolo pontual.

(b) Rede quadrada de gelos de spin artificial produzida em laboratório através de técnicas litográficas. A imagem da esquerda é gerada por AFM e a da direita por MFM. Imagem removida do trabalho [56]

Figura 3.2:

A escolha de estudar inicialmente a rede quadrada deu-se pois conhecemos muito bem o seu comportamento, de forma que podemos, antes de iniciar o estudo dos demais sistemas, verificar se nossos programas estão funcionando adequadamente. Os próximos dois gráficos mostram uma comparação entre os resultados obtidos para a energia média e para o calor específico de uma rede quadrada gelos de spin cujo lado $L = 10a$, sendo a o espaçamento de rede, para o algoritmo de Wang-Landau (curva em azul) e para ao algoritmo de Metropolis (pontos pretos).

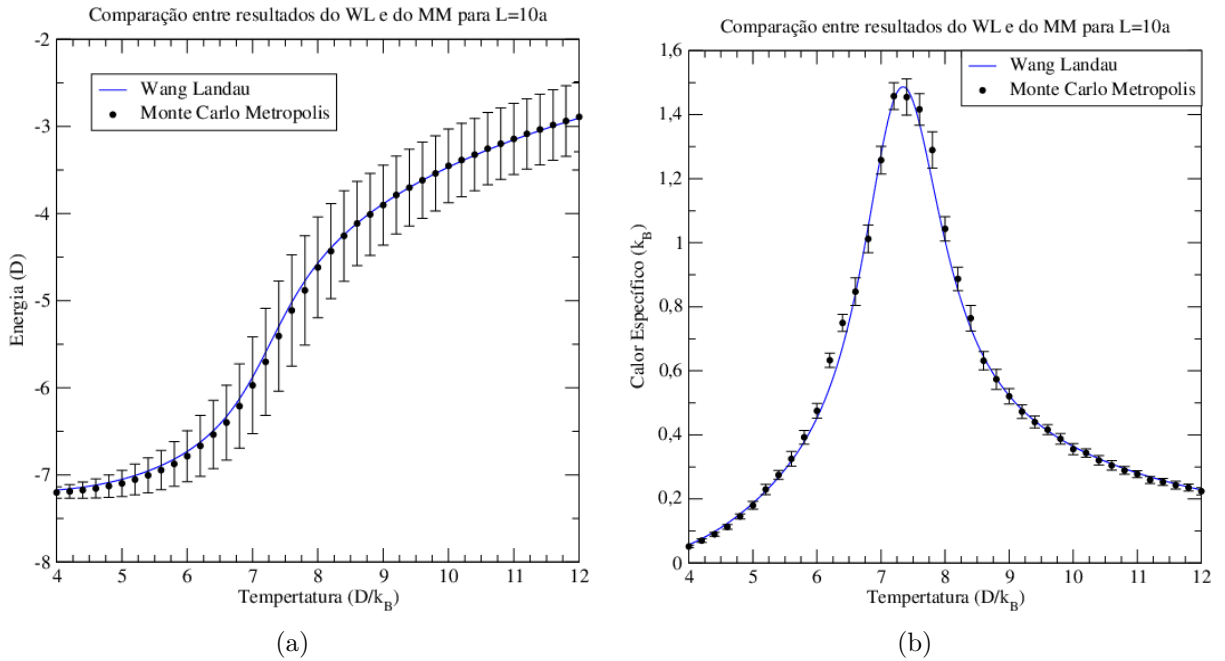


Figura 3.3:

onde k_B é a constante de Boltzmann e D é a constante de acoplamento dipolar, dada por

$$D = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi a^3}.$$

Note como o resultado obtido pelo método de Wang-Landau ajusta quase que perfeitamente os dados obtidos pelo método de Metropolis. Além disso, como agora possuímos uma estimativa para a função de partição do sistema, conseguimos construir uma curva praticamente contínua, diferente do Metropolis, onde devemos visitar isoladamente a cada passo, uma temperatura distinta.

Sabendo da qualidade e da confiabilidade do método de Wang-Landau para este modelo, fizemos um breve estudo do comportamento termodinâmico do sistema. De antemão, sabemos que a rede quadrada possui uma transição de fase de segunda ordem de um estado desordenado a altas temperaturas para um estado ordenado a baixas temperaturas. Esta transição ocorre para uma temperatura $T \simeq 7,2 D/k_B$ e é caracterizada por um pico no calor específico que se torna cada vez mais acentuado à medida que aumentamos o tamanho do sistema. Sabemos também que o pico do calor específico cresce logaritmicamente com tamanho sistema, o que é um comportamento deveras usual em sistemas de spin (principalmente do tipo Ising), sendo observado em inúmeros outros sistemas. Entretanto, como a rede quadrada neste trabalho funciona somente como um *Toy-Model* para testarmos nossos programas, não entrarei em muitos detalhes no cálculo das leis de escala para o calor específico do sistema. Abaixo, seguem os resultados do calor específico e da energia média por spin para diferentes tamanhos de rede:

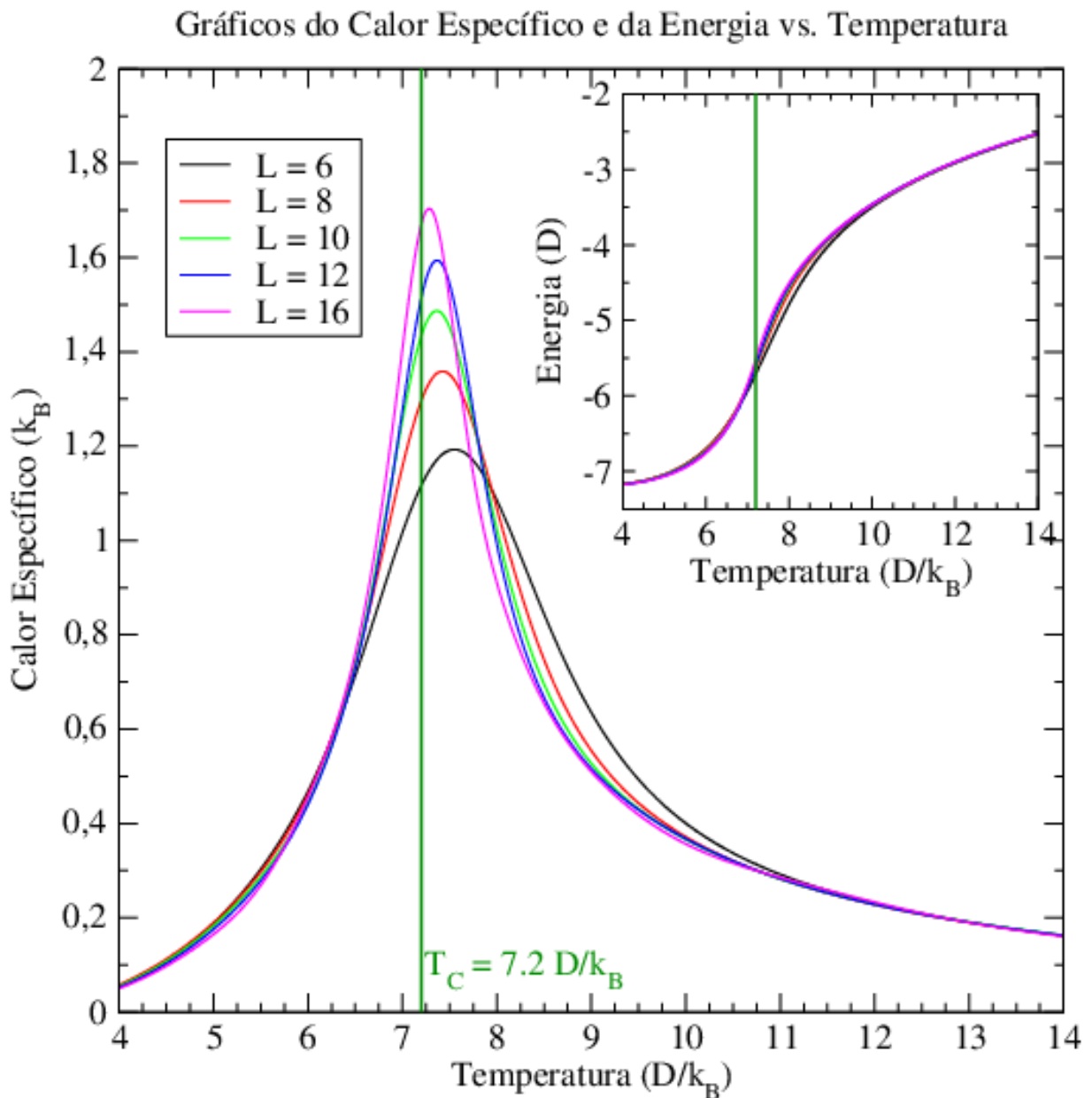


Figura 3.4: Gráficos para o calor específico e energia média por spin vs. Temperatura. A linha verde demarca a temperatura estimada para a ocorrência da transição de fase.

Sabendo que o programa para o cálculo das médias termodinâmicas funcionam adequadamente, nos resta somente o estudo da fenomenologia deste sistema, para que possamos verificar a possível existência de excitações que se comportem como monopolos magnéticos nestes sistemas.

Esta análise é simples e segue os seguintes passos:

- (1) Após realizado os cálculos termodinâmicos, identificamos os possíveis estados fundamentais do sistema e os salvamos em uma lista separada.
- (2) Calculamos a energia do estado fundamental E_0 .
- (3) Introduzimos uma excitação ao estado fundamental através a inversão de um de seus spins e calculamos a energia deste novo estado E_1
- (4) Calculamos a diferença entre a energia do estado excitado e o estado fundamental

$\Delta E = E_1 - E_0$ e salvamos este valor, juntamente com o espaçamento referente a excitação

- (5) Repetimos o processo de excitação do estado fundamental aumentando cada vez mais o comprimento da cadeia de spins invertidos, calculamos os novos valores de ΔE , e novamente o salvamos.

Terminado o procedimento listado acima, plotamos os valores obtidos e obtemos:

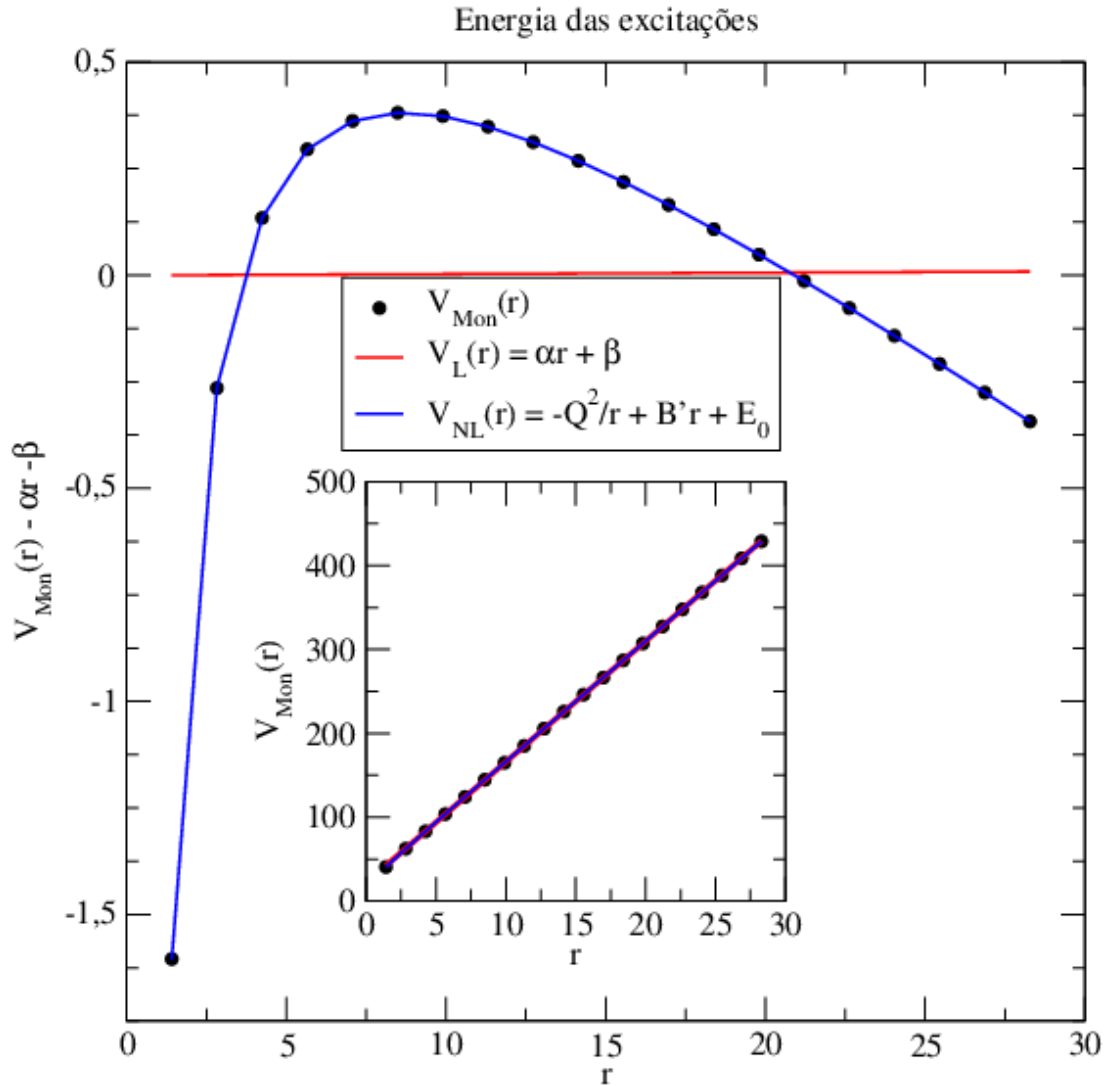


Figura 3.5: O gráfico interno mostra o comportamento da energia das excitações à medida em que as separamos na rede. A curva vermelha é um ajuste linear e a curva azul um ajuste não-linear, ambos seguindo as expressões dentro da caixa de legenda. O gráfico externo é construído da subtração do ajuste não-linear pelo ajuste linear. Realizando esta subtração podemos ver que o ajuste não-linear fornece uma excelente concordância para os dados. Na expressão para o ajuste não-linear, devo ater que o segundo termo é do tipo $BX(r)$, porém, em nosso caso $X(r) \propto r$, e portanto, reescrevi este termo da forma $B'r$

Este gráfico mostra que, para este modelo, a energia das excitações possui um termo monopolar $\frac{-Q^2}{r}$ além de um termo linear do tipo $B'r$. Com base neste resultado, podemos interpretar que as excitações sobre o estado fundamental deste sistema comportam-se como monopolos magnéticos conectados por uma “corda” energética e direcionada (devido

a magnetização). Por esse motivo, comumente associa-se a estes monopolos a classificação de **monopolos de Nambu**. Para o caso anterior, o ajuste não-linear forneceu os seguintes valores para as constantes:

- $Q^2 = 4,0Da$; Este termo está associado com a possível carga dos monopolos interagindo atrativamente (ou seja, possuem sinais opostos).
- $B' = 14,3\frac{D}{a}$; Este termo está associado a tensão da corda que conecta os monopolos, sendo dominante para grandes distâncias de separação.
- Por fim, $E_0 = 23.3D$ está associada a energia de criação de um par de monopolos magnéticos de sinais opostos.

E novamente, os resultados gerados pelos programas concordam com os resultados já presentes na literatura. Para finalizar, podemos corroborar ainda mais os resultados anteriores, através do gráfico das linhas de campo magnético das excitações do sistema.

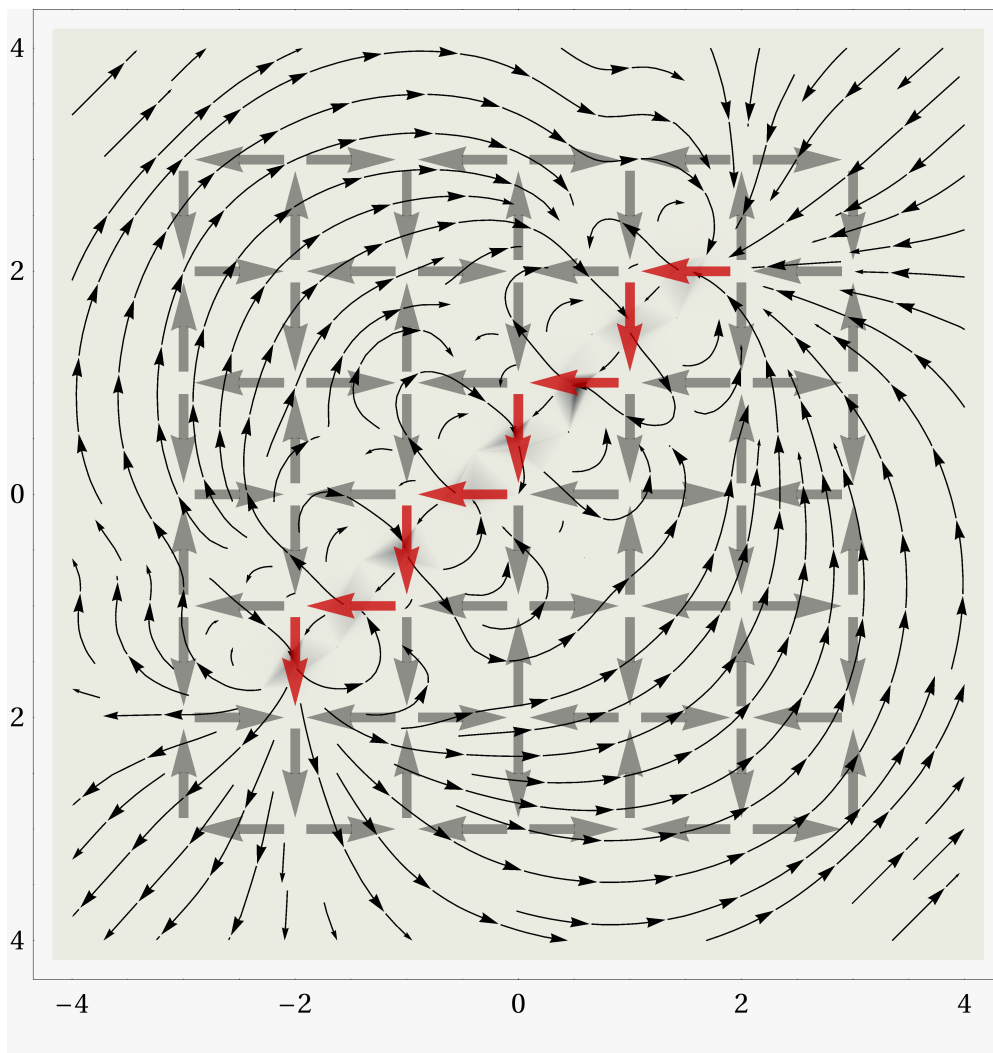
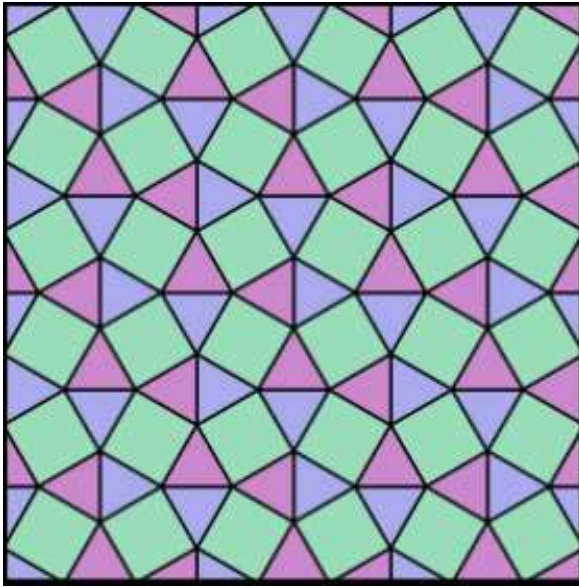
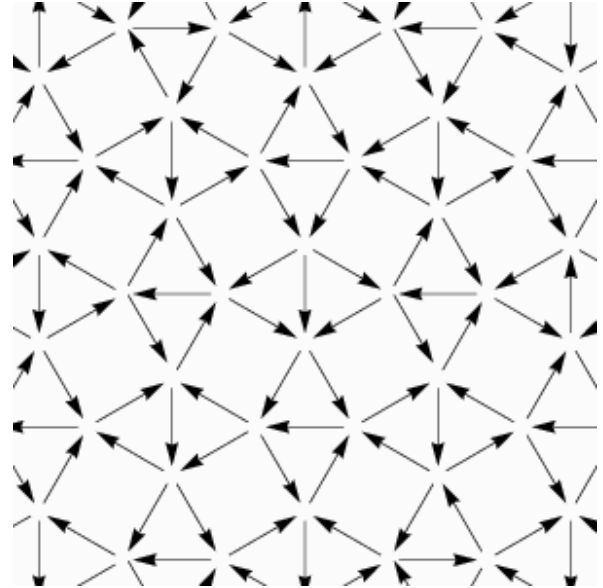


Figura 3.6: Gráfico mostrando o comportamento das linhas de campo magnético de uma excitação sobre o estado fundamental do sistema. Distante dos spins invertidos, podemos notar um comportamento coulombiano para interação de partículas com cargas de sinal oposto. Próximo aos spins invertidos, um comportamento quasi-linear que acompanha o caminho da inversão dos spins também pode ser observado.

3.2 Rede Snub



(a) Rede snub construída via tesselação. Este rede é formada pela composição entre quadrados e triângulos equiláteros.



(b) Adaptação computacional para a rede Snub, onde cada aresta foi trocada por um spin do tipo Ising.

Figura 3.7:

A rede snub nada mais é do que uma composição de quadrados e triângulos equiláteros em uma estrutura periódica. Este tipo de construção recebe um nome especial em matemática chamado tesselação. Nosso interesse neste tipo de sistema dá-se devido a possível riqueza de detalhes que estes sistemas possam vir a apresentar. Como já vimos anteriormente, a frustração de um sistema é fortemente afetada pela sua geometria (além é claro, do tipo de interação). Ao estudarmos sistemas cuja geometria é composta por diferentes unidades fundamentais (neste caso, quadrados e triângulos), esperamos observar novos fenômenos que não apareceriam em geometrias usuais.

Porém, antes de começar o estudo da termodinâmica deste sistema, devemos responder a uma simples pergunta: Qual é, ou quais são as configurações de spins que minimizam a energia do sistema? Anteriormente, para a rede quadrada, vimos que das 16 possíveis configurações para cada vértice, apenas 2 minimizavam a energia do sistema, sendo elas do tipo *two-in two-out*. Se olharmos para cada vértice da rede snub, possuímos 5 spins por vértice, o que fornece um total de $2^5 = 32$ configurações distintas. Calculando a energia de todas as configurações separadamente, veremos que somente 4, das 32 possíveis, minimizam a energia para o vértice de maneira isolada. Estas configurações estão representadas abaixo (como as interações entre os spins se dão as pares, podemos inverter todos os 5 spins de um vértice simultaneamente e ainda manter sua menor energia, por isso mostrei apenas 2 figuras):

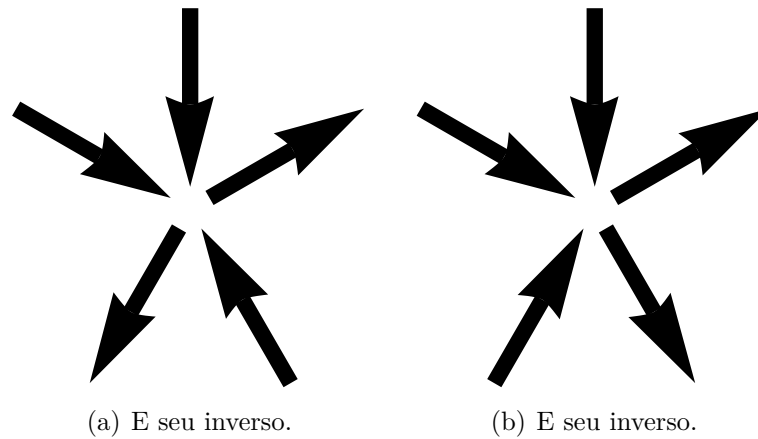


Figura 3.8: Mesmo possuindo uma magnetização residual, as duas configurações representadas em (b) possuem a mesma energia das duas configurações representadas por (a) que não possui magnetização residual.

Contudo, ao final das simulações, verificamos uma densidade muito maior dos dois vértices representados pela figura Figura 3.8(a) em relação aos dois vértices representados pela Figura 3.8(b). Conseguimos explicar este problema se, ao invés de olharmos para energia localmente em cada vértice, olharmos para a energia da menor unidade fundamental que se repete no sistema. Esta unidade fundamental, que chamaremos de **célula unitária** possui um total de 20 spins, ou seja, $2^{20} = 1048576$ configurações. Deste total, somente duas configurações minimizam a energia para cada célula unitária, estando elas representadas abaixo:

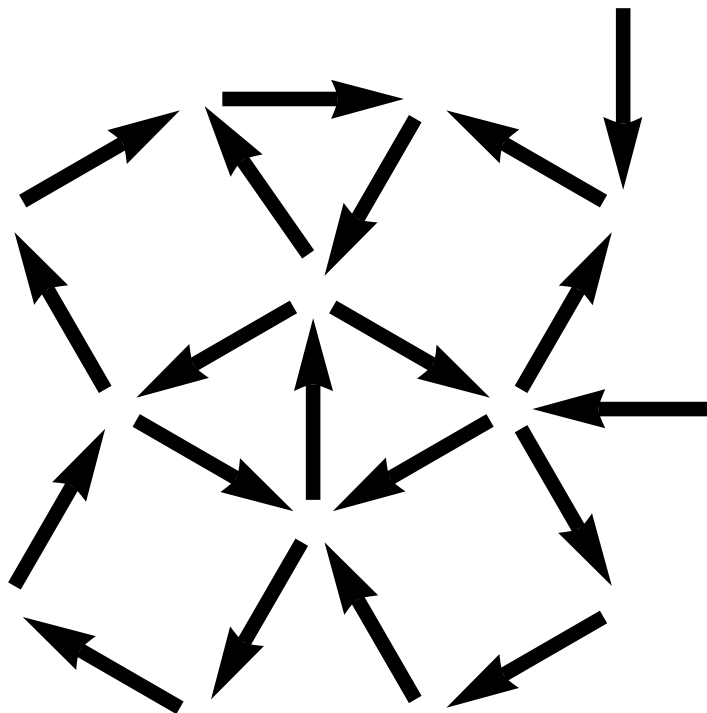


Figura 3.9: Configuração que minimiza a energia da menor célula unitária de spins que compõem a rede Snub. Novamente, a segunda configuração é dada invertendo-se todos os spins da rede acima.

Podemos ver claramente que dentro desta célula unitária, existem somente vértices com mesma topologia presente na Figura 3.8(a), evidenciando portanto, o favorecimento dos vértices que apresentarem esta topologia. Desta maneira, já sabendo o possível comportamento do estado fundamental do sistema, podemos iniciar os estudos a respeito da termodinâmica destes sistemas. Utilizando as células unitárias, construiremos redes bidimensionais $L \times L$, sendo o L o número de células unitárias presentes em um lado (horizontal ou vertical) do sistema. O número total de spins neste caso será então dado por $N = 20L^2$. O gráfico abaixo ilustra o comportamento da energia pela temperatura para diferentes tamanhos do sistema:

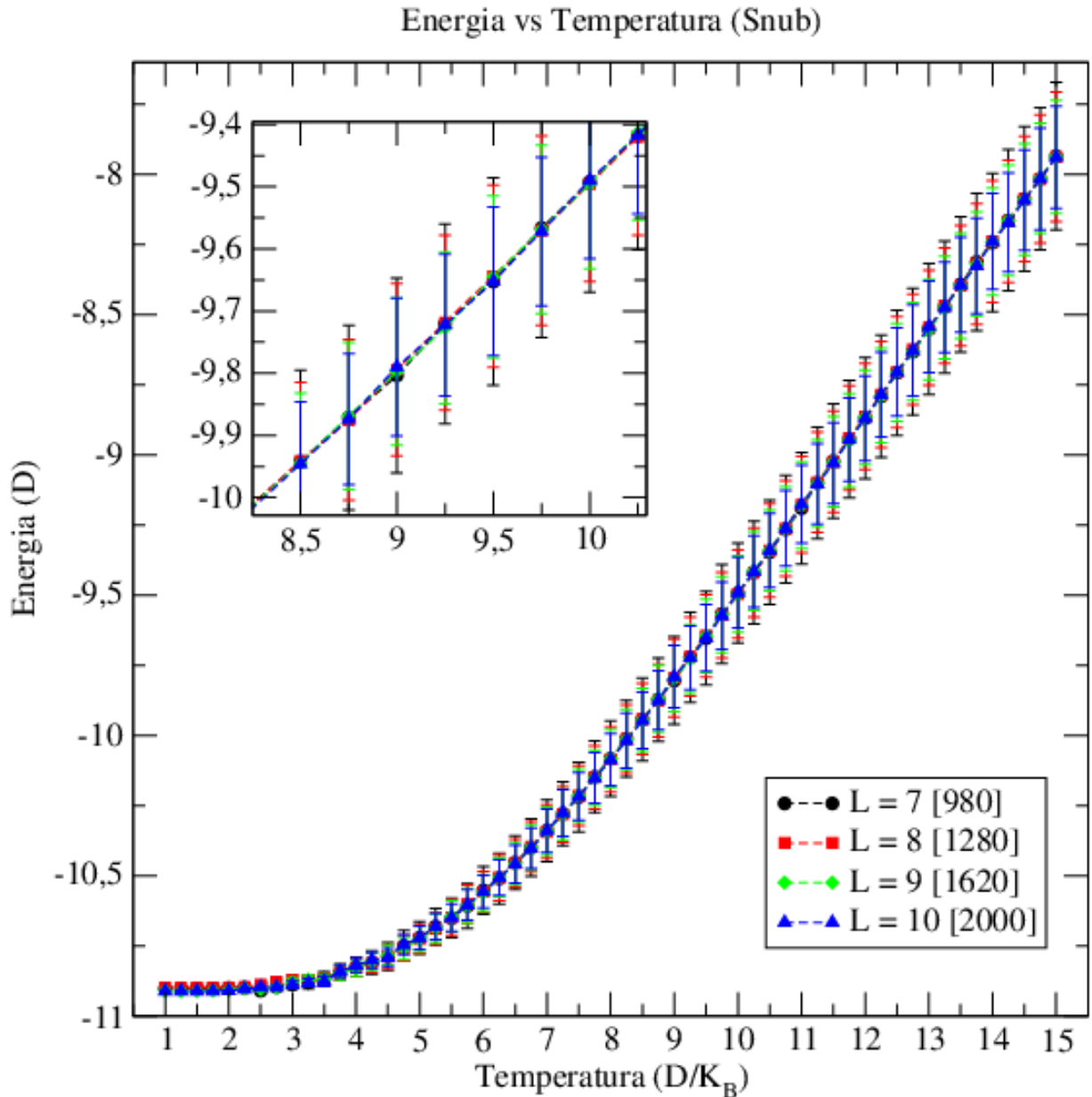


Figura 3.10: O gráfico externo mostra o comportamento da energia à medida que variamos a temperatura para a rede Snub. O gráfico interno trata-se unicamente de um Zoom para uma pequena faixa de temperaturas. O valor entre colchetes na legenda representa o número total de spins para as respectivas redes.

Podemos notar no gráfico anterior para a energia (externo) e em seu Zoom (interno) que, ao aumentarmos o tamanho do sistema, o seu comportamento permaneceu

praticamente inalterado. Além disso, para maiores tamanhos de rede, as barras de erro para as medidas de energia tornaram-se cada vez menores. Olhando para o calor específico do sistema, observamos um comportamento similar:

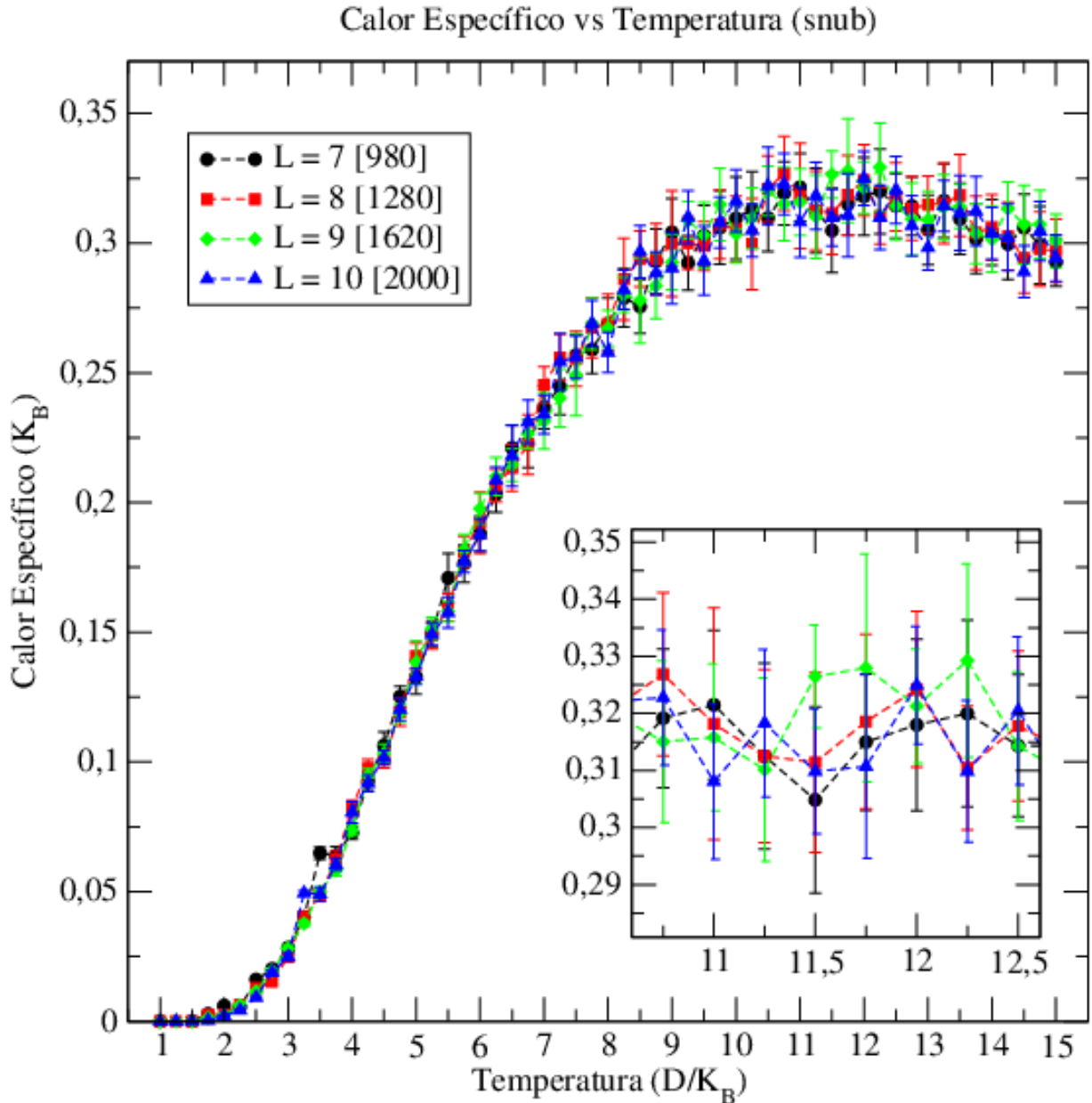


Figura 3.11: Comportamento do calor específico para diferentes tamanhos do sistema e um Zoom (gráfico interno) para uma certa faixa de temperaturas.

E novamente, também observamos, para o calor específico, uma aparente invariância com os diferentes tamanhos do sistema além de um pico mais “*largo*” e “*arredondado*”. Infelizmente, não possuímos uma explicação para este comportamento. Entretanto, duas possibilidades se mostram extremamente interessantes para explicá-lo, que são:

- (I) Ainda estamos passando por uma transição de fase de segunda ordem. Porém, para os tamanhos de rede a que temos acesso, ainda não somos capazes de observar criticalidade no calor específico do sistema. Vale ressaltar que, nada impede que em uma transição de fase de segunda ordem o calor específico possua criticalidade extremamente lenta. Utilizamos o calor específico pois seu cálculo é extremamente simples

em nosso problema além de que, não conhecemos nenhum parâmetro de ordem para os gelos de spin aqui estudados. Inclusive, devido a sua lenta criticalidade em alguns casos, não se recomenda a utilização do calor específico para caracterização de algumas transições de fase. Então, talvez estejamos passando por este problema de lenta criticalidade, a ponto de não conseguirmos observar os picos característicos do calor específico em uma transição de fase de segunda ordem.

- (II) O sistema pode estar passando por um *CrossOver*. Aqui, entenda *crossover* como sendo a mudança entre dois ou mais estados sem passar por nenhuma transição de fase propriamente dita. O que queremos dizer é: Este sistema é capaz de sair de um estado completamente desordenado a altas temperaturas e atingir um estado completamente ordenado a baixas temperaturas sem passar por nenhuma transição de fase. Um efeito similar a este ocorre no **Efeito Schottky** (na literatura também descrito como *defeito Schottky*, que é uma marca registrada em alguns sistemas onde as partículas constituintes podem ocupar somente um número finito de níveis discretos de energia, para um melhor exemplo, consultar S. R. A. Salinas [37], pag. 107), onde neste efeito, uma de suas características é justamente a presença de um pico “*arredondado*” em seu calor específico. Aqui, o termo *crossover* talvez não seja o mais apropriado, devido a sua ampla utilização no estudo de sistemas que são capazes de trocar sua classe de universalidade, através de parâmetros externos ou devido a violações de simetria do sistema.

Existe ainda, uma terceira possibilidade, que seria a possível ocorrência de uma *pseudo*-transição de fase. Neste cenário, devido a diversos fatores, que podem incluir a finitude do sistema, forte presença da frustração geométrica, alta degenerescência entre os estados, etc, o sistema pode apresentar assinaturas para diferentes tipos de transição de fase. No entanto, este é um cenário ainda pouco conhecido na literatura e merece um maior cuidado em sua exploração, o que inclui encontrar e estudar um maior número grandezas além do calor específico. Um trabalho que explora muito bem este conceito de *pseudo*-transição de fase foi realizado por S. Jim, *Et al.* [28].

Ao continuarmos os estudos, passando para a análise do comportamento das primeiras excitações sobre o estado fundamental do sistema, também obtivemos uma surpresa. Primeiro, observando o comportamento das linhas de campo magnético destas excitações sobre o estado fundamental, o seu comportamento se mostrou extremamente similar ao já observado para as excitações na rede quadrada, onde as linhas de campo suficientemente distantes das excitações (spins invertidos em vermelho na próxima figura) aparentam ser da interação entre dois monopolos com cargas de sinais opostas e próximo as excitações, o comportamento é aproximadamente linear, acompanhando o caminho dos spins invertidos. Na próxima imagem, podemos visualizar o comportamento destas linhas de campo:

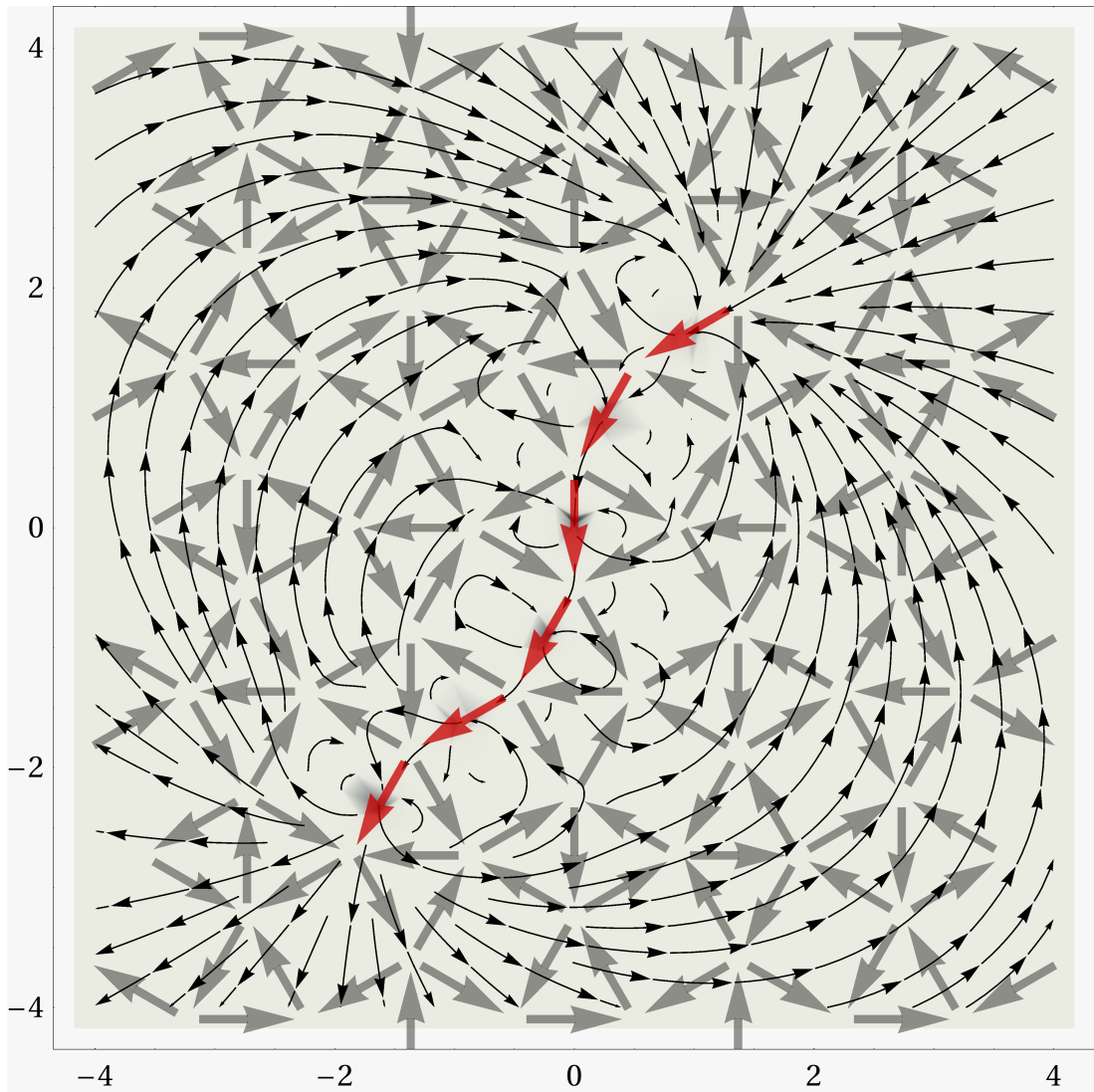


Figura 3.12: Gráfico ilustrando o comportamento das linhas de campo magnético das excitações sobre o estado fundamental de uma rede Snub. Distante das excitações, o sistema ainda aparenta um comportamento coulombiano para interação entre dois monopólos de sinais opostos e próximo as excitações, ainda observamos um comportamento quasi-linear que acompanha o caminho por onde os spins foram invertidos.

Entretanto, ao fazermos a análise para a energia de formação das excitações, seguindo o mesmo procedimento adotado para gerar o gráfico da Figura 3.5, novamente observamos um melhor ajuste para o *fit* não-linear, contudo, para o termo Coulombiano, obtivemos a constante $Q^2 < 0$. Ou seja, levando-se em conta que este termo é proporcional as cargas dos monopólos ($Q^2 \propto q^2$), isto nos levaria a cargas imaginárias! Independente dos caminhos escolhidos para invertermos os spins, este resultado ocorre. Naturalmente, este resultado se mostra fisicamente inaceitável. Desta forma, tentamos realizar o ajuste para diversas outras funções, que podiam considerar novos termos do tipo lei de potência $\frac{A}{r^\epsilon}$, termos do tipo Yukawa $\frac{Ae^{\mu r}}{r}$ e suas variantes $\frac{Ae^{\mu r}}{r^\epsilon}$, dentre outros. Todavia, para todas as novas expressões, o que ofereceu melhor ajuste foi o potencial $V_{NL} = \frac{-Q^2}{r} + BX(r) + E_0$ (em alguns casos, como nos ajustes com termos de Yukawa, as expressões recaíam sobre $V_{NL}(r)$). O gráfico mostrando o ajuste para $V_{NL}(r)$ é dado na próxima figura:

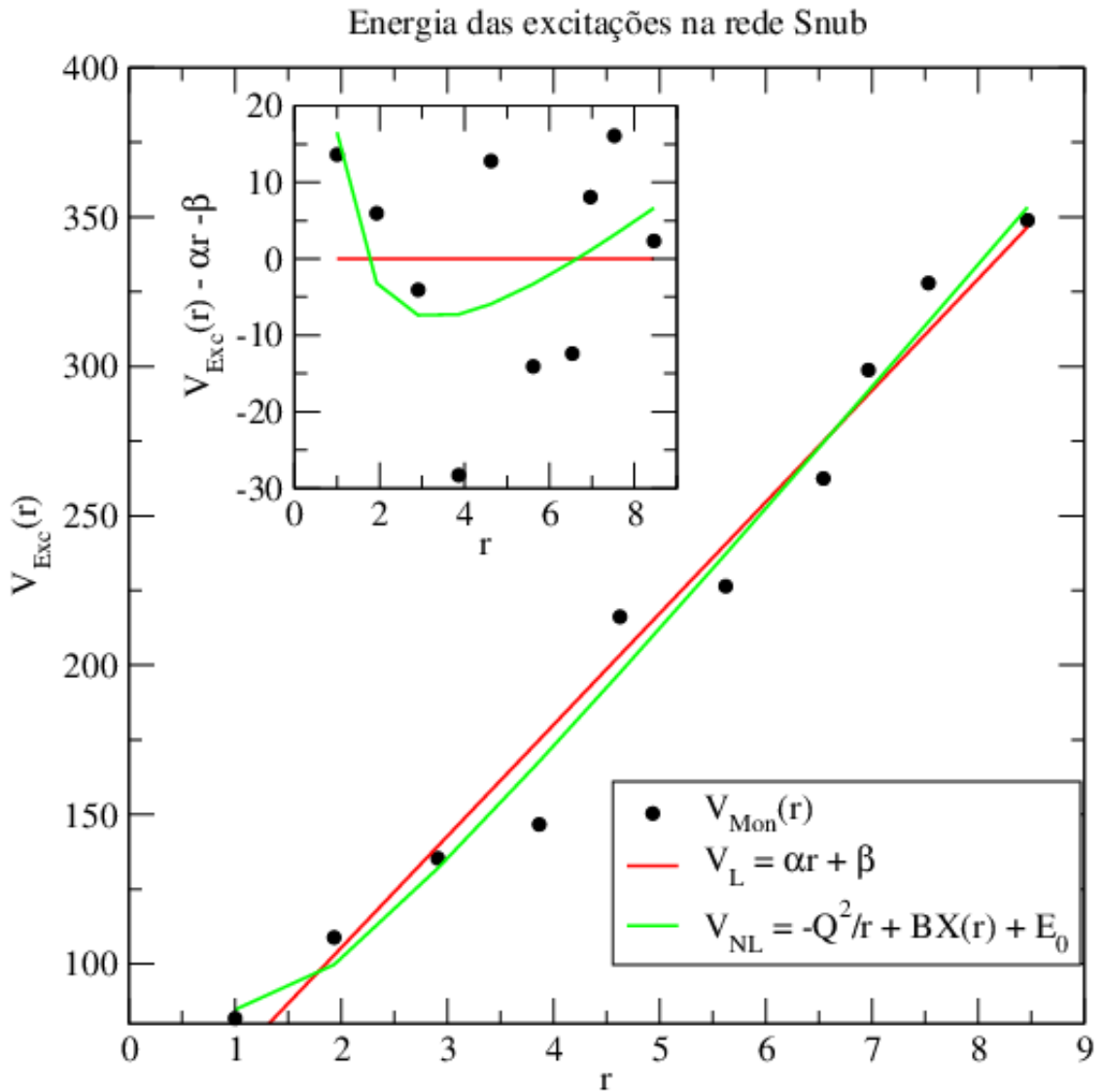


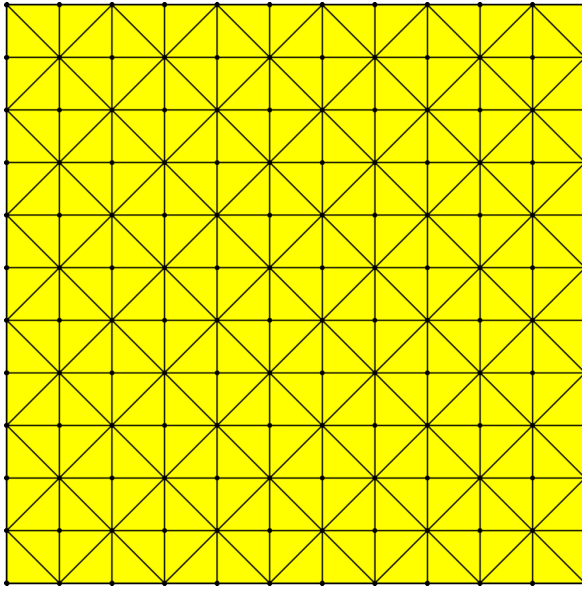
Figura 3.13: Gráficos interno e externo mostrando o comportamento da energia das excitações à medida em que as separamos na rede (pontos) e o comportamento dos ajustes linear (curva vermelha) e não-linear (curva verde). Como já explicado anteriormente, $X(r)$ nos fornece o comprimento da corda que conecta as excitações presentes nas extremidades da cadeia de spin invertidos.

Valores típicos para as constantes do ajuste foram: $Q^2 = -49.6 Da$, $B = 41.8 \frac{D}{a}$ e $E_0 = -6.8 D$. Todos estes comportamentos anômalos, nos dão evidências de que estas novas excitações não sejam mais do tipo monopolos magnéticos, como as observadas na rede quadrada. Acreditamos que um maior entendimento a respeito da possível transição de fase para este modelo, venha a nos ajudar na interpretação do comportamento destas novas excitações¹.

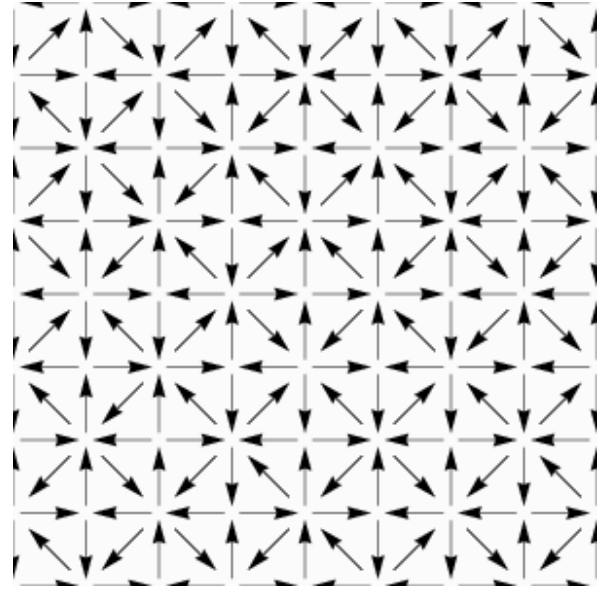
Adiantando sobre a próxima seção, observaremos o mesmo comportamento para a rede tetrakis. Isto tornou este problema muito mais interessante de ser estudado, uma vez que ambas as redes são construídas a partir de tesselação e suas estruturas fundamentais são quadrados e triângulos.

¹No caso da rede quadrada, além da interpretação de transição de segunda ordem do tipo ordem-desordem, podemos interpretar como sendo do tipo confinamento-desconfinamento, ou seja, entre estados onde as excitações encontram-se confinadas (baixas temperaturas) e desconfinadas (altas temperaturas).

3.3 Rede Tetrakis



(a) Rede Tetrakis construída via tesselação. Esta rede é formada pela composição entre quadrados e triângulos retângulos.



(b) Adaptação computacional para a rede Tetrakis, onde cada aresta foi trocada por um spin do tipo Ising.

Figura 3.14:

A rede tetrakis é construída através da composição de quadrados e triângulos retângulos. Podemos também, talvez até de uma maneira mais apropriada, enxergar esta rede como sendo a sobreposição de duas redes quadradas, defasadas por 45° , sendo que, para uma das redes, o espaçamento entre seus vértices é $\sqrt{2}$ vezes maior (ou menor). Aqui, também acreditamos na possível riqueza de comportamentos que o sistema possa apresentar, devido a sua geometria exótica.

Nesta rede, diferente da quadrada e da snub, a conectividade em cada vértice não é mais constante, existindo vértices com apenas 4 spins enquanto nos demais vértices temos 8 spins. Vale notar também que, para cada vértice com 4 spins, temos outro com 8. Logo, a conectividade média da rede é igual a 6. A célula unitária que compõem a rede tetrakis possui um total de 12 spins, o que nos leva a um total de $2^{12} = 4096$ distintas configurações. Curiosamente, igual aos dois modelos anteriores, apenas 2 configurações são capazes de minimizar a energia para cada célula unitária. Tais configurações estão representadas abaixo:

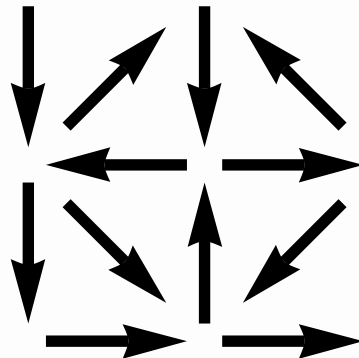


Figura 3.15: Configuração que minimiza a energia da menor célula unitária de spins que compõem a rede Tetrakis. A segunda configuração é obtida invertendo-se todos os spins da figura ao lado.

Como cada célula unitária possui um total de 12 spins, e a rede final será uma composição $L \times L$ de células unitárias, ou seja, teremos L células unitárias na horizontal e L na vertical. Desta forma, o número total de spins presente na rede será $N = 12L^2$. Sendo assim, tendo conhecimento da configuração que minimiza a energia do sistema, podemos iniciar o estudo a respeito da termodinâmica do sistema. Abaixo, o gráfico da Energia vs. Temperatura gerado através da dinâmica do método de metropolis:

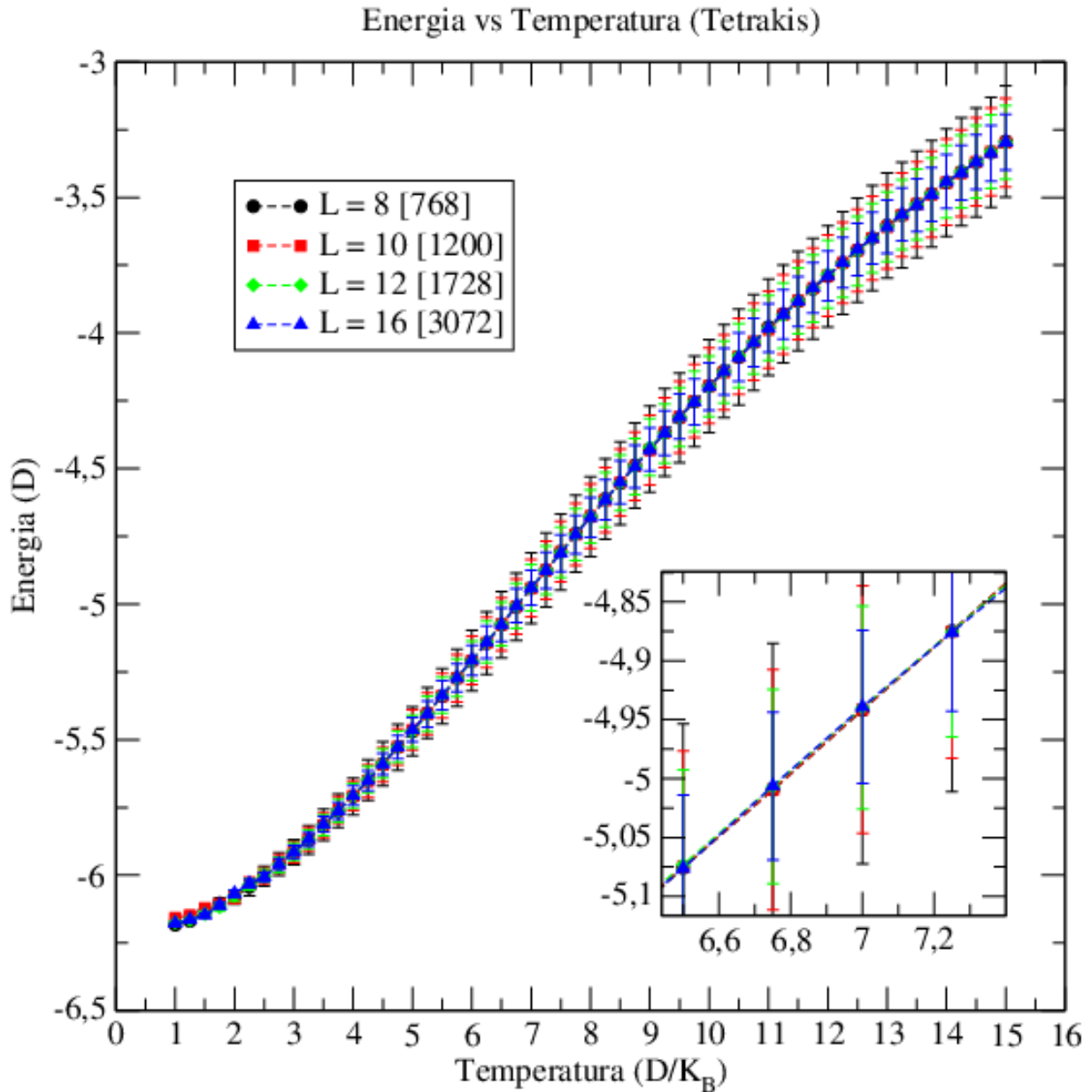


Figura 3.16: Gráficos ilustrando comportamento da energia para diferentes tamanhos do sistema (externo) e seu Zoom para uma dada faixa de temperaturas (interno). Novamente, existe uma aparente invariância com o tamanho do sistema. O valor entre colchetes representa o número de spins em cada rede.

Como já adiantado na seção anterior, podemos notar o comportamento similar para a energia do sistema em ambos os modelos (snub e tetrakis). Novamente, existe uma aparente invariância para o comportamento da energia em diferentes tamanhos do sistema, além das barras de erro tornarem-se cada vez menores para maiores tamanhos do sistema. O comportamento do calor específico também mostrou similaridades ao observado para a

rede snub, como mostra o gráfico abaixo:

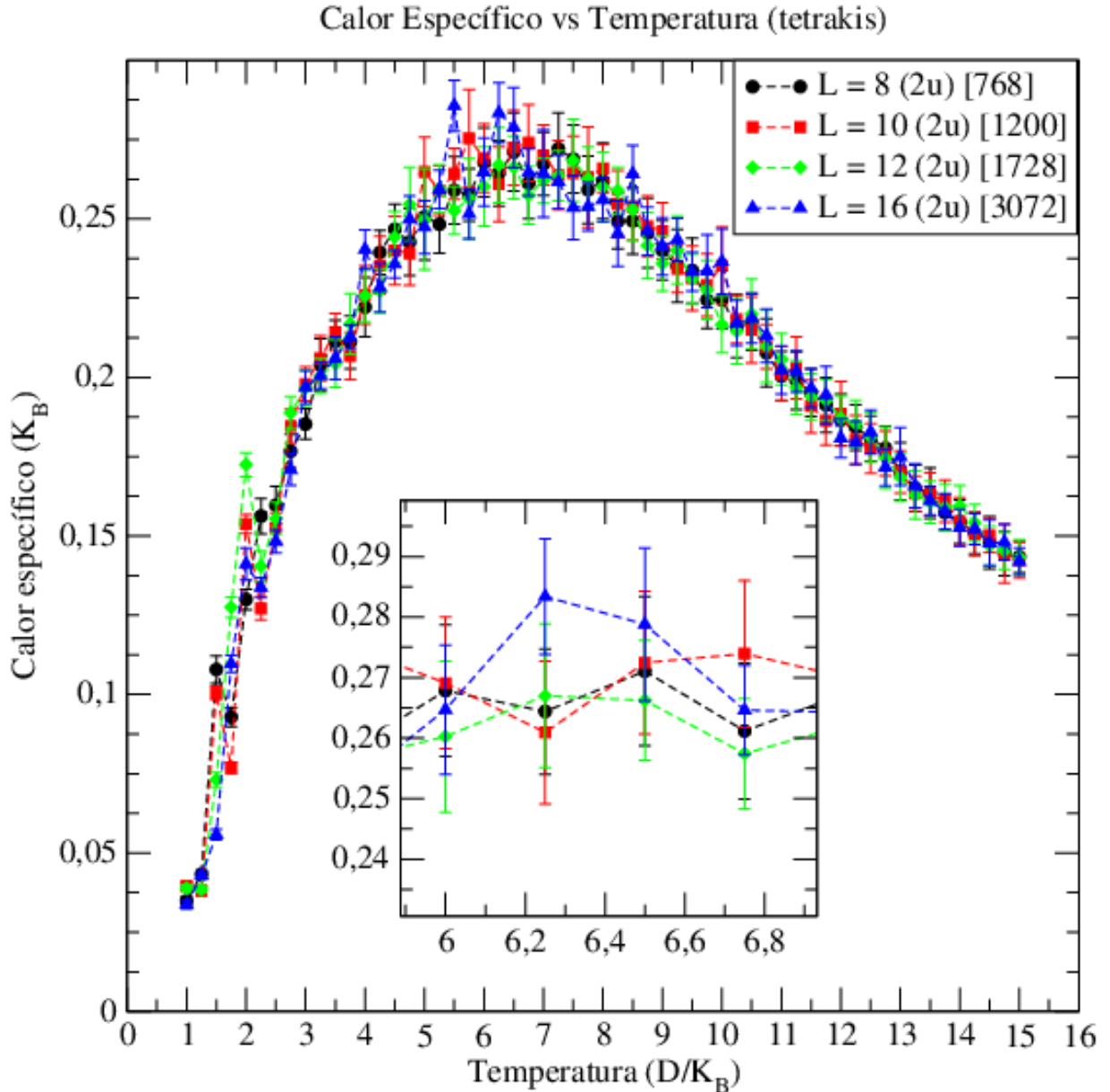


Figura 3.17: Comportamento do calor específico para diferentes tamanhos do sistema (externo) e um Zoom (gráfico interno) para uma certa faixa de temperaturas na rede tetrakis.

E, igualmente a rede snub, observamos uma aparente invariância do calor específico com o tamanho do sistema além de um máximo mais “*largo*”. O calor específico para a rede snub também apresentava um máximo mais “*arredondado*”, o que não observamos aqui para a rede tetrakis. Vale ressaltar que, apesar de importantes na descrição do comportamento do sistema, informações como a largura e a simetria (máximo arredondado ou não), são informações secundárias na descrição da possível transição de fase que está ocorrendo no modelo. A principal informação a que temos acesso até o momento trata-se da invariância com o tamanho do sistema. Aqui, as 3 principais possíveis explicações para este problema, ainda são as mesmas apresentadas na seção anterior²

²(I) Transição de segunda ordem com criticalidade super-lenta; (II) *CrossOver* entre estados ordenado e desordenado; (III) Pseudo-transição de fase.

Passando para a análise das excitações sobre o estado fundamental do sistema, e novamente observando as linhas de campo magnético destas excitações, que são geradas através da inversão dos spins da configuração de estado fundamental, verificamos que distantes destas excitações, o comportamento das linhas de campo é similar a interação coulombiana entre 2 monopolos com cargas de sinais opostas e, ao longo do caminho onde induzimos as excitações, as linhas de campo possuem um comportamento aparentemente linear, acompanhando o caminho dos spins invertidos. Abaixo, podemos observar este comportamento:

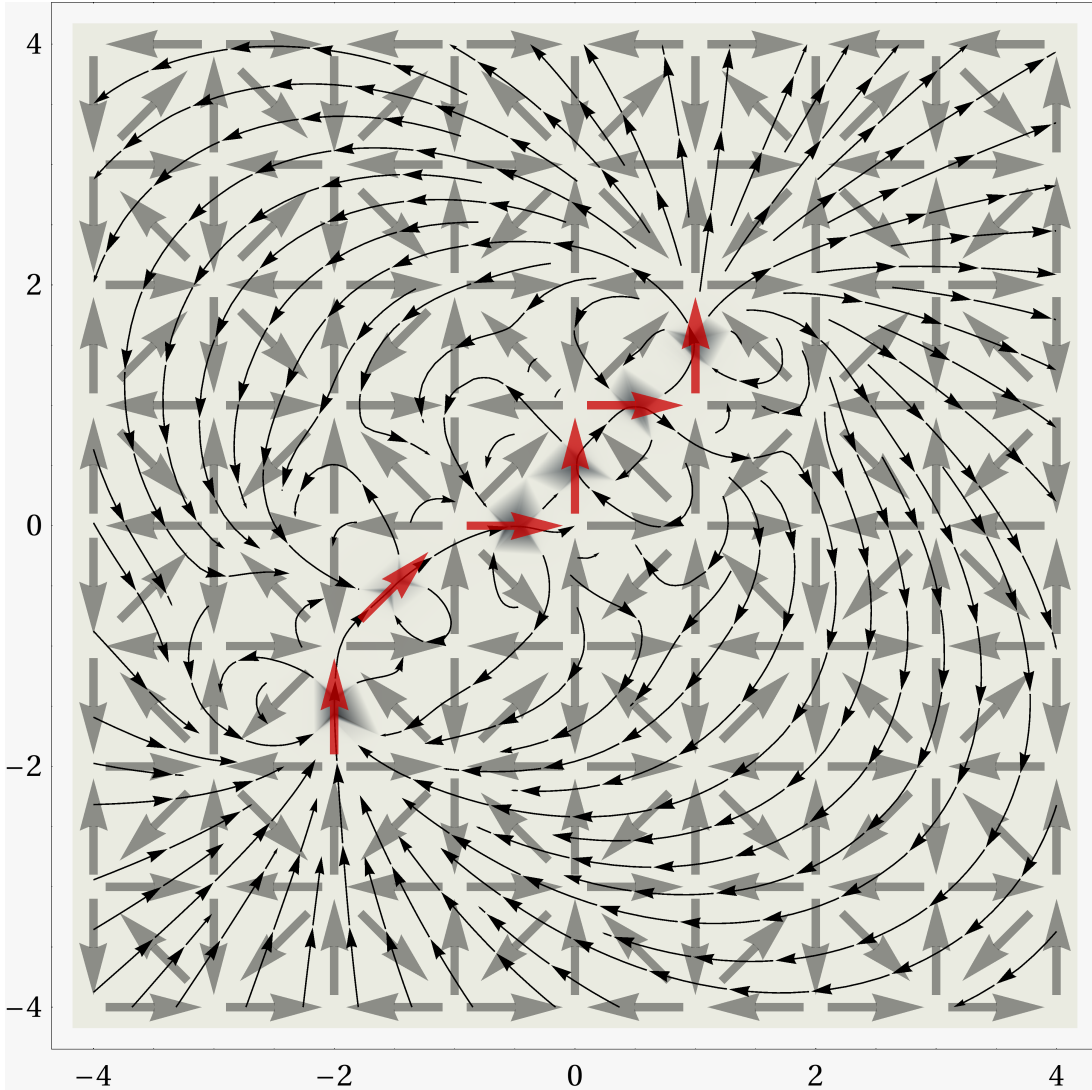


Figura 3.18: Gráfico ilustrando o comportamento das linhas de campo magnético das excitações sobre o estado fundamental de uma rede Tetrakis. Distantes das excitações, o sistema ainda aparenta um comportamento coulombiano para a interação entre dois monopolos de sinais opostos e próximo as excitações, ainda observamos um comportamento quasi-linear que acompanha o caminho por onde os spins foram invertidos.

Porém, igualmente ao caso para a rede snub, ao estudarmos a energia de formação das primeiras excitações sobre a configuração do estado fundamental, verificamos que o ajuste que melhor concorda aos resultados é dado pela expressão $V_{NL}(r) = -\frac{Q^2}{r} + BX(r) + E_0$ e também obtemos o termo $Q^2 < 0$, que nos leva às fisicamente inaceitáveis cargas imaginárias, como anteriormente. Os dados obtidos via simulação para a energia

de formação das excitações e os ajustes são dados na figura a seguir:

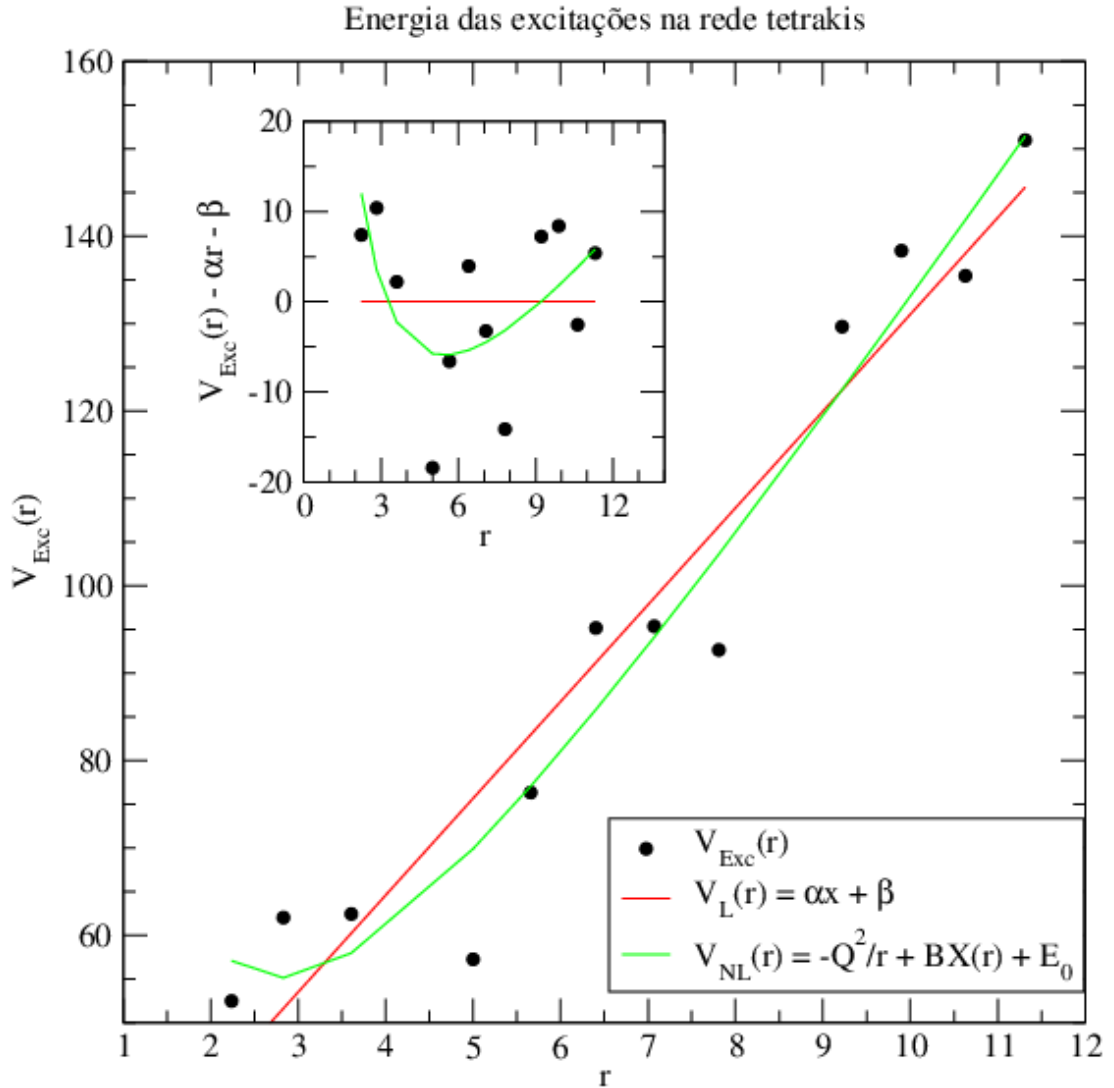


Figura 3.19: Gráficos interno e externo mostrando o comportamento da energia das excitações à medida em que as separamos na rede (pontos) e o comportamento dos ajustes linear (curva vermelha) e não-linear (curva verde). $X(r)$ nos fornece o comprimento da corda que conecta as excitações presentes nas extremidades da cadeia de spin invertidos.

Os valores típicos para as constantes de ajuste foram: $Q^2 = -115.3Da$, $B = 14.9D/a$ e $E_0 = -27.9D$ ($\alpha = 11.1D/a$, $\beta = 20.3D$).

Podemos ver então que, o comportamento das redes Snub e Tetrakis são muito similares, para não dizer praticamente idênticas. Podemos associar estes comportamentos a suas estruturas compostas através de triângulos e quadrados. Além disso, para ambos os casos, o número total de estados para cada célula unitária é elevado, o que pode levar a grandes degenerescências em estados com energias intermediárias, explicando parcialmente, o comportamento dos gráficos com máximos “*alargados*” para o calor específico. Infelizmente, ainda precisamos de mais estudos sobre estes sistemas, para que tenhamos total compreensão de todos estes processos, incluindo o comportamento das primeiras excitações sobre o estado fundamental.

3.4 Rede Cúbica

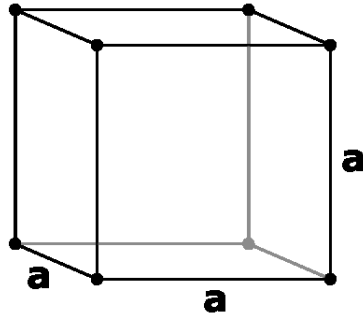


Figura 3.20: Estrutura fundamental de uma rede cúbica. Em nosso problema, trocaremos as arestas por spins do tipo Ising. Imagem removida de [74]

Neste problema e no subsequente, trataremos apenas da termodinâmica dos modelos. Esta escolha deu-se por motivos diferentes em cada um dos modelos. Naturalmente, nesta seção, começaremos pela rede cúbica. Esta rede é construída através da troca das arestas de uma rede cúbica por spins do tipo Ising. Podemos enxergar esta rede como sendo o análogo direto de uma rede quadrada em 3 dimensões espaciais. Além dos principais interesses já apresentados nos estudos das redes de gelos de spin bidimensionais anteriores, como por exemplo, a exploração dos efeitos de frustração geométrica sobre o sistema, na rede cúbica, temos outro interesse diretamente ligado ao tipo de interação do modelo. Como já sabemos, o sistema está sendo descrito através de uma interação do tipo dipolar 3.1, que possui uma dependência com o inverso do cubo da distância de separação entre os spins $\left(\frac{1}{r^3}\right)$. Em modelos tridimensionais, como a rede cúbica, o número total de spins cresce com o cubo do tamanho do sistema (L^3). Desta maneira, esperamos observar uma “competição” entre as interações do modelo e o número de spins presentes no sistema, coisa que não observamos em modelos bidimensionais³.

Como em uma rede cúbica, temos um total de 6 arestas para cada vértice da rede, na rede cúbica de gelos de spin também teremos 6 spins por vértice de interação. Isto nos fornece um total de $2^6 = 64$ distintas configurações para cada vértice de interação. Diferente dos 3 modelos apresentados anteriormente, onde apenas 2 configurações minimizavam a energia para seus vértices unitários, aqui na rede cúbica este número eleva-se para 12 distintas configurações que são capazes de minimizar a energia para cada vértice. Na próxima página, apresentamos 6 configurações que minimizam a energia do sistema, as seis demais obtemos simplesmente invertendo-se os spins das aqui apresentadas:

³Nestes modelos, o número de spins cresce com o quadrado do tamanho do sistema L^2 . Assim sendo, para distâncias suficientemente grandes, a influência dos spins começa a tornar-se desprezível.

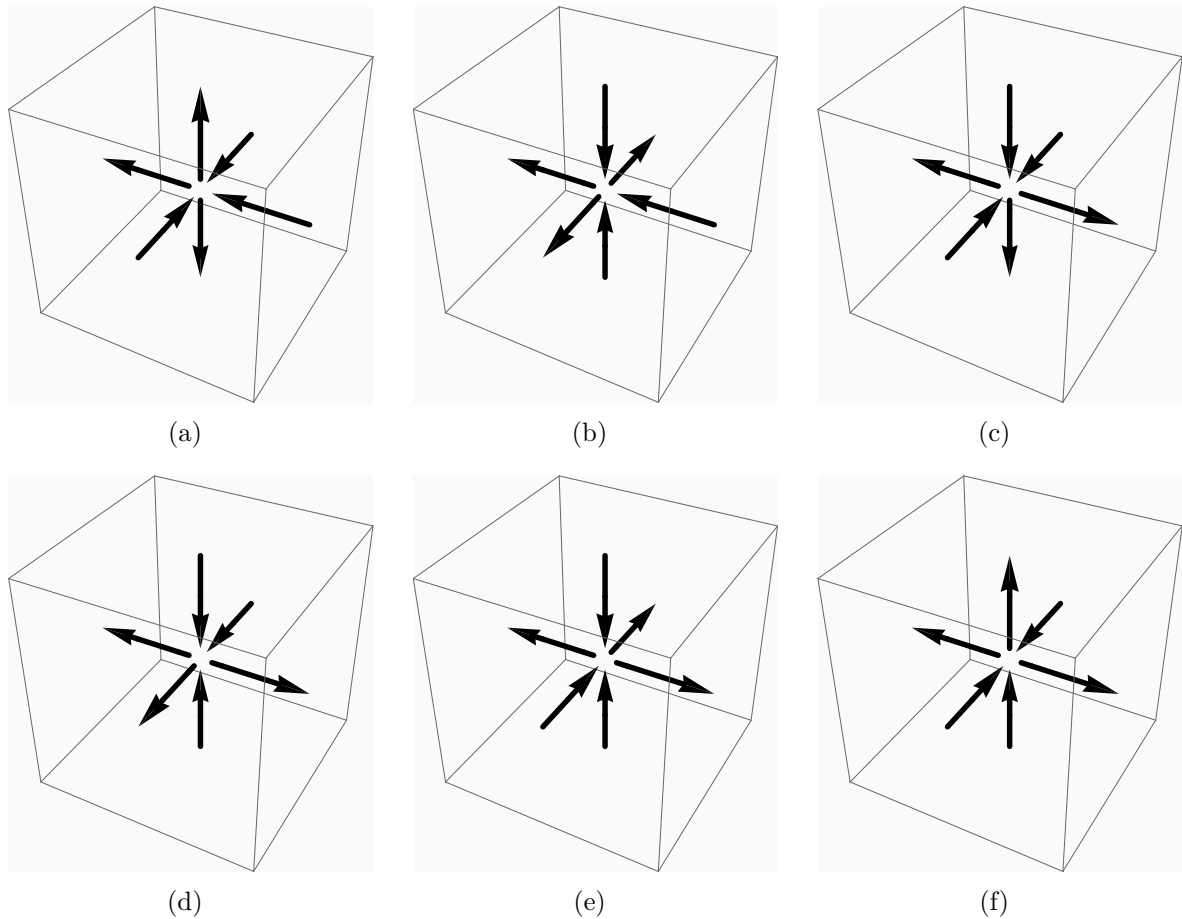


Figura 3.21: Seis (6) das doze (12) possíveis configurações que minimizam a energia para cada vértice da rede cúbica. As seis demais são obtidas simplesmente invertendo-se os spins das configurações anteriores.

Podemos notar que as configurações que satisfazem o estado fundamental do sistema são do tipo *3-in 3-out*. Além disso, os 3 spins entrando em cada vértice devem pertencer a um mesmo plano $P1$ e os 3 spins saindo de cada vértice devem pertencer a outro plano $P2 \neq P1$, ademais, estes planos devem ser perpendiculares entre si ($P1 \perp P2$). Outra importante informação a respeito das configurações que minimizavam a energia para cada vértice é que todas possuem uma magnetização diferente de zero, sempre apontando na direção de algum dos eixos coordenados ($\mathcal{O}x$, $\mathcal{O}y$ ou $\mathcal{O}z$), sendo que este eixo é determinado pela curva de interseção entre os planos $P1$ e $P2$.

Podemos agora, após uma maior compreensão dos estados que minimizam a energia do sistema, iniciar nossos estudos em sua termodinâmica. Naturalmente, para a rede cúbica, uma dificuldade tornar-se-á mais evidente: o acesso a grandes tamanhos do sistema. Como o número de spins do sistema é dado por $N = 3L^3$, rapidamente atingiremos grandes números de spin para o sistema mesmo estando em pequenos tamanhos de rede, o que nos deixa sujeitos a fortíssimos efeitos de tamanho finito. Na próxima página, apresentamos um gráfico da Energia por spin vs. a Temperatura para diferentes tamanhos do sistema:

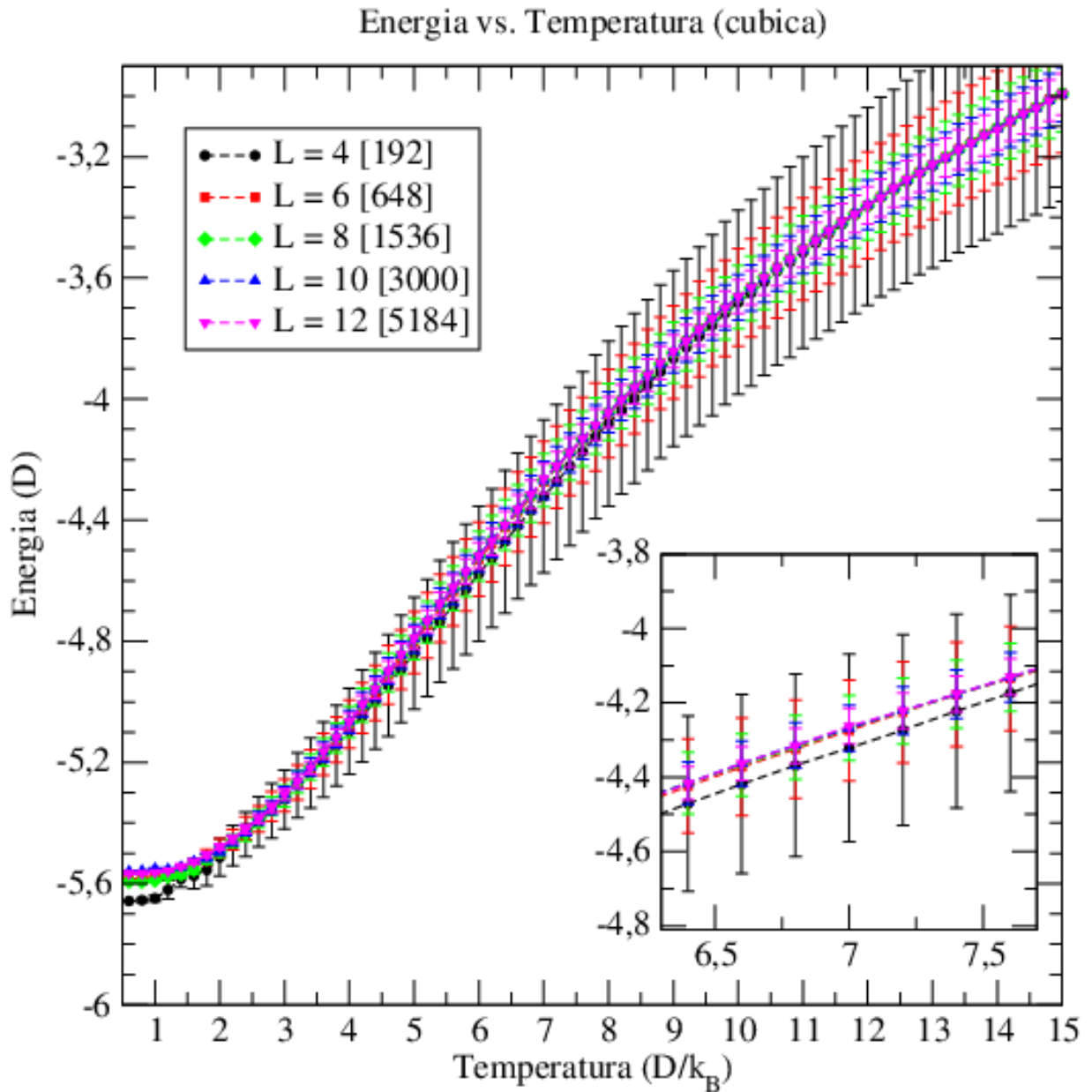


Figura 3.22: Gráfico ilustrando o comportamento da energia por spin vs. a temperatura para diferentes tamanhos do sistema. Apesar de sutil, no zoom presente no gráfico interno podemos notar uma separação entre as curvas de energia. O número entre colchetes na legenda representa o número de spins do sistema.

Acessamos em nossas simulações, redes com lados $L = 4, 6, 8, 10$ e 12 de forma que podemos notar o rápido crescimento no número de spins. Para redes tridimensionais, estes tamanhos estudados ainda são muitos pequenos para que possamos fazer inferências sobre o real comportamento do sistema, porém, apesar de extremamente sutil, no Zoom podemos notar uma pequena separação entre todos os gráficos para os tamanhos de rede estudados. Logo, para a rede cúbica, a princípio não possuímos a mesma invariância com o tamanho do sistema observada para as redes Snub e Tetrakis.

Ao calcularmos o calor específico, utilizando os resultados obtidos para média e para média quadrática da energia, pudemos observar um pico ligeiramente mais acentuado. Contudo, o comportamento dos pontos que compõem a curva do calor específico mostrou-se extremamente ruidoso, como podemos observar no gráfico a seguir:

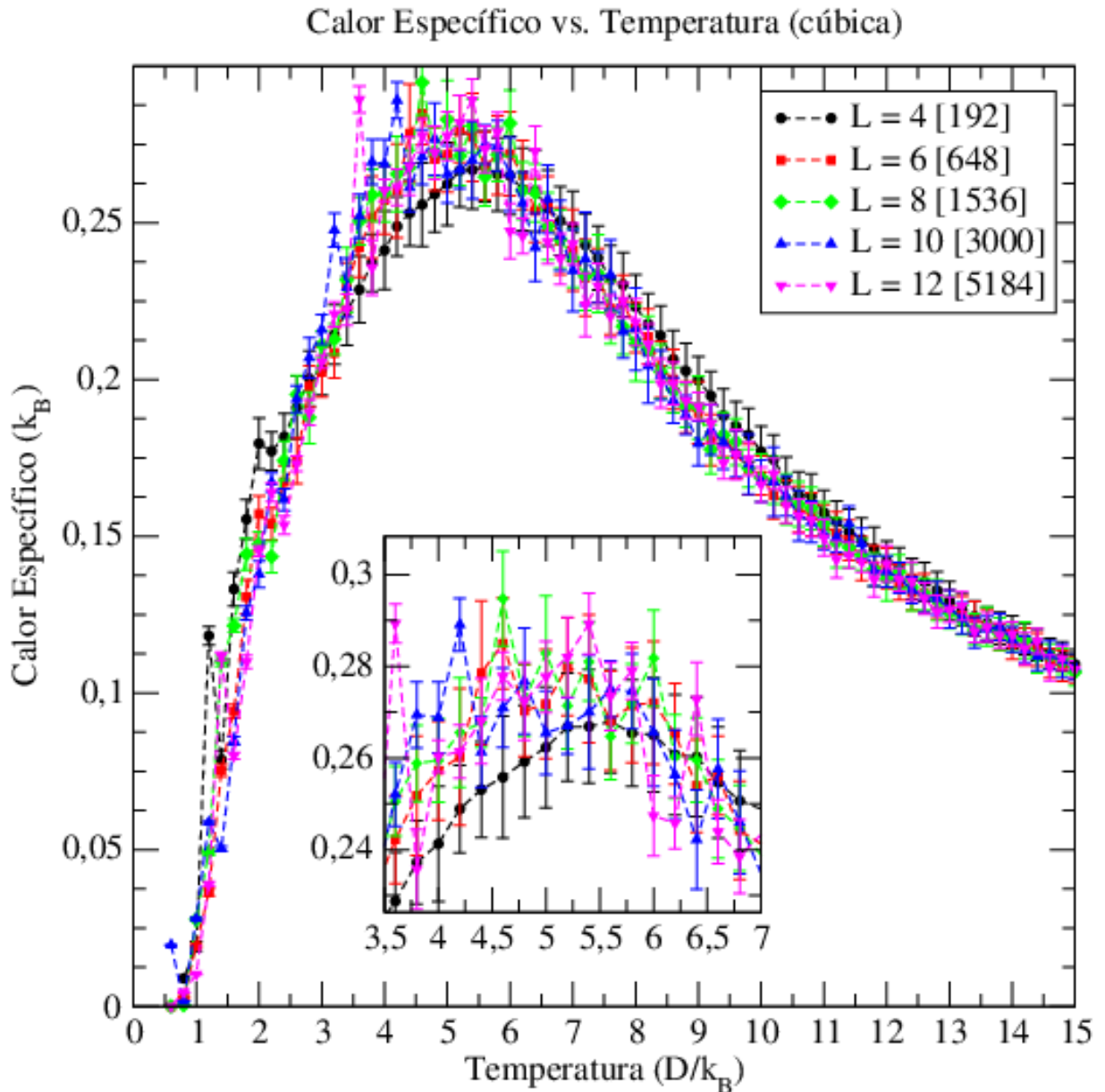
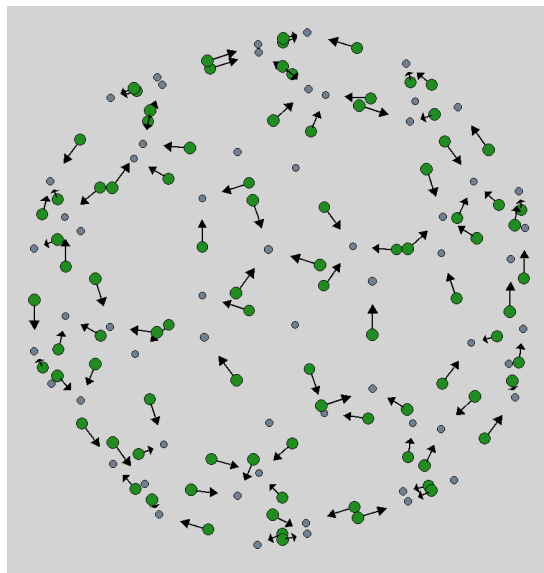
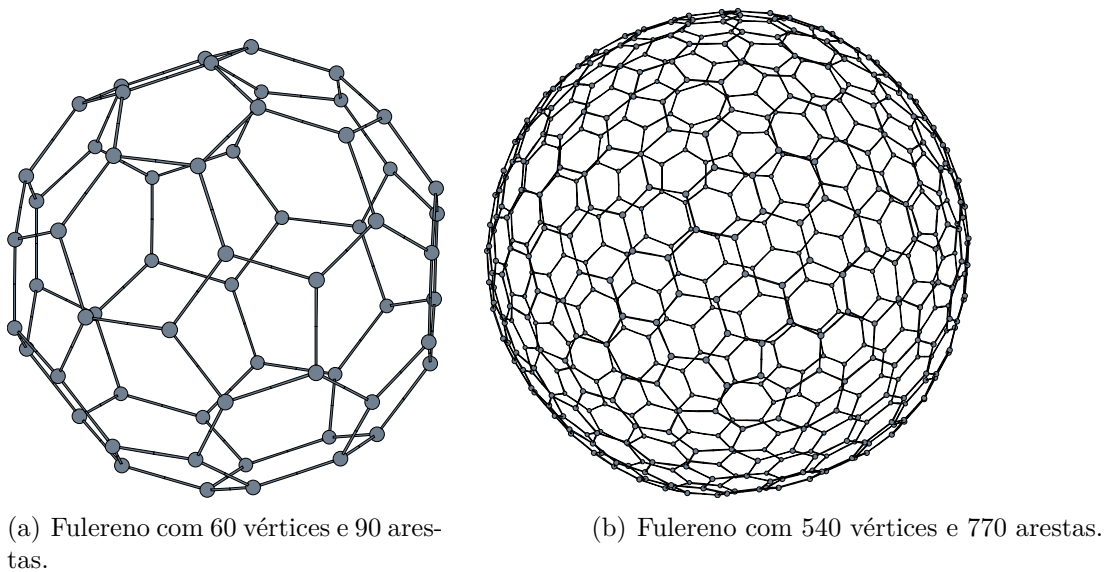


Figura 3.23: Calor específico por spin vs. Temperatura para rede cúbica.

Dentre os possíveis motivos para este comportamento ruidoso, podemos destacar os efeitos de finitude do sistema aliado a baixa amostragem estatística. Poderíamos, mesmo com este comportamento ruidoso, insistir na existência de uma sutil e longínqua separação entre as curvas para diferentes tamanhos do sistema próximo ao pico do calor específico (gráfico interno com Zoom) porém, estaríamos apelando para a interpretação de um resultado ainda inconcluso devido a necessidade de uma maior amostragem, além é claro, de maiores tamanhos de rede.

Devido ao tempo hábil para conclusão deste trabalho e ao fato de não termos o acesso a redes com $L > 14$, não fomos capazes de realizar a análise para as primeiras excitações sobre o estado fundamental deste sistema. No próximo capítulo, discutirei as futuras possibilidades de continuidade para este trabalho.

3.5 Rede Fulerenoidal



(c) Representação de uma rede fulerenoidal de gels de spin para rede com 60 vértices (os pontos cinzas representam os vértices e os verdes as localizações dos spins na rede).

Figura 3.24: Todas as figuras, (a), (b) e (c), foram geradas via XMakeMol.

Ao início do trabalho desta dissertação, um de nossos principais objetivos era o estudo destes modelos que seguem a mesma geometria de estruturas do tipo fullereno. Em sua grande maioria, estas estruturas respeitam um grande número de diferentes simetrias discretas, sendo a figura 3.24(a), chamada de *buckyball*, a estrutura conhecida com o maior número de diferentes simetrias discretas e já observada na natureza. Devido a suas estruturas naturalmente periódicas e ao grande número de simetrias, esperávamos observar novos e interessantes comportamentos para gels de spin que respeitassem esta geometria.

Apesar do êxito obtido com a simulação via método de Wang-Landau para alguns (poucos) tamanhos de rede neste modelo, a grande maioria dos resultados foi obtida

através do método de Metropolis. Sendo assim, todos os resultados apresentados de agora em diante foram gerados via método de Metropolis.

Como dissemos anteriormente, todas as redes fullerenoideas respeitam um grande número de simetrias discretas. Infelizmente, para diferentes tamanhos de rede, novas simetrias são respeitadas e inclusive, em grande parte dos casos, as simetrias observadas na rede predecessora não são mais respeitadas, mesmo levando-se em conta o grande número de isômeros para os novos tamanhos de rede. E como podemos ver no gráfico abaixo para o calor específico, esta diferença na estrutura da rede (e conseqüentemente nas simetrias respeitadas) teve grande influencia no comportamento do sistema:

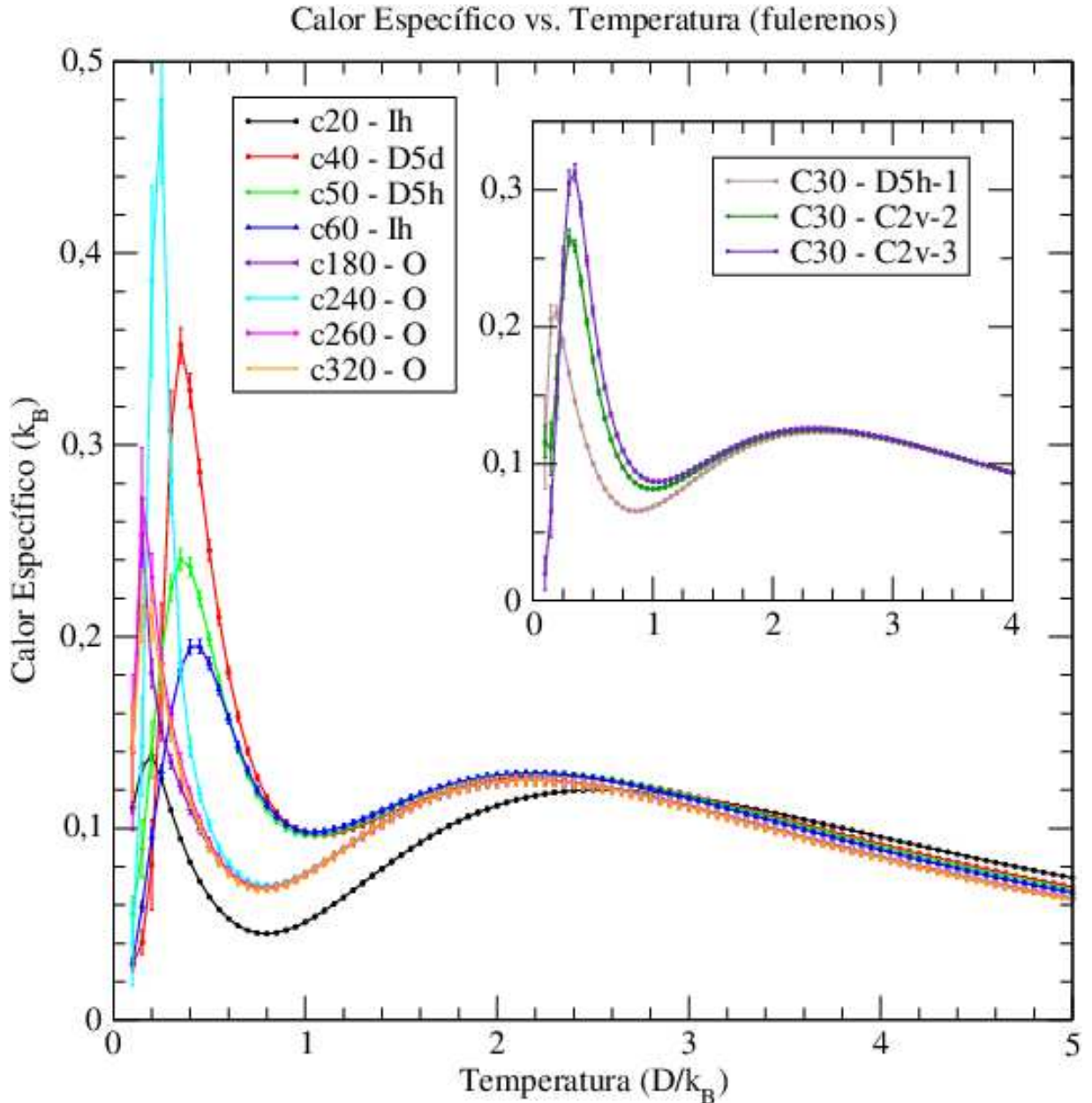


Figura 3.25: Calor Específico vs. Temperatura para diferentes tamanhos do sistema, respeitando diferentes simetrias. O gráfico interno mostra o comportamento para redes do mesmo tamanho, porém com distintas simetrias.

Neste momento, devemos ressaltar que as transições de fase e outros possíveis comportamentos críticos, em geral, estão relacionados com as simetrias do modelo em estudo [7]. Apesar do comportamento similar para os diferentes tamanhos do sistema,

em quase nada podemos inferir sobre criticalidade de uma possível transição de fase neste modelo. Como exemplo, segue abaixo o comportamento do primeiro pico do calor específico para este modelo:

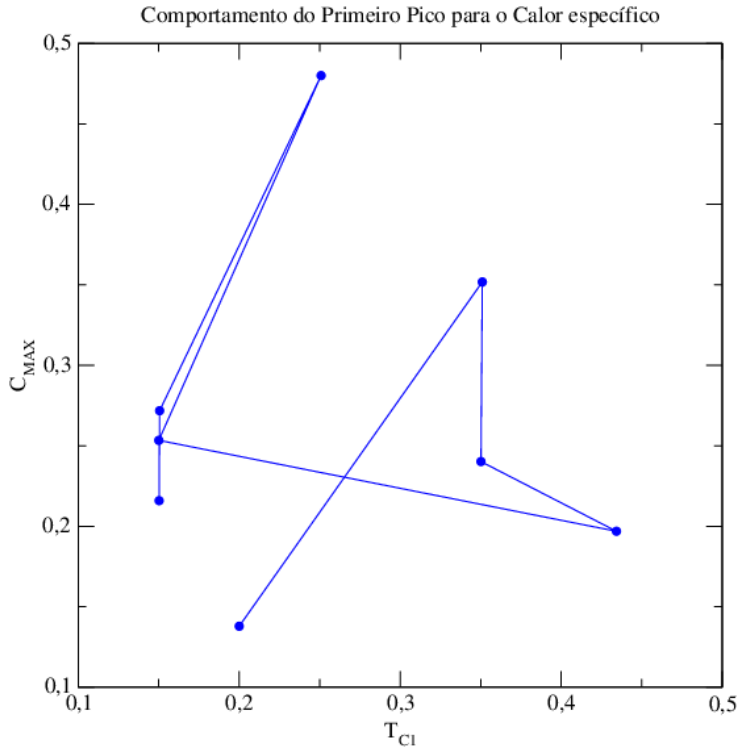


Figura 3.26: Gráfico do primeiro pico do calor específico vs. temperatura de ocorrência.

Ainda na Figura 3.25, o gráfico interno exemplifica 3 redes com 30 vértices e 45 spins, onde cada rede respeita uma simetria distinta apresentada na legenda. Mesmo para o iguais tamanhos de rede, podemos notar a grande diferença no comportamento do sistema devido somente à mudança da simetria que o sistema obedece.

Finalizando, é fácil notar que para cada tamanho do sistema os ângulos entre os spins mudam e, como as interações do modelo se dão através de produtos escalares (entre os próprios spins além do produto entre um spin e o vetor que o conecta a seu vizinho), é de certa forma, natural imaginar que o comportamento mude completamente quando alteramos o tamanho e as simetrias do sistema. E, apesar das diversas incursões com o intuito de estudar este modelo, não conseguimos mais informações do que as apresentadas anteriormente.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram estudados gelos de spin artificiais em diversas geometrias (quadrada, snub, tetrakis, cúbica e fulerenoidal), com interações exclusivamente do tipo dipolar, através de uma abordagem computacional baseada nos métodos de Metropolis e Wang-Landau.

Podemos considerar como satisfatória a implementação do programa que utiliza o método de Metropolis, uma vez que conseguimos realizar simulações e gerar resultados para todos os modelos apresentados anteriormente, inclusive de maneira otimizada. Com relação ao método de Wang-Landau, a implementação do programa obteve sucesso em gerar resultados somente para a rede quadrada. Para as demais, a empírica complexidade para se encontrar os parâmetros e janelas adequadas para realização das simulações impediram que fossemos capazes de implementá-lo para os demais modelos em um tempo hábil.

Como forma de verificar se a dinâmica do programa estava correta, utilizamos a rede quadrada de gelos de spin, cujo comportamento é bem conhecido. Desta, obtivemos sucesso no cálculo de grandezas termodinâmicas e na caracterização de sua transição de fase, além de uma precisa descrição do comportamento das excitações sobre o estado fundamental do sistema que são interpretadas como monopolos magnéticos do tipo Nambu.

Para as redes Snub e Tetrakis, várias similaridades foram observadas, incluindo a aparente invariância da energia e do calor específico com o tamanho do sistema e o comportamento (a princípio) anômalo das primeiras excitações sobre o estado fundamental do sistema, que se mostraram fisicamente inaceitáveis. Como perspectivas para trabalhos, na tentativa de solucionar estes problemas, pretendemos realizar simulações para maiores tamanhos de rede para verificarmos esta aparente invariância com o tamanho do sistema, além de um estudo mais profundo a respeito da existência ou não de uma transição de fase nestes modelos. Já com relação as primeiras excitações que surgem no sistema, pretendemos realizar uma estatística para estas excitações com o intuito de verificar e compreender melhor o seu real comportamento. Desta maneira, saberemos se estas excitações são realmente do tipo monopolo e se realmente são (ou não) fisicamente aceitáveis.

Para a rede cúbica, também necessitamos realizar simulações para maiores tamanhos de rede (apesar de atualmente sermos incapazes de atingir tamanhos de rede muito maiores aos aqui já apresentados), somente desta maneira poderemos identificar e classificar corretamente a possível transição de fase para este modelo, além é claro, de podermos realizar uma análise a respeito das primeiras excitações formadas sobre o estado fundamental deste sistema.

Por fim, com relação as redes fulerenoidais, podemos concluir que é inviável um estudo completo a respeito da termodinâmica e da fenomenologia deste sistema, para

pequenos tamanhos de rede. Entretanto, uma perspectiva para este trabalho é estudá-lo no limite para o número de hexágonos extremamente grande, de forma que localmente, em determinadas regiões, podemos considerá-la como sendo uma rede hexagonal plana. O objetivo aqui seria estudar os efeitos de curvatura gerados pelos 12 pentágonos fixos do sistema, no comportamento já bem conhecido para a rede hexagonal.

Referências Bibliográficas

- [1] H. K. Onnes; “*Further experiments with liquid helium D - On the change of the electrical resistance of pure metals at very low temperatures, etc. V. The disappearance of the resistance of mercury*”, Akademic Van Wetenschappen te Amsterdam **14**, 113-115 (1911)
Link: http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-94-009-2079-8_16
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer; “*Theory of superconductivity.*”, Physical Review **108**, 1175-1204 (1957).
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175>
- [3] P. A. M. Dirac; “*Quantised Singularities in the Electromagnetic Field*”, Proceedings of the Royal Society A **133**, 60-72 (1931).
Link: <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1931.0130>
- [4] Y. Nambu; “*Strings, Monopoles, and Gauge Fields*”, Physical Review D **10** no.12, 4262-4268 (1974).
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevD.10.4262>
- [5] G.'t Hooft; “*Magnetic monopoles in unified gauge theories*”, Nuclear Physics B **79** (2), 276-284 (1974).
Link: [http://dx.doi.org/10.1016/0550-3213\(74\)90486-6](http://dx.doi.org/10.1016/0550-3213(74)90486-6)
- [6] A. M. Polyakov; “*Particle Spectrum in the Quantum Field Theory*”, Journal of Experimental and Theoretical Physics **20**, 194-195 (1974).
Link: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1789/article_27297.shtml
Link: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1789/article_27297.pdf
- [7] M. Kardar; “*Statistical Physics of Fields*”, Cambridge University Press, (2007)
Link: <http://www.cambridge.org/us/academic/subjects/physics/statistical-physics/statistical-physics-fields>
- [8] C. Kittel; “*Introduction to Solid State Physics*”, Wiley, 8^a ed., (2004)
Link: <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-EHEP000803.html>
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin; “*Solid State Physics*”, Brooks Cole, 1^a ed., (1976)
- [10] W. A. Harrison; “*Solid State Theory*”, Dover Books on Physics, 1^a ed., (1980).
Link: <http://store.doverpublications.com/0486639487.html>
- [11] W. Jones, N. H. March; “*Theoretical Solid State Physics, Volume 1: Perfect Lattices in Equilibrium*”, Dover Books on Physics, New edition, (2011).
Link: <http://store.doverpublications.com/0486650154.html>

- [12] W. A. Moura-Melo, A. R. Pereira, L. A. S. Mól, A. S. T. Pires; “*Geometrical pinning of magnetic vortices induced by a deficit angle on a surface: Anisotropic spins on a conic space background*”, Physics Letters A **360**, 472-480 (2007)
Link: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2006.07.009>
- [13] R. L. Silva, A. R. Pereira, R. C. Silva, W. A. Moura-Melo, Et al.; “*Predicted defect-induced vortex core switching in thin magnetic nanodisks*”, Physical Review B **78**, 054423 (2008).
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.054423>
- [14] M. A. Amaral, R. L. Silva, A. R. Pereira, W. A. Moura-Melo; “*Discrete double core skyrmions in magnetic thin films*”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321**, 3360-33963 (2009)
Link: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.06.015>
- [15] B. J. Kim, H. Koh, Et al. ; “*Distinct spinon and holon dispersions in photoemission spectral functions from one-dimensional SrCuO₂*”, Nature Physics **2**, 397-401 (2006)
Link: <http://dx.doi.org/10.1038/nphys316>
- [16] Z. Merali; “*Not-quite-so elementary, my dear electron*”, Nature | News, 2012
Link: <http://www.nature.com/news/not-quite-so-elementary-my-dear-electron-1.10471>
- [17] D. J. E. Callaway ; “*Random matrices, fractional statistics, and the quantum Hall effect*”, Physical Review B **43**, 8641-8643 (1991)
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8641>
- [18] V. J. Goldman, B. Su ; “*Resonant Tunneling in the Quantum Hall Regime: Measurement of Fractional Charge*”, Science **267** no. 5200, 1010-1012 (1995)
Link: <http://dx.doi.org/10.1126/science.267.5200.1010>
- [19] R. de-Picciotto, M. Reznikov, M. Heiblum, V. Umansky, G. Bunin, D. Mahalu ; “*Direct observation of a fractional charge*”, Nature **389**, 162-164 (1997).
Link: <http://dx.doi.org/10.1038/38241>
- [20] J. Martin, S. Ilani, Et al.; “*Localization of Fractionally Charged Quasi-Particles*”, Science **305** no. 5686, 980-983 (2004)
Link: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1099950>
- [21] G. Toulouse; “*Theory of the frustration effect in spin glasses: I.*”, Communications on Physics 2 no.4, 115-119 (1977)
- [22] K. H. Fischer, J. A. Hertz; “*Spin Glasses*”, Cambridge University Press, 1993
Link: <http://ebooks.cambridge.org/ebook.jsf?bid=CBO9780511628771>
- [23] H. T. Diep; “*Frustrated spin systems*”, World Scientific, 2004
Link: <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/5697>
- [24] R. M. F. Houtappel; “*Order-disorder in hexagonal lattices*”, Physica **16** no.5, 425-455 (1950)
Link: [http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(50\)90130-3](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(50)90130-3)
- [25] M. F. Collins, O. A. Petrenko; “*Triangular antiferromagnets*”, Canadian Journal of Physics **75** no.9, 605-655 (1997)
Link: <http://dx.doi.org/10.1139/p97-007>

- [26] R. Moessner; “*Magnets with strong geometric frustration*”, Canadian Journal of Physics **79** no.11-12, 1283-1294 (2001)
Link: <http://dx.doi.org/10.1139/p01-123>
- [27] R. Moessner, A. R. Ramirez; “*Geometrical Frustration*”, Physics Today **59** no.2, 24-29 (2006)
Link: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2186278>
- [28] S. Jin, A. Sen, A. W. Sandvik ; “*Ashkin-Teller Criticality and Pseudo-First-Order Behavior in a Frustrated Ising Model on the Square Lattice*”, Physical Review Letters **108**, 045702 (2012)
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.045702>
- [29] L. D. C. Jaubert, J. T. Chalker, P. C. W. Holdsworth, R. Moessner ; “*Three-Dimensional Kasteleyn Transition: Spin Ice in a [100] Field*”, Physical Review Letters **100**, 067207 (2008)
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.067207>
- [30] T. Fennell, O. A. Petrenko, B. Fåk, J. S. Gardner, S. T. Bramwell, B. Ouladdiaf ; “*Neutron scattering studies of the spin ices $Ho_2Ti_2O_7$ and $Dy_2Ti_2O_7$ in applied magnetic field*”, Physical Review B **72**, 224411 (2005)
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.224411>
- [31] D. J. Griffiths; “*Introdução a Eletrodinâmica*”, Pearson Addison Wesley, 3^a ed. (2011)
Link: <http://loja.pearson.com.br/eletrodinamica-9788576058861/p>
- [32] J. D. Jackson; “*Classical Electrodynamics*”, Wiley , 3^a ed. (1998).
Link: <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-047130932X.html>
- [33] K. D. Machado; “*Eletromagnetismo Vol. 2*”, Toda palavra editora, (2013)
- [34] D. J. Griffiths; “*Mecânica Quântica*”, Pearson Education, 2^a ed. (2011)
Link: <http://loja.pearson.com.br/mecanica-quantica-9788576059271/p>
- [35] J. J. Sakurai, J. Napolitano; “*Mecânica Quântica Moderna*”, Bookman, 2^a ed. (2012)
Link: <http://www.grupoa.com.br/livros/fisica/mecanica-quantica-moderna/9788565837095>
- [36] M. Kardar ; “*Statistical Physics of Particles*”, Cambridge University Press, (2007).
Link: <http://www.cambridge.org/us/academic/subjects/physics/statistical-physics/statistical-physics-particles>
- [37] S. Salinas; “*Introdução a Física Estatística*”, Edusp, 2^a ed. (2005)
Link: <http://www.edusp.com.br/detlivro.asp?id=39858>
- [38] A. Aharoni; “*Introduction to the theory of Ferromagnetism*”, Oxford Science Publications, 2^a ed. (2000)
Link: <https://global.oup.com/academic/product/introduction-to-the-theory-of-ferromagnetism-9780198508090?cc=us&lang=en&>
- [39] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, K. W. Godfrey; “*Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $Ho_2Ti_2O_7$* ”, Physical Review Letters **79** no.13, 2554-2557 (1997).
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2554>

- [40] S. T. Bramwell, M. J. Harris; “*Frustration in Ising-type spin models on the pyrochlore lattice*”, Journal of Physics: Condensed Matter **10** no.14, 215-220 (1998)
Link: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/10/14/002>
- [41] K. Matsuhira, Y. Hinatsu, K. Tenya, T. Sakakibara; “*Low temperature magnetic properties of frustrated pyrochlore ferromagnets $Ho_2Sn_2O_7$ and $Ho_2Ti_2O_7$* ”, Journal of Physics: Condensed Matter **12** no.40, 649-656 (2000)
Link: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/12/40/103>
- [42] H. Kadowaki, Y. Ishii, K. Matsuhira, Y. Hinatsu; “*Neutron scattering study of dipolar spin ice $Ho_2Sn_2O_7$: Frustrated pyrochlore magnet*”, Physical Review B **65** no.14, 144421 (2002).
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.144421>
- [43] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J Cava, R. Siddharthan, B. S. Shastry; “*Zero-point entropy in ‘spin ice’*”, Nature **399**, 333-335 (1999).
Link: <http://dx.doi.org/10.1038/20619>
- [44] H. R. Molavian, M. J. P. Gingras, B. Canals; “*Dynamically induced frustration as a route to a quantum spin ice state in $Tb_2Ti_2O_7$ via virtual crystal field excitations and quantum many-body effects*”, Physical Review Letters **98** no.15, 157204 (2007).
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.157204>
- [45] C. Castelnovo, R Moessner, S. L. Sondhi; “*Magnetic Monopoles in spin ice*”; Nature **451**, 42-45 (2008)
Link: <http://dx.doi.org/10.1038/nature06433>
- [46] J. D. Bernal, R. H. Fowler; “*A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions*”, Journal of Chemical Physics **1** no. , 515-548 (1933)
Link: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1749327>
- [47] S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras; “*Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials*”, Science **294** no.5546, 1495-1501 (2001)
Link: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1064761>
- [48] M. J. P. Gingras; “*Spin Ice*”, arXiv:0903.2772v1, 1-33 (2009)
Link: <http://arxiv.org/abs/0903.2772>
- [49] W. F. Giaquque, M. F. Ashley; “*Molecular Rotation in Ice at 10K. Free Energy of Formation and Entropy of Water*”, Physical Review **43**, 81 (1933)
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.43.81.2>
- [50] L. Pauling; “*The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement*”, Journal of the American Chemical Society **57**, 2680-2684 (1935).
Link: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01315a102>
- [51] W. F. Giaquque, J. W. Stout; “*The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273 degrees K*”, Journal of the American Chemical Society **58**, 1144-1150 (1936)
Link: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01298a023>

- [52] M. J. P. Gingras; “*Observing Monopoles in a Magnetic Analog of Ice*”, *Science* **326**, 375-376 (2009)
Link: <http://www.sciencemag.org/content/326/5951/375>
- [53] S. T. Bramwell, S. R. Giblin, S. Calder, R. Aldus, D. Prabhakaran, T. Fennell; “*Measurement of the charge and current of magnetic monopoles in spin ice*”, *Nature* **461**, 956-959 (2009)
Link: <http://dx.doi.org/10.1038/nature08500>
- [54] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, S. T. Bramwell; “*Magnetic Coulomb Phase in the Spin Ice $Ho_2Ti_2O_7$* ”, *Science* **326** no.5951, 415-417 (2009)
Link: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1177582>
- [55] D. J. P. Morris, D. A. Tennant, S. A. Grigera, B. Klemke, C. Castelnovo, R. Moessner, C. Czternasty, M. Meissner, K. C. Rule, J. U. Hoffmann, K. Kiefer, S. Gerischer, D. Slobinsky, R. S. Perry; “*Dirac Strings and Magnetic Monopoles in the Spin Ice $Dy_2Ti_2O_7$* ”, *Science* **326** no.5951, 411-414 (2009).
Link: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1178868>
- [56] R. F. Wang, C. Nisoli, R. S. Freitas, J. Li, W. McConville, B. J. Cooley, M. S. Lund, N. Samarth, C. Leighton, V. H. Crespi, P. Schiffer; “*Artificial ‘spin ice’ in a geometrically frustrated lattice of nanoscale ferromagnetic islands*”, *Nature* **439** no.7074, 303-306 (2006)
Link: <http://dx.doi.org/10.1038/nature04447>
- [57] R. F. Wang, J. Li, W. McConville, C. Nisoli, X. Ke, J. W. Freeland, V. Rose, M. Grimsditch, P. Lammert, V. H. Crespi, P. Schiffer; “*Demagnetization protocols for frustrated interacting nanomagnet arrays*”, *Journal of Applied Physics* **101** Issue 9, 09J104 - 09J104-3 (2007)
Link: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2712528>
- [58] Z. Budrikis, P. Politi, R. L. Stamps; “*Diversity Enabling Equilibration: Disorder and the Ground State in Artificial Spin Ice*”, *Physical Review Letters* **107** Issue 21, 217204 (2011)
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.217204>
- [59] L. A. Mól, R. L. Silva, R. C. Silva, A. R. Pereira, W. A. Moura-Melo, B. V. Costa; “*Magnetic monopole and string excitations in two-dimensional spin ice*”, *Journal of Applied Physics* **106** Issue 6, 063913 - 063913-5 (2009)
Link: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3224870>
- [60] R. C. Silva, R. J. C. Lopes, L. A. S. Mól, W. A. Moura-Melo, G. M. Wysin, A. R. Pereira; “*Nambu monopoles interacting with lattice defects in a two-dimensional artificial square spin ice*”, *Physical Review B* **87**, 014414 (2013)
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.014414>
Link Kaleidoscope: <http://journals.aps.org/prb/kaleidoscope/prb/87/1/014414>
- [61] L. A. S. Mól, A. R. Pereira, W. A. Moura-Melo; “*Extending spin ice concepts to another geometry: The artificial triangular spin ice*”, *Physical Review B* **85**, 184410 (2012)
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.184410>
Erratum Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.219902>

- [62] S. Ladak, D. E. Read, G. K. Perkins, L. F. Cohen, W. R. Branford; “*Direct observation of magnetic monopole defects in an artificial spin-ice system*”, *Nature Physics* **6**, 359-363 (2010).
Link: <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1628>
- [63] J. Li, X. Ke, S. Zhang, D. Garand, C. Nisoli, P. Lammert, V. H. Crespi, P. Schiffer; “*Comparing artificial frustrated magnets by tuning the symmetry of nanoscale permalloy arrays*”, *Physical Review B* **81**, 092406 (2010).
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.092406>
- [64] M. J. Morrison, T. R. Nelson, C. Nisoli; “*Unhappy vertices in artificial spin ice: new degeneracies from vertex frustration*”, *New Journal of Physics* **15**, 045009 (2013)
Link: <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/15/4/045009>
- [65] R. P. Loreto, L. A. Morais, C. I. L. de Araujo, W. A. Moura-Melo, A. R. Pereira, R. C. Silva, F. S. Nascimento, L. A. S. Mól; “*Emergence and mobility of monopoles in a unidirectional arrangement of magnetic nanoislands*”, *Nanotechnology* **26** Issue 29, 295303 (2015)
Link: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/26/29/295303>
- [66] Ernst Ising; “*Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus*”, *Zeitschrift für Physik* **31**, 253-258 (1925)
Link: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02980577>
- [67] Lars Onsager; “*Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*”, *Physical Review* **65** Issue 3-4, 117-149 (1944).
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.65.117>
- [68] D. P. Landau, K. Binder; “*A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*”, Cambridge University Press 3rded. (2013)
Link: <http://www.cambridge.org/br/academic/subjects/physics/statistical-physics/guide-monte-carlo-simulations-statistical-physics-3rd-edition?format=PB>
- [69] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller; “*Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*”, *The Journal of Chemical Physics* **21** Issue 6, 1087-1092 (1953)
Link: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1699114>
- [70] R. J. Glauber; “*Time-Dependent Statistics of the Ising Model*”, *Journal of Mathematical Physics* **4** Issue 2, 294-307 (1963)
Link: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1703954>
- [71] H. Müller-Krumbhaar, K. Binder; “*Dynamic properties of the Monte Carlo method in statistical mechanics*”, *Journal of Statistical Physics* **8**, 1-24 (1973)
Link: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01008440>
- [72] F. Wang, D. P. Landau; “*Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States*”, *Physical Review Letters* **86** Issue 10, 2050-2053 (2001)
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2050>
- [73] F. Wang, D. P. Landau; “*Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram*”, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **64** Issue 5, 056101 (2001)
Link: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.64.056101>

[74] Link: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c6/Lattic_simple_cubic.svg/406px-Lattic_simple_cubic.svg.png