


1. Publicação nº <i>INPE-2194-TDL/061</i>	2. Versão	3. Data <i>Agosto, 1981</i>	5. Distribuição <input type="checkbox"/> Interna <input checked="" type="checkbox"/> Externa <input type="checkbox"/> Restrita
4. Origem <i>DTE</i>	Programa <i>DIC</i>		
6. Palavras chaves - selecionadas pelo(s) autor(es) <i>SPIN GLASS</i> <i>CALOR ESPECÍFICO</i> <i>ANISOTROPIA</i> <i>TRANSIÇÃO DE FASE</i> <i>SUSCETIBILIDADE</i>			
7. C.D.U.: <i>539.2</i>			
8. Título <i>INPE-2194-TDL/061</i> <i>EFEITOS DE ANISOTROPIA ALEATÓRIA EM UM SPIN GLASS DE ISING</i>		10. Páginas: <i>50</i>	
		11. Última página: <i>E.3</i>	
9. Autoria <i>Maria Cristina Forti</i>		12. Revisada por <i>Ram Kishore</i> <i>Ram Kishore</i>	
Assinatura responsável <i>Mashim Faeh</i>		13. Autorizada por <i>Nelson de Jesus Parada</i> <i>Nelson de Jesus Parada</i> Diretor	
14. Resumo/Notas <i>Estudam-se neste trabalho as propriedades termodinâmicas de um "spin glass", através da teoria de campo médio de Edwards e Anderson, por um modelo de Ising. Consideram-se os efeitos de campo cristalino, que permitem que o parâmetro de campo cristalino flutue em torno de um valor médio (R_0). Supõe-se que a interação de troca é aleatória, de alcance finito e de valor médio nulo. Esse modelo mostra as fases paramagnéticas e o "spin glass". A energia livre é calculada utilizando-se o método de réplicas. Assim, obtiveram-se o parâmetro de ordem (q), as suscetibilidades paralela e perpendicular e o calor específico em função da temperatura; essas curvas mostram a transição de fase (paramagnetismo $q=0$ para "spin glass" $q \neq 0$) na temperatura de transição T_g.</i>			
15. Observações <i>Tese de Mestrado em Eletrônica e Telecomunicações/Materiais aprovada em 05 de janeiro de 1981.</i>			


Aprovada pela Banca Examinadora
em cumprimento dos requisitos exigidos
para a obtenção do Título de Mestre em
Eletrônica e Telecomunicações

Dr. Ivan Costa da Cunha Lima



Presidente

Dr. Ram Kishore




Orientador

Dr. Antonio Ferreira da Silva



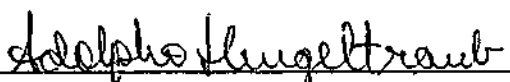
Membro da Banca

Dr. Koung-An Chao



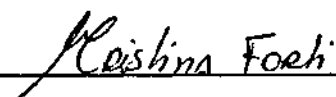
Membro da Banca
-convidado-

Dr. Adolpho Hengeltraub



Membro da Banca
-convidado-

Maria Cristina Forti



candidata

São José dos Campos, 05 de janeiro de 1981

INDICE

	<u>Pág.</u>
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	v
<u>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</u>	1
<u>CAPÍTULO II - TEORIA DE "SPIN GLASS"</u>	5
<u>CAPÍTULO III - MODELO DE ISING COM ANISOTROPIA ALEATÓRIA</u>	9
<u>CAPÍTULO IV - RESULTADOS E CONCLUSÕES</u>	15
4.1 - Apresentação dos Resultados	15
4.1.1 - R no intervalo 0,0 e 0,1	23
4.1.2 - R maior do que 0,1	24
4.2 - Conclusões	26
AGRADECIMENTOS	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
APÊNDICE A - INTERAÇÃO RKKY	
APÊNDICE B - DEMONSTRAÇÃO DA IDENTIDADE II.2	
APÊNDICE C - EXPRESSÃO DA APROXIMAÇÃO MOLECULAR	
APÊNDICE D - CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE PELO MÉTODO DE RÉPLICAS	
APÊNDICE E - CÁLCULO DA SUSCETIBILIDADE PERPENDICULAR (χ_1)	

ABSTRACT

The thermodynamic properties of an Ising model for a spin glass are studied by mean field theory following Edwards and Anderson. Crystal field effects are considered and the crystal field parameter fluctuates about a mean value (R_0). The exchange is random with finite range but has a mean value equal to zero. This model exhibits paramagnetic and spin glass phases. The free energy is calculated by means of replica procedure. Then, the order parameter (q), the parallel and perpendicular susceptibilities and the specific heat are obtained as functions of temperature; these curves show a phase transition (paramagnetic $q=0$ to spin glass $q\neq 0$) at the critical temperature T_g .

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
IV.1 - Parâmetro de ordem para o "spin glass" $q = \overline{\langle S_z \rangle^2}$, em função da temperatura para vários valores do parâmetro de campo cristalino R_0 , com flutuação $R = 0,06$	16
IV.2 - Diagrama de fase para R maior do que $0,1$ e para T_g em função de R_0	17
IV.3 - Suscetibilidades em campo zero em função da temperatura para $R_0 = 0,0$	18
IV.4 - Parâmetro de ordem $q = \overline{\langle S_z \rangle^2}$ em função da temperatura para o valor $R=1$, e para vários valores de R_0	19
IV.5 - Diagrama de fase para R no intervalo $[0,; 0,1]$ e para T_g em função de R_0	20
IV.6 - Calor específico em função da temperatura obtido por Ghatak e Sherrington.....	21
IV.7 - Calor específico em função da temperatura para $R_0 = 0,0$	21
IV.8 - Calor específico em função da temperatura para $R_0 = 0,0$.	22
IV.9 - Suscetibilidades paralela (b) e perpendicular (a) em função da temperatura $R_0 = 0,0$	23
IV.10 - Energia livre em função da temperatura para $R = 1$ e $R = 0,06$	25
IV.11 - Calor específico em função da temperatura para $R_0 = 5,0$, $R = 0,06$ e $R = 1,0$	25

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Denomina-se liga magnética o sistema constituído por um meio não-magnético, no qual se acha diluída uma substância magnética. Solventes são usualmente metais simples - como os metais normais ou nobres - e os de transição. Solutos magnéticos podem ser classificados como: solutos de "momento bom", solutos sem momento e solutos de momento intermediário (Coles, 1973). Solutos de "momento bom" são aqueles cuja suscetibilidade magnética assemelha-se à de sais magnéticos diluídos. Esses sistemas possuem momentos localizados como na fase paramagnética. Os solutos sem momento são aqueles em que a variação da suscetibilidade no meio é pequena e independente da temperatura. Solutos com momento intermediário possuem, acima de uma determinada temperatura característica T^* , uma suscetibilidade do tipo Curie-Weiss (Martin, 1967), devido a momentos localizados; abaixo dessa temperatura, comportam-se como solutos sem momento. Para solutos de "momento bom" T^* é da ordem de 10^{-3} K; para os de momento intermediário, da ordem de 10^0 K; e para os sem momento, da ordem de 10^3 K (Coles, 1973).

A interação de troca entre momentos localizados e elétrons de condução dá origem a um acoplamento de longo alcance entre esses momentos. Esse acoplamento é descrito pela interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) (White, 1970) que é uma função oscilatória da distância entre os momentos. Tal interação introduz um acoplamento misto (paralelo e antiparalelo) entre os momentos; portanto, não há ordem de longo alcance de tipo periódico como a ferromagnética ou a antiferromagnética.

Um sistema "spin glass" é uma liga diluída - de átomos de "momento bom", distribuídos aleatoriamente num meio não-magnético com interação do tipo RKKY que possui a seguinte característica:

- esfriado sob condição de campo externo nulo, o sistema atinge uma temperatura característica, na qual os momentos localizados são congelados em campos moleculares locais, e têm distribuição de magnitude e direção tal que a magnetização total do sistema é nula (Coles, 1973).

Na tentativa de explicar o tipo de ordem magnética observada experimentalmente (Cannella e Mydosh, 1972) em ligas diluídas do tipo "spin glass", Edwards e Anderson (1975) propuseram uma nova teoria clássica de campo médio, que prevê a ordem magnética "spin glass" abaixo de certa temperatura T_g . A partir da média em configuração da energia livre, eles obtiveram uma equação autoconsistente para o parâmetro de ordem $q(T)$, derivada da hipótese de que as constantes de acoplamento J_{ij} , são independentes e obedecem a uma distribuição gaussiana. Edwards e Anderson (1975) previram a existência do pico em suscetibilidade (observado experimentalmente por Cannella e Mydosh, 1972), porém previram também outro em calor específico, além do comportamento clássico desse último quando a temperatura tende a zero absoluto.

A fim de estudar melhor o comportamento das propriedades termodinâmicas em baixas temperaturas, Fisher (1975) refez essa teoria com base num tratamento quântico, como haviam sugerido Edwards e Anderson (1975). Neste trabalho, Fisher (1975) obteve um calor específico proporcional à temperatura na região próxima a zero, como observado experimentalmente (Zimmerman e Hoare, 1960), e obteve novamente os picos em suscetibilidade e em calor específico. Por outro lado, cálculos de calor específico, feitos por Binder e Schröder (1976), que usam o método de Monte Carlo, evidenciam apenas a existência de um máximo, como observado experimentalmente (Wenger e Keeson, 1975).

Segundo Fisher (1977), essa discrepância entre resultados teóricos e experimentais ocorrem devido à própria aproximação do campo molecular.

Smith (1975) propõe uma teoria para "spin glass", baseada na formação de "clusters". Um "cluster" magnético é definido como um aglomerado de spins, acoplados através da interação de troca, a qual possui magnitude maior do que a energia térmica. Quando a temperatura é abaixada, esses "clusters" crescem até atingir o limite de percolação em $T = T_g$. Foi observado que para $T < T_g$ os spins estão congelados num "cluster" infinito (Smith, 1975). Os resultados do método de "cluster" não contrariam os obtidos pelo método de Edwards e Anderson (Fisher, 1977).

Kirkpatrick e Sherrington (1977) examinaram a situação em que a interação de troca é aleatória, com distribuição gaussiana e alcance infinito. Estudaram as fases ferromagnética e "spin glass", e concluíram que as aproximações implícitas do modelo de Edwards e Anderson (1975) levam a erros quantitativos para temperaturas inferiores a T_g , mas permitem estabelecer, em termos quantitativos, um quadro bastante próximo do verdadeiro.

Até então, efeitos de campo cristalino não haviam sido considerados (Moffitt e Ballhausen, 1956). Evidências experimentais mostram que esse efeito é importante (Kouvel, 1961; Monot et alii, 1979).

Ghatak e Sherrington (1977) incluíram esse efeito em um modelo de Ising (Wagner, 1972) com interação de troca aleatória. Nesse trabalho, eles obtiveram um pico na suscetibilidade paralela e outro, bem menos pronunciado, na suscetibilidade perpendicular, evidenciando o caráter anisotrópico da suscetibilidade.

No presente trabalho, são estudados os efeitos produzidos pela aleatoriedade no parâmetro de campo cristalino sobre as propriedades termodinâmicas do "spin glass", atribuindo-se uma distribuição gaussiana à anisotropia.

No Capítulo II apresenta-se o modelo de Heisenberg (Martin, 1967) sem anisotropia, e comentam-se os resultados obtidos com esse modelo; introduzem-se também os conceitos de transição de fase e

o parâmetro de ordem, bem como o método empregado para o cálculo da energia livre. No Capítulo III apresenta-se o modelo de Ising com anisotropia, através do qual se apresenta a técnica de cálculo para as várias propriedades termodinâmicas.

Os resultados numéricos, conclusões, alguns trabalhos recentes e sugestões são discutidos no Capítulo IV. Para não prejudicar a continuidade da exposição, os detalhes de cálculo e alguns tópicos de interesse são apresentados em apêndices.

CAPÍTULO II

TEORIA DE "SPIN GLASS"

Um sistema "spin glass" pode ser tratado através do hamiltoniano de Heisenberg

$$H = \sum_{(ij)} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (II.1)$$

onde \vec{S}_i é o momentum de spin resultante do átomo i ; e J_{ij} é a interação de troca entre momentos magnéticos localizados do soluto, através dos elétrons de condução do meio, e é um acoplamento indireto. A forma dessa interação foi obtida inicialmente por Rudermann e Kittel para explicar a interação entre o spin nuclear e os spins atômicos via elétrons de condução; mais tarde foi obtido por Kasuya e Yoshida (Schwartz, 1976) para calcular a interação entre impurezas magnéticas via elétrons de condução. Como resultado desses estudos, esse acoplamento indireto de momento magnético é chamado Rudermann-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) e acha-se descrito no Apêndice A.

Edwards e Anderson formularam um modelo onde a interação de troca é aleatória. Esse modelo é caracterizado por um conjunto de spins S_i , numa rede periódica, interagindo segundo a Equação II.1 onde a soma é sobre pares de vizinhos próximos e os J_{ij} têm distribuição gaussiana. Para calcular a média da energia livre, eles empregaram o método de réplicas, que consiste em transformar a média em configuração da energia livre em média de um produto de funções de partição de réplicas idênticas do sistema. Isto é feito através da identidade matemática (Apêndice B):

$$\ln x = \lim_{n \rightarrow 0} (x^n - 1)/n \quad (II.2)$$

Considerando-se x como sendo a função da partição $Z = \text{lnTr } e^{-\beta H}$ para n inteiro, a função Z^n pode ser expressa por:

$$Z^n = \prod_{\alpha=1}^n Z_{\alpha}$$

onde

$$Z_{\alpha} = \text{Tr} \exp \left\{ -\beta \left[- \sum_{(ij)} J_{ij} S_{iz}^{\alpha} S_{jz}^{\alpha} - \sum_i D_i (S_{iz}^{\alpha})^2 \right] \right\} \quad (\text{II.3})$$

O conjunto $\alpha = 1, 2, \dots, n$ é interpretado como se representasse réplicas idênticas do sistema. Em um sistema desordenado, Z_{α} é função de uma particular configuração. As réplicas têm a mesma configuração e não interagem entre si.

Existe uma representação do operador estatístico, $\exp(-\beta H)$ (Emery, 1975), que permite representar a função de partição de tal forma que n aparece somente como um parâmetro. A dependência de Z_{α} com n surge quando a representação da integral Gaussiana D.8 é usada.

Para obter a média em configuração da energia livre, a média de Z^n pode ser calculada através da Equação II.2, desde que se considere a continuação analítica do parâmetro n no limite $n \rightarrow 0$.

O argumento principal do trabalho de Edwards e Anderson (1975) é que as direções dos spins deverão estar fixadas de tal maneira que a energia potencial do sistema seja mínima (estado fundamental). Essa configuração de direção fixa de spins é tal que $\langle \vec{S}_i \rangle = 0$, onde $\langle \dots \rangle$ é a média termodinâmica, e $\overline{\dots}$ é a média em configuração espacial, isto é, o sistema não é ferromagnético nem antiferromagnético. Edwards e Anderson (1975) mostraram também que existe uma temperatura T_g , na qual os spins "notam" a existência desse estado fundamental, o que significa uma transição de fase.

Uma transição de fase pode ser caracterizada por descontinuidades nas derivadas em relação a temperatura; estas derivadas são da energia livre de Gibbs (função da pressão e do campo magnético, pois são variáveis mais fáceis de controlar experimentalmente). Uma transi

ção de fase de primeira ordem ocorre quando a primeira derivada da energia de Gibbs é descontínua, e a segunda ordem se verifica quando a continuidade é na segunda derivada.

Pode-se inferir uma descrição mais geral, baseando-se no fato de que a maior parte das transições de fase ocorrem entre estados ordenados e estados desordenados (White, 1979). Neste caso, pode-se caracterizar essa transição por um parâmetro de ordem. Num ferromagneto, por exemplo, essa quantidade é a magnetização espontânea: $m = \langle \vec{S}_i \rangle$. No caso de ordem magnética "spin glass", os momentos localizados estão congelados em direções fixas e aleatórias, não apresentando ordem de longo alcance. O parâmetro de ordem $q = \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ indica se os spins estão congelados ($q \neq 0$) ou não ($q = 0$) (Edwards e Anderson, 1975).

Note que na fase "spin glass" $m = 0$ e $q \neq 0$; na fase para magnética $q = 0$ ($m = 0$), isto é, não existe ordem magnética.

Edwards e Anderson procuraram explicar o pico em suscetibilidade observado experimentalmente (Cannella e Mydoshi, 1972) através de congelamento dos momentos magnéticos representado por um parâmetro $q(T)$. Caracterizaram essa transição de fase, considerando que, para $T < T_g$, os spins se congelam com momentos finitos e direções fixas, porém aleatórias.

Kirkpatrick e Sherrington (1978) estudaram um modelo com o hamiltoniano de Ising (Martin, 1967),

$$H = - \sum_{(ij)} J_{ij} S_i^Z S_j^Z - H \sum_i S_i^Z \quad (\text{II.4})$$

com campo magnético uniforme, usando o mesmo método de Edwards e Anderson (1975). Nesse estudo, consideraram a interação de troca com alcance infinito, isto é, a soma em i e j se estende a todos os pares (ij) , e não apenas entre vizinhos próximos.

Tanto Edwards e Anderson (1975) como Kirkpatrick e Sherrington (1978) observaram a transição de fase evidenciada pelo pico em suscetibilidade; mas, contradizendo as evidências experimentais (Wenger e Keeson, 1975) encontraram um pico no calor específico ã mesma temperatura de transição.

Schneider e Pytte (1977) estudaram um modelo análogo ao de Kirkpatrick e Sherrington (1978), com a diferença de que a aleatoriedade foi atribuída ao campo. Verificaram, através desse trabalho, que o método de réplicas para modelos com campos distribuídos aleatoriamente fornece resultados corretos.

Para modelos cuja interação de troca é aleatória, faz-se a aproximação molecular (Apêndice C) que será exata se existir correlação entre os spins.

No caso do modelo com campo aleatório, existirá independência estatística depois que se fizer a média em configuração; portanto, a identidade C.1 será válida (Schneider e Pytte, 1977). Entretanto, em modelos com interação de troca aleatória, essa expressão não é exata, porque a média em configuração envolve "pares" não correlacionados, ao invés de spins simples. Verifica-se a imprecisão do método de réplicas no trabalho de Sherrington e Kirkpatrick (1975), onde esse método leva ã obtenção de entropia negativa, na fase "spin glass", em $T = 0$.

CAPÍTULO III

MODELO DE ISING COM ANISOTROPIA ALEATÓRIA

Acreditava-se que efeitos de campo cristalino não eram importantes na fase "spin glass". Entretanto, existem sistemas "spin glass" nos quais esse efeito é importante; por exemplo, o $(T_{1-y}V_y)_3O_3$ mostra caráter anisotrópico na fase "spin glass" num determinado intervalo de y (Ghatak e Sherrington, 1977).

Estudos recentes em ligas Cu-Mn mostram resultados sobre histerese em "spin glass" (Monod et al., 1979) que comprovam resultados de Kouvel (1961), e indicam a existência de uma constante de anisotropia bem definida para o estado "spin glass". Saslow (1980), ao revisar alguns trabalhos experimentais, concluiu que os spin - num "spin glass" - estão fortemente acoplados, com uma correlação que se estende a distâncias macroscópicas, e com uma energia anisotrópica que é a média sobre as energias anisotrópicas dos íons individuais.

Em função dessas considerações, resolveu-se então estudar modelos com anisotropia.

Neste trabalho, fez-se uma extensão dos estudos de Ghatak e Sherrington (1977) sobre "spin glass". Eles modificaram a teoria de Edwards e Anderson (1975) incluindo efeitos de campo cristalino (anisotropia) num modelo de Ising (Wagner, 1972), com spin $S(> 1/2)$ e com interação de troca aleatória.

O hamiltoniano de Ghatak e Sherrington (1977) tem a forma:

$$H = - \sum_{(ij)} J_{ij} S_{uz} S_{jz} - D \sum_i S_{iz}^2 \quad (\text{III.1})$$

onde D é o parâmetro de anisotropia.

Fez-se uma extensão desse modelo, considerando-se que a anisotropia \bar{e} é aleatória e possui distribuição gaussiana.

O hamiltoniano \bar{e} :

$$H = - \sum_{(ij)} J_{ij} S_{iz} S_{jz} - \sum_i D_i S_{iz}^2 \quad (III.2)$$

onde J_{ij} e D_i têm as seguintes distribuições:

$$P(J_{ij}) = [2\pi J^2]^{-1/2} \exp \left[- (J_{ij} - J_0)^2 / 2 J^2 \right] \quad (III.3)$$

$$P(D_i) = [2\pi D^2]^{-1/2} \exp \left[- (D_i - D_0)^2 / 2 D^2 \right] \quad (III.4)$$

Supõe-se que $J_0 > 0$, o que significa que o sistema, na ausência de desordem, é ferromagnético ou paramagnético. D e J são:

$$D = [\langle D_i - D_0 \rangle^2]^{1/2} \quad ; \quad J = [\langle J_{ij} - J_0 \rangle^2]^{1/2}$$

O sistema estudado está em equilíbrio termodinâmico; assim sendo, pode-se fazer a média termodinâmica de um observável físico (Brout, 1959). Supõe que a integral de troca e a anisotropia são aleatórias, mas espacialmente fixas.

Este modelo baseia-se numa "amostra" aleatória; em primeiro lugar, calcula-se termodinamicamente a função de partição; depois faz-se a média em configuração do logaritmo dessa quantidade, obtendo-se, assim, a energia livre média; isto é:

$$\overline{\langle F \rangle} = - kT \overline{\ln \langle Z \rangle}$$

o que corresponde a tratar um sistema "congelado" ao invés de "temperado" (Sherrington e Kirkpatrick, 1975).

Calcula-se a energia livre média usando-se o método de réplicas descrito no Capítulo II. A derivação é análoga à de Ghatak e Sherrington (1977), mas um pouco mais complexa, visto que se introduz aleatoriedade na anisotropia.

A energia livre média é dada por:

$$\overline{\langle F \rangle} = -kT \int \int_{-\infty}^{\infty} P(J_{ij}) P(D_i) \prod_{ij} dJ_{ij} \prod_i dD_i (\ln \langle Z \rangle) \quad (\text{III.5})$$

Usando-se o método de réplicas, obtém-se:

$$\overline{\langle F \rangle} = -NkT \left\{ \left(\frac{\beta^2 \Delta^2 q^2}{4} - \frac{\beta J_0 z m^2}{2} - \frac{\beta^2 \Delta^2 p^2}{4} \right) + \int \int_{-\infty}^{\infty} dx dy P(x,y) \ln \text{Tr} \exp (K S_z + \alpha S_z^2) \right\} \quad (\text{III.6})$$

onde

$$P(x,y) = \frac{1}{2\pi} \exp [-(x^2 + y^2)], \quad K = (\beta J_0 z m + \gamma x);$$

$$\alpha = \left(\frac{\beta^2 \Delta^2}{2} (p-q) + \beta D_0 + \beta D y \right)$$

$$\Delta^2 = J^2 z; \quad \gamma = \beta \Delta q^{1/2}; \quad \beta = 1/kT;$$

z é o número de vizinhos próximos; k é a constante de Boltzmann; e N é o número total de átomos da "amostra". O cálculo detalhado da Equação III.6 é apresentado no Apêndice D.

As expressões de p , q , m são obtidas das condições de minimização da função energia livre, isto é,

$$\frac{\partial F}{\partial p} = \frac{\partial F}{\partial q} = \frac{\partial F}{\partial m} = 0$$

Obtêm-se então:

$$p = \iint_{-\infty}^{\infty} dx dy P(x,y) \frac{\text{Tr } S_z^2 \exp A}{\text{Tr } \exp A} \quad (\text{III.7})$$

$$q = p - \frac{1}{\gamma} \iint_{-\infty}^{\infty} dx dy P(x,y) \frac{x \text{Tr } S_z \exp A}{\text{Tr } \exp A} \quad (\text{III.8})$$

$$m = \iint_{-\infty}^{\infty} dx dy P(x,y) \frac{\text{Tr } S_z \exp A}{\text{Tr } \exp A} \quad (\text{III.9})$$

onde

$$A = \alpha S_z^2 + K S_z.$$

Os parâmetros q e m , descritos no Capítulo II, são respectivamente o parâmetro de ordem para a fase "spin glass" e a magnetização.

O parâmetro p não indica ordem, mas depende da temperatura. Em princípio, seria possível eliminar p das equações, mas a complexidade delas torna isso inviável. Segundo a Definição D.6, $p = \overline{\langle S_{iz}^2 \rangle}$, e quando $p \neq 0$ os momentos são localizados.

De posse das Equações III.6, III.7, III.8 e III.9, podem-se estudar as propriedades termodinâmicas e a transição de fase para esse modelo.

As suscetibilidades paralela e perpendicular em campo externo nulo são:

$$\chi_{\parallel} = - \lim_{H_z \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \overline{\langle F \rangle}}{\partial H_z^2} = \frac{Ng \mu_B^2}{kT} (p-q) \quad (\text{III.10})$$

$$\chi = - \lim_{H_x \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \langle F \rangle}{\partial^2 H_x^2} = \iint_{-\infty}^{\infty} dx dy P(x,y) \left\{ \frac{g^2 \mu_B^2 \beta^2 \text{Tr} S_x^2 \exp A}{\text{Tr exp A}} - \frac{(g \mu_B \beta \text{Tr} S_x \exp A)^2}{(\text{Tr exp A})^2} \right\}$$

A energia interna $\bar{\epsilon}$ é dada por:

$$\epsilon = \frac{\partial \beta \langle F \rangle}{\partial \beta}$$

$$\epsilon = -N \left\{ \frac{\beta \Delta^2}{2} (p^2 - q^2) + \frac{1}{2} J_0 Z m^2 + D_0 p + D \right\} \iint dx dy P(x,y) \frac{y \text{Tr} S_{iz}^2 \exp A}{\text{Tr exp A}} \quad (\text{III.11})$$

Para o caso de $S = 1$, têm-se:

$$p = \iint dx dy P(x,y) \frac{2 \cosh K}{Z_0} \quad (\text{III.12})$$

$$q = p - \frac{1}{\gamma} \iint dx dy P(x,y) \frac{2x \sinh K}{Z_0} \quad (\text{III.13})$$

$$m = \iint dx dy P(x,y) \frac{2 \sinh K}{Z_0} \quad (\text{III.14})$$

$$\epsilon = - \left\{ \frac{\beta \Delta^2}{2} (p - q) + \frac{1}{2} J_0 Z m + D_0 p + D \right\} \iint_{-\infty}^{\infty} dx dy P(x,y) \frac{2y \cosh K}{Z_0} \quad (\text{III.15})$$

$$\chi_1 = -NKT \left\{ \frac{\beta^2 \Delta^2}{4} (q - p) + \frac{\beta J_0 Z m^2}{2} + \iint_{-\infty}^{\infty} dx dy P(x,y) \frac{2Z_1}{(\alpha^2 - \gamma^2 x^2) Z_0} \right\} \quad (\text{III.16})$$

$$Z_0 = 2 \cosh K + e^{-\alpha}$$

$$Z_1 = \alpha \cosh \gamma x - \gamma x \sinh \gamma x - \alpha e^{-\alpha}$$

A Expressão III.16 é calculada no Apêndice E.

Supõe-se que o valor médio da integral de troca (J_0) é nulo; a razão dessa hipótese será apresentada no próximo capítulo. Sendo $J_0 = 0$, segue-se que $m = 0$; então o sistema a resolver é:

$$p = \iint_{-\infty}^{\infty} dx dy P(x,y) \frac{2 \cosh \gamma x}{2 \cosh \gamma x + e^{-\alpha}} \quad (\text{III.17})$$

$$q = \iint_{-\infty}^{\infty} dx dy P(x,y) \frac{2 x \sinh \gamma x}{2 \cosh \gamma x + e^{-\alpha}} \quad (\text{III.18})$$

Resolvendo-se esse sistema podem-se calcular as suscetibilidades (paralela e perpendicular) e a energia interna.

Na fase paramagnética, $q = 0$; portanto o diagrama de fase é obtido no limite $q \rightarrow 0$.

Expandindo-se III.17 e III.18 para $q \rightarrow 0$, obtêm-se:

$$p = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \frac{2}{e^{-\alpha'} + 2} dy \quad (\text{III.19})$$

$$T_g^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \frac{4}{(e^{-\alpha'} + 2)^2} dy \quad (\text{III.20})$$

onde $\alpha' = p/2 T_g^2 + \beta D_0 + \beta D y$, e T_g é a temperatura de transição de fase.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E CONCLUSÕES

4.1 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Transformam-se as Expressões III.12 e III.13, para que seus parâmetros sejam adimensionais; usam-se as seguintes definições:

$$\frac{x^2}{2} = X^2 \quad ; \quad \frac{y^2}{2} = Y^2$$

$$\beta\Delta = \frac{1}{T'} \quad ; \quad \frac{D}{\Delta} = R \quad ; \quad \frac{D_0}{\Delta} = R_0$$

Assim, obtêm-se o seguinte sistema de equações:

$$q = \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{2e^{-(X^2 - Y^2)}}{\pi \sqrt{2q}/T'} \frac{[(\sqrt{2q}/T') \cosh(\sqrt{2q} X/T') - 2X \sinh(\sqrt{2q} X/T')] dXdY}{[2 \cosh(\sqrt{2q} X/T') - \exp(\frac{-(p-q)}{2T'^2} - \frac{R_0}{T'} - \frac{\sqrt{2}RY}{T'})]} \quad (IV.1)$$

$$(p-q) = \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{2e^{-(X^2 - Y^2)} 2X \sinh(\sqrt{2q} X/T') dXdY}{\pi \sqrt{2q}/T' [2 \cosh(\sqrt{2q} X/T') + \exp(\frac{-(p-q)}{2T'^2} - \frac{R_0}{T'} - \frac{\sqrt{2}RY}{T'})]} \quad (IV.2)$$

Para cada valor de T' , os parâmetros $p(T')$ e $q(T')$ foram calculados através da resolução iterativa do sistema formado pelas Equações IV.1 e IV.2. A integral dupla foi calculada numericamente através da sub-rotina DQH64(FCT, y)(IBM, 1970) que efetua a integral:

$$\omega = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} f(t) dt$$

pele algoritmo de Gauss-Hermite, através de um polinômio de grau 127. As curvas do parâmetro q em função de T' são apresentadas nas Figuras IV.1 e IV.2. As curvas $p(T')$ são apresentadas, pois interessa apenas que p seja diferente de zero.

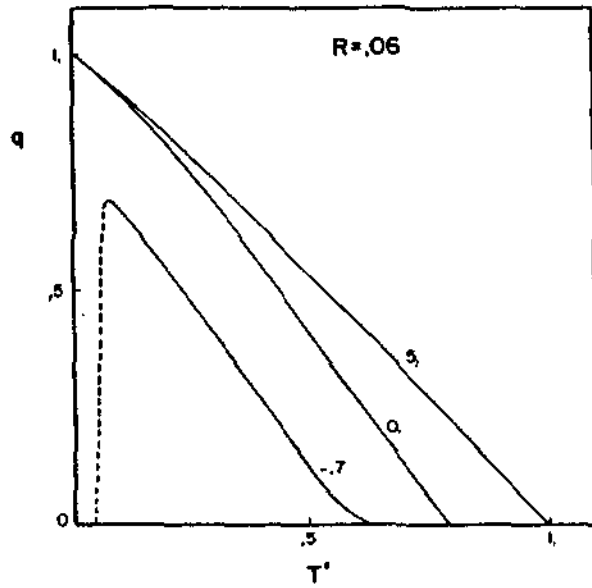


Fig. IV.1- Parâmetro de ordem para o "spin glass" $q = \langle S_z \rangle^2$, em função da temperatura, para vários valores do parâmetro de campo cristalino R_0 , com flutuação $R = 0,06$.

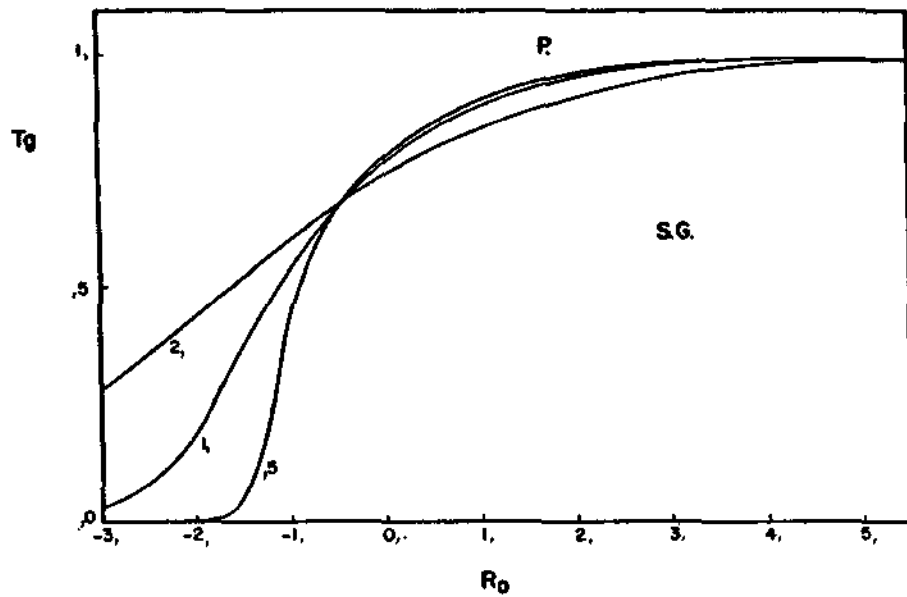


Fig. IV.2- Diagrama de fase para R maior do que 0,1 e para T_g em função de R_0 .

Com esses resultados calcularam-se as suscetibilidades paralela e perpendicular (Figuras IV.3 e IV.4). A suscetibilidade paralela, normalizada para $\chi_{//} (T'=T'_g) = 1$ é dada por:

$$\chi_{//} (T') = (p - q)/T' \quad (IV.3)$$

A suscetibilidade perpendicular, também normalizada para $\chi_{\perp} (T'=T'_g) = 1$, é dada por:

$$\chi_{\perp} (T') = \iint_{-\infty}^{\infty} dXdY e^{-(X^2 + Y^2)} \left[\alpha \cosh(\sqrt{2q} X/T') - (\sqrt{2q} X/T') \sinh(\sqrt{2q} X/T') - \rho e^{-\rho} \right] \left[\pi(\alpha^2 - 2qX^2/T'^2) (e^{-\alpha} + 2 \cosh(\sqrt{2q} X/T')) (T') \right]^{-1} \quad (IV.4)$$

onde:

$$\rho = (p - q)/2T'^2 + R_0/T' + \sqrt{2} RY/T' \quad (IV.5)$$

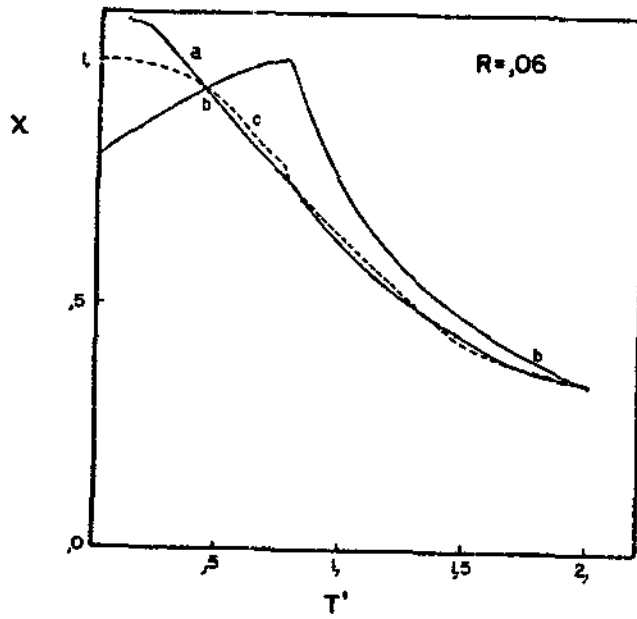


Fig. IV.3- Suscetibilidades em campo zero em função da temperatura para $R_0 = 0,0$.
Suscetibilidade paralela (b), perpendicular (c e a) e resultados de Ghatak e Sherrington (curvas pontilhadas).

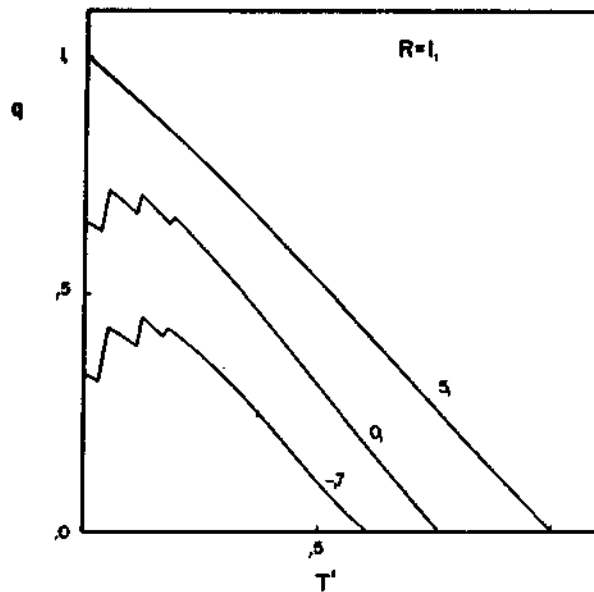


Fig. IV.4- Parâmetro de ordem $q = \overline{\langle S_z \rangle^2}$ em função da temperatura T' para o valor $R=1$, e para vários valores de R_0 .

A transição de fase ocorre quando $q \rightarrow 0$. Expandindo-se as funções hiperbólicas das Equações IV.1 e IV.2 e fazendo-se o limite $q \rightarrow 0$, obtêm-se as equações que caracterizam a transição para a fase paramagnética ($q=0$):

$$p = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-Y^2}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{2}{e^{-\rho'} + 2} dY \quad (IV.6)$$

$$T'_g = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4 e^{-Y^2}}{\sqrt{\pi} (e^{-\rho'} + 2)^2} dY \quad (IV.7)$$

onde:

$$\rho' = \frac{p}{2T_g'^2} + \frac{R_0}{T'_g} + \frac{\sqrt{2} RY}{T'_g},$$

e T'_g é a temperatura de transição. Isto é, em $T' < T'_g$ a fase é "spin

glass"; e em $T' > T'_g$, $q = 0$ e a fase é paramagnética. Esses resultados são representados num diagrama de fase (Figuras IV.5 e IV.6).

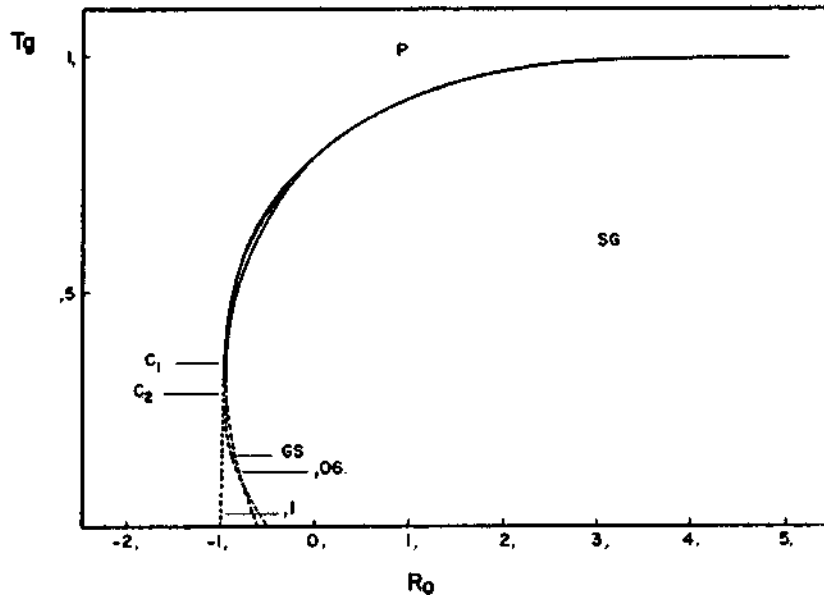


Fig. IV.5- Diagrama de fase para R no intervalo $[0, ; 0,1]$ e para T_g em função de R_0 .

C_1 e C_2 são os pontos onde a transição de fase de segunda ordem inicia.

O calor específico (Figuras IV.7 e IV.8) foi calculado da derivada numérica da curva da energia interna. A expressão da energia interna em função dos parâmetros dimensionais é:

$$EN = \frac{\epsilon}{\Delta N} = \frac{-(p^2 - q^2)}{2T'} - R_0 p - \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-(X^2 + Y^2)} \frac{(2R\sqrt{2}Y) \cosh(\sqrt{2q}X/T') dXdY}{\pi [2 \cosh(\sqrt{2q}X/T') + e^{-p}]}$$

e ρ é dada pela Equação IV.5.

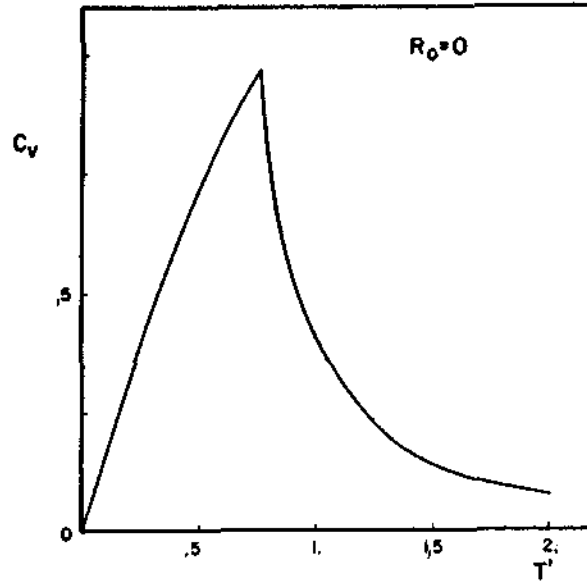


Fig. IV.6- Calor específico em função da temperatura obtido por Ghatak e Sherrington.

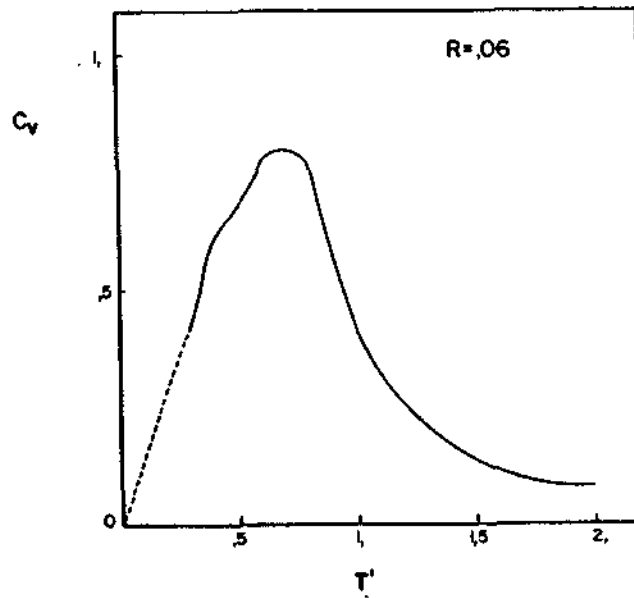


Fig. IV.7- Calor específico em função da temperatura para $R_0 = 0,0$.

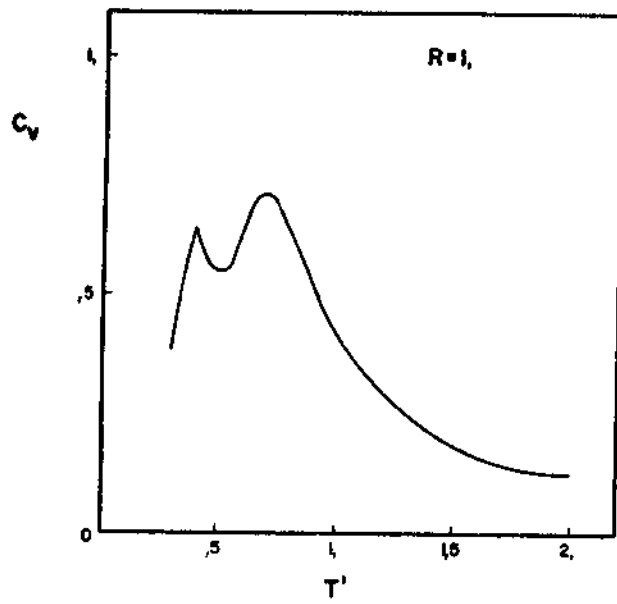


Fig. IV.8- Calor específico em função da temperatura para $R_0=0,0$.

Os resultados são mostrados em duas partes, visto apresentarem comportamentos bastante diferentes para R compreendido no intervalo entre 0 e 0,1 (Figuras IV.5, IV.1, IV.3 e IV.7) daqueles para R maior do que 0,1 (Figuras IV.2, IV.4, IV.8 e IV.9).

Os cálculos foram feitos para os seguintes valores de R_0 : 0,0, 5,0 e -0,7. Os valores 0,0 e 5,0 foram escolhidos por terem sido usados por Ghatak e Sherrington (1977); e o valor $R_0=-0,7$, por apresentar transições de fase de primeira e segunda ordens.

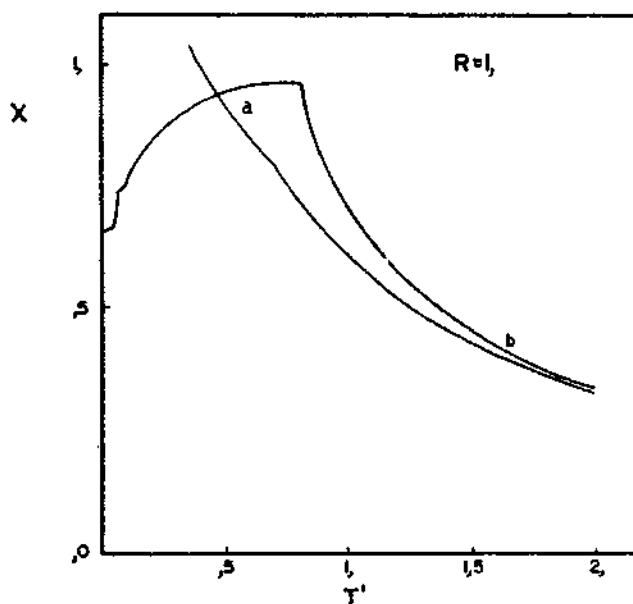


Fig. IV.9- Suscetibilidades paralela (b) e perpendicular (a) em função da temperatura para $R_0 = 0,0$.

4.1.1- R NO INTERVALO 0,0 E 0,1

Neste caso, o diagrama de fase (Figura IV.5) não mostra apenas um ponto especial (C_1) como o de Ghatak e Sherrington (1977) mas vários, dependendo do valor de R; por exemplo, para $R = 0,06$ obtém-se C_2 . Essa é a diferença básica entre os resultados de Ghatak e Sherrington (1977) e os deste trabalho.

O gráfico do parâmetro de ordem (q) é análogo ao de Ghatak e Sherrington (1977), e a linha pontilhada na Figura IV.1 representa uma descontinuidade na curva $q(T')$, indicativa de uma transição de fase de primeira ordem. A Figura IV.3 mostra as suscetibilidades paralela (b) e perpendicular (a, c). As curvas tracejadas são as calculadas por Ghatak e Sherrington (1977). Pode-se notar que a flutuação no parâmetro de campo cristalino (R) praticamente não altera o comportamento da suscetibilidade paralela. A suscetibilidade perpendicular apresenta um pico bastante pronunciado em torno da temperatura crítica, e um comporta

mento bastante distinto do obtido por Ghatak e Sherrington (1977).

O máximo no calor específico em T' e T'_g (Figura IV.7.) difere do pico previsto por Ghatak e Sherrington (1977) (Figura IV.6) na medida em que, dentro das limitações de precisão dos processos numéricos aqui empregados, não ficou evidente a existência de uma descontinuidade na derivada do calor específico em relação à temperatura, a qual caracteriza o pico obtido por Ghatak e Sherrington (1977).

4.1.2- R MAIOR DO QUE 0,1

Verifica-se que essa região é termodinamicamente instável. Uma condição de estabilidade é que a curva de energia livre seja convexa (Callen, 1960) como a obtida para $q=0$ (Figura IV.10); nessa mesma figura, observa-se que para $q \neq 0$ a curva não é convexa, evidenciando assim a instabilidade termodinâmica na fase "spin glass". A consequência dessa instabilidade é o comportamento das curvas apresentadas nas Figuras IV.2, IV.4 e IV.9, para T' menor do que aproximadamente 0,2.

Na curva do calor específico (IV.8), além do máximo em $T'=T'_g$, observa-se um máximo bastante pronunciado em T' da ordem de 0,4; esse máximo ocorre também para R no intervalo $[0,; 0,1]$, à mesma temperatura, mas de modo bem pouco pronunciado. O fato de esse máximo ocorrer sistematicamente à mesma temperatura, independentemente do valor de R_0 (Figura IV.11) e de modo mais pronunciado à medida que flutuações R mais altas sejam consideradas, dificulta qualquer interpretação física. No entanto, não há razão para suspeitar de desvios sistemáticos introduzidos pelos processos numéricos empregados, uma vez que tais desvios seriam observados também no cálculo de $q(T')$ e na suscetibilidade, próximos àquela temperatura.

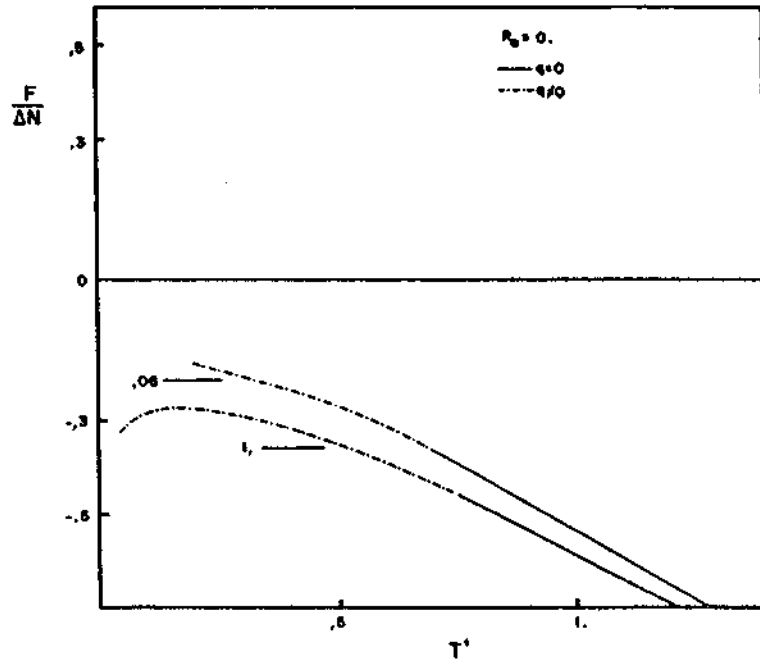


Fig. IV.10- Energia livre em função da temperatura para $R=1,0$ e $R=0,06$.

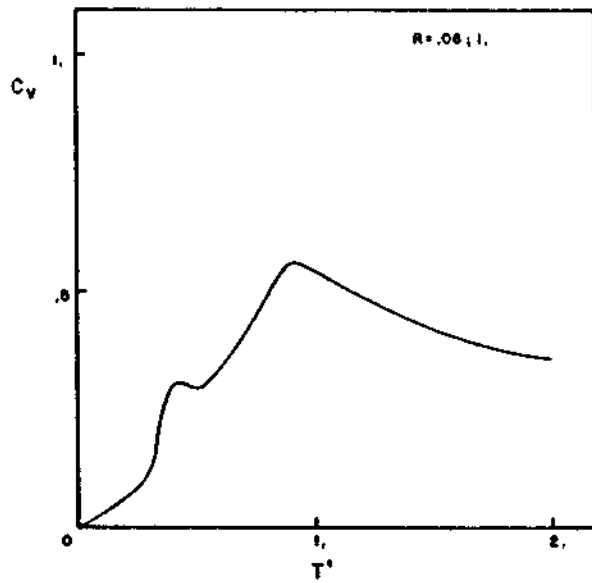


Fig. IV.11- Calor específico em função da temperatura para $R_0=5,0$, $R=0,06$ e $R=1,0$.

4.2 - CONCLUSÕES

Deve-se observar que o modelo apresentado neste trabalho está baseado em Ghatak e Sherrington (1977) e portanto sujeito às mesmas restrições e defeitos.

Um cálculo da entropia revelou que, para temperaturas baixas (menores do que T_g), essa função torna-se negativa, isto é, seus resultados não têm significado físico. Kirkpatrick e Sherrington (1978) também verificaram que, quando se emprega o método de réplicas, a entropia é negativa. Vê-se, portanto confirmado o fato de que esse método não deve ser o mais conveniente para o estudo de sistemas que apresentam a fase "spin glass", e interação de troca de alcance finito.

Pode-se estudar um modelo sem flutuação na integral de troca, o qual é descrito pelo seguinte hamiltoniano:

$$H = - J_0 \sum_{(ij)} S_i^Z S_j^Z - \sum_i D_i (S_i^Z)^2 \quad (IV.8)$$

onde J_0 tem alcance finito.

Uma comparação entre os resultados desse modelo e os do presente trabalho poderia fornecer alguma explicação para o aparecimento da instabilidade termodinâmica. Schneider e Pytte (1977) estudaram um modelo semelhante à Equação IV.8 com campo magnético em vez de campo cristalino; concluíram que o método de réplicas é válido, uma vez que obtiveram valores positivos para a entropia.

Não foram apresentados neste trabalho os resultados do modelo com valor médio da integral de troca diferente de zero; isto é, não foi estudada a possibilidade de ocorrência da fase ferromagnética: Isso permite testar a afirmação de que, com menos de quatro dimensões num modelo de Heisenberg com anisotropia, a fase ferromagnética desaparece (Pelcovits, 1979) as curvas para valores de $R_0 \neq 0$ não foram

mostradas, devido ao fato de que seus comportamentos são semelhantes às aquelas para $R_0 = 0$.

Em resumo, quando o parâmetro de campo cristalino tem flutuação, o aumento desta elimina a transição de fase de primeira ordem; verifica-se também a ocorrência de um pico na suscetibilidade perpendicular, o que não ocorre para o caso de Ghatak e Sherrington (1977); a curva do calor específico apresenta um máximo, e não um pico como em Ghatak e Sherrington (1977). Contudo, quando o valor da aleatoriedade aumenta, essas conclusões devem ser consideradas com cuidado, uma vez que apresentam instabilidade termodinâmica.

AGRADECIMENTOS

Ao término deste trabalho, gostaria de agradecer às pesoas que de alguma forma concorreram para a sua realização, em particular:

Ao Dr. Nelson de Jesus Parada, Diretor do INPE, bem como ao Dr. Ram Kishore, a orientação, o apoio e a amizade.

Aos Drs. Ivan C. da Cunha Lima e Roman Micnas as proveitosas discussões que muito contribuíram para levar avante este trabalho.

Ao Dr. Huberto Closs a colaboração, amizade e dedicação que, para mim, foram preciosas e inestimáveis no decorrer de todas as etapas deste trabalho.

À Sra. Neide Renô das Neves Cavalcanti o apoio e a simpatia.

Aos meus *amigos especiais*, aqueles que muito me apoiaram e desejaram que eu conseguisse o meu objetivo, um particular carinho e o meu "muito obrigada".

Aos meus queridos pais o seu carinho e dedicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BINDER, K.; SCHRÖDER, K. Phase transitions of a nearest-neighbor Ising-model spin glass. *Physical Review B*, 14 (5): 2142-2152, Sep. 1976
- BROUT, R. Statistical mechanical theory of a random ferromagnetic system. *Physical Review*, 115 (4): 824-835, Ago. 1959.
- CALLEN, H.B. Stability of thermodynamic systems. In: _____. *Thermodynamics*. New York, N.Y., John Wiley, 1960, cap. 8, p. 131-145.
- CANNELLA, V.; MYDOSH, J.A. Magnetic ordering in gold-iron alloys. *Physical Review B*, 6 (11): 4220-4237, Dez, 1972.
- COLES, B.R. Onset of magnetic ordering in random substitutional alloys. In: *INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AMORPHOUS MAGNETISM*, Detroit, 1973. Proceedings, p. 169-184.
- EDWARDS, S.F.; ANDERSON, P.W. Theory of spin glasses. *Journal of Physics F: Metal Physics*, (5): 965-974, Maio 1975.
- EMERY, V.J. Critical properties of many-component systems. *Physical Review B*, 11 (1): 239-247, Jan. 1975.
- FISHER, K.H. Static properties of spin glasses. *Physical Review Letters*, 34, (23): 1438-1441, June 1975.
- _____. Spin glasses. *Physica B+C*, 86/88 (part 2): 813-819, Set. 1977
- GHATAK, S.K.; SHERRINGTON, D. Crystal field effects in a general s Ising spin glass. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10: 3149-3156, Abr. 1977.
- INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES (IBM). *Application Program: System/360, Scientific Subroutine Package*. 5 ed. s.1. 1970.
- KIRKPATRICK, S.; SHERRINGTON, D. Infinite ranged model of spin glasses. *Physical Review B*, 17 (11): 4384-4403, Jun. 1978.
- KOUVEL, J.S. The ferromagnetic-antiferromagnetic properties of copper-manganese and silver-manganese alloys. *Journal of Chemistry Solids*. 21, (1/2): 57-70, Set. 1961.
- MARTIN, D.H. *Magnetism in solids*. London, U.K., Iliffe Books, 1967.

- MOFFITT, W.; BALHAUSEN, C.J. Quantum Theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 7: 107-136, 1956.
- MONOD, P.; PRÉJEAN, J.J. TISSIER, B. Magnetic hysteresis of CuMn in the spin glass state, *Journal of Applied Physics*, 50 (11): 7324-7329, Nov. 1979.
- PELCOVITS, R.A.; PYTTE, E.; RUDNICK, J. Spin-glass and ferromagnetic behavior induced by random uniaxial anisotropy. *Physical Review Letters*, 40 (7): 476-479, Feb. 1978.
- PELCOVITS, R.A. Low temperature renormalization-group study of the random-axis model. *Physical Review B*, 19 (1): 465-473, Jan. 1979.
- SASLOW, W.M. Macroscopic spin dynamics of spin glass with remanence and anisotropy. *Physical Review B*, 21 (9), Maio 1980. preprint.
- SCHNEIDER, T.; PYTTE, E. Random field instability of the ferromagnetic state. *Physical Review B*, 15 (3): 1519-1522, Feb. 1977.
- SCHWARTZ, B.B. The spin and charge response of the paramagnetic and ferromagnetic electron gas. In: Foner, S. *Magnetism selected topics*. New York, N.Y., Gordon and Breach Science, 1976. cap. 3, p. 93-116.
- SHERRINGTON, D.; KIRKPATRICK, S. Solvable model of a spin-glass. *Physical Review Letters*, 35 (26): 1972-1976, Dez. 1975.
- SMITH, D.A. The spin glass problem. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5: 2148-2155, Nov. 1975.
- WAGNER, D. Ferromagnetism. In: Introduction to the theory of Magnetism. Elmsford, N.Y. Pergamon, 1976. cap. 3, p. 149-173.
- WENGER, L.E.; KEESON, P.H. Magnetic ordering of $\text{Au}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$: A calorimetric investigation. *Physical Review B*, 11 (9): 3497-3500, Maio 1975.
- WHITE, R.M. *Quantum theory of magnetism*. New York, N.Y. MacGraw Hill, 1970.

WHITE, R.M.; GEBALLE, T.H. Phase transitions and order parameter.

In: Seitz, F.; Turnbull, D.; Ehrenreich, H. *Solid State Physics: Advances in research and applications*. New York, N.Y., Academic, 1979. Supp. 15, cap. 1, p. 1-35.

ZIMMERMAN, J.E.; HOARE, R.E. Low-temperature specific heat of dilute Cu-Mn alloys. *Journal of Physics Chemistry Solids*, 17 (1/2): 52-56, Mar. 1960.

APÊNDICE A

INTERAÇÃO RKKY

Considerando-se que a interação entre spins localizados \vec{S}_α estão em $\vec{r} = 0$, e que os spins de condução \vec{S}_i interagem segundo:

$$- J \sum_i \vec{S}_\alpha \cdot \vec{S}_i \cdot \delta(\vec{r}_i), \quad (\text{A.1})$$

Cada spin de condução sofre a ação de um campo efetivo dado por:

$$H_{\text{eff}}(\vec{r}) = \frac{-J}{g\mu_B} \vec{S}_\alpha \delta(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

A resposta do gás de elétrons a esse campo é determinada pela suscetibilidade generalizada $\chi(\vec{q})^*$. A transformada de Fourier da Equação A. 2 é:

$$H_{\text{eff}}(\vec{q}) = \frac{-J}{g\mu_B} \vec{S}_\alpha$$

A densidade de spins em \vec{r} é dada por:

$$s(\vec{r}) = \frac{J}{g^2\mu_B^2V} \sum_q \chi(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{S}_\alpha$$

para um gás de elétrons livres:

$$\chi(\vec{q}) = \frac{3g^2\mu_B^2(N/V)}{8 \epsilon_F} F\left(\frac{q}{2K_F}\right)$$

* Neste apêndice, \vec{q} é o vetor de rede e recíproca e q é seu módulo.

onde:

$$F(q/2K_F) = \frac{1}{2} + \frac{K_F}{2q} \left(1 - \frac{q^2}{4K_F^2}\right) \log \left| \frac{2K_F + q}{2K_F - q} \right|$$

N - número total de elétrons no sistema

V - volume do sistema

Avalia-se a soma em q transformando-a numa integral. Usando-se a representação integral:

$$\log \left| \frac{2K_F + q}{2K_F - q} \right| = 2 \int_0^{\infty} \frac{dx}{x} \sin(2K_F x) \sin(qx)$$

obtem-se:

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \chi(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = \frac{3g^2 \mu_B^2 (N/V) K_F^3}{8 \epsilon_F 16\pi} \left\{ \frac{\sin(2K_F r) - 2K_F r \cos(2K_F r)}{(K_F r)^4} \right\} \quad (A.3)$$

Pela Equação A.3 verifica-se que, introduzindo-se spins localizados num metal, os spins dos elétrons de condução induzem uma polarização oscilante nas vizinhanças desses momentos.

Se em \vec{r} existir um spin localizado \vec{S}_β , ele interagirá com essa densidade de spins induzida e fornecerá uma interação efetiva entre spins localizados, da forma:

$$H_{KKY} = \frac{-J^2}{g^2 \mu_B^2 V} \sum_{\vec{q}} \chi(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{S}_\alpha \cdot \vec{S}_\beta \quad (A.4)$$

Como essa interação depende da densidade de elétrons de condução, através do momentum de Fermi, pode-se mudar a ordem magnética continuamente fazendo-se ligas.

APÊNDICE B

DEMONSTRAÇÃO DA IDENTIDADE II.2

$$\ln Z = \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1} [Z^n - 1]$$

$$[Z^n - 1] = [1 + (Z-1)]^n - 1$$

expandindo-se essa Expressão:

$$[Z^n - 1] = 1 + n(Z-1) + \frac{n}{2} (n-1)(Z-1)^2 + \dots - 1,$$

e dividindo-a por n:

$$\frac{1}{n} [Z^n - 1] = [Z + 1] + \frac{(n-1)}{2} (Z-1)^2 +$$

$$\lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} [Z^n - 1] = (Z-1) - \frac{(Z-1)^2}{2} + \frac{(Z-1)^3}{2} - \dots = \ln Z.$$

APÊNDICE C

EXPRESSÃO DA APROXIMAÇÃO MOLECULAR

Sejam A e B dois parâmetros quaisquer; pode-se sempre es
crever a identidade:

$$AB = (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) + \langle A \rangle B + A \langle B \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (C.1)$$

Se a flutuação for desprezada, obtêm-se:

$$AB \approx \langle A \rangle B + A \langle B \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (C.2)$$

onde C.2 é a expressão da aproximação molecular.

APÊNDICE D

CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE PELO MÉTODO DE RÉPLICAS

$$F = kT \ln Z \tag{D.1}$$

$$Z = \text{Tr} \exp \left\{ -\beta \left[-\sum_{(ij)} J_{ij} S_{iz} S_{jz} - \sum_i D_i (S_{iz})^2 \right] \right\} \tag{D.2}$$

$$\begin{aligned} [Z(J_{ij}, D_i)]^n &= (\text{Tr}_1 \exp -\beta H^1)(\text{Tr}_2 \exp -\beta H^2)(\dots)(\dots) \\ &\quad (\text{Tr}_\alpha \exp -\beta H^\alpha) \dots \end{aligned}$$

A expressão $\text{Tr}_\alpha \exp -\beta H^\alpha$ representa uma réplica do sistema:

$$[Z(J_{ij}, D_i)]^n = \text{Tr}_n \exp \beta \left[\sum_{\alpha} \sum_{(ij)} J_{ij} S_{iz}^\alpha S_{jz}^\alpha + \sum_{i\alpha} D_i^\alpha (S_{iz}^\alpha)^2 \right] \tag{D.3}$$

Substituindo-se a Expressão D.3 em D.2, usando-se a identidade II.2, e fazendo-se a média sobre as distribuições das Expressões III.3 e III.4, obtêm-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \overline{\langle F \rangle} &= -kT \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1} \left\{ \prod_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \Pi d J_{ij} \prod_i \int_{-\infty}^{\infty} \Pi d D_i \left[\text{Tr}_n \exp \beta \left(\sum_{\alpha} \sum_{(ij)} J_{ij} S_{ij}^\alpha S_{jz}^\alpha + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \sum_{i\alpha} D_i (S_{ij}^\alpha)^2 \right) \right]^{-1} \left[2\pi J^2 \right]^{-1} \left[2\pi D^2 \right]^{-1} \cdot \\ &\quad \left. \cdot \exp \left[\frac{-(J_{ij} - J_0)^2}{2J^2} \right] \exp \left[\frac{-(D_i - D_0)^2}{2D^2} \right] \right\} \end{aligned}$$

Resolvendo-se as integrais:

$$\langle F \rangle = kT \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1} \left\{ \text{Tr}_n \exp \left[\beta^2 D^2 \sum_{i\alpha\beta} (S_{iz}^\alpha)^2 (S_{iz}^\beta)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\beta^2 J^2}{2} \sum_{\substack{(ij) \\ \alpha\beta}} S_{iz}^\alpha S_{iz}^\beta S_{jz}^\alpha S_{jz}^\beta + J_0 \sum_{\substack{(ij) \\ \alpha}} S_{iz}^\alpha S_{jz}^\alpha + \beta D_0 \sum_{i\alpha} (S_{iz}^\alpha)^2 \right] - 1 \right\} \quad (\text{D.4})$$

conclui-se que α e β são índices mudos e variam de zero a \underline{n} .

Os termos que contêm $\alpha=\beta$ e $\alpha \neq \beta$ são tratados separadamente:

$$\sum_{\substack{(ij) \\ \alpha\beta}} S_{iz}^\alpha S_{iz}^\beta S_{jz}^\alpha S_{jz}^\beta = \sum_{\substack{(ij) \\ \alpha}} (S_{iz}^\alpha)^2 (S_{jz}^\alpha)^2 + 2 \sum_{\substack{(ij) \\ (\alpha\beta)}} S_{iz}^\alpha S_{iz}^\beta S_{jz}^\alpha S_{jz}^\beta$$

Definem-se os parâmetros:

$$m^\alpha = \lim_{n \rightarrow 0} \langle (S_{iz}^\alpha) \rangle_n = \overline{\langle S_{iz}^\alpha \rangle} = \overline{\langle S_{iz} \rangle} = m \quad (\text{D.5})$$

$$p^\alpha = \lim_{n \rightarrow 0} \langle (S_{iz}^\alpha)^2 \rangle_n = \overline{\langle (S_{iz}^\alpha)^2 \rangle} = \overline{\langle S_{iz}^2 \rangle} = p \quad (\text{D.6})$$

$$q^{\alpha\beta} = \lim_{n \rightarrow 0} \langle S_{iz}^\alpha S_{iz}^\beta \rangle_n = \overline{\langle S_{iz}^\alpha \rangle} \overline{\langle S_{iz}^\beta \rangle} = \overline{\langle S_{iz} \rangle}^2 = q \quad (\text{D.7})$$

Fazendo-se a aproximação molecular e usando-se as definições anteriores, tem-se:

$$\sum_{\substack{(ij) \\ (\alpha\beta)}} S_{iz}^\alpha S_{iz}^\beta S_{jz}^\alpha S_{jz}^\beta \cong z \sum_{i\alpha\beta} \left[q S_{iz}^\alpha S_{iz}^\beta - \frac{q^2}{2} \right]$$

$$\sum_{\substack{(ij) \\ \alpha}} (S_{iz}^\alpha)^2 (S_{jz}^\alpha)^2 \cong \sum_{\alpha i} \left[p (S_{iz}^\alpha)^2 - \frac{p}{2} \right]$$

$$\sum_{(ij)} S_{iz}^{\alpha} S_{jz}^{\alpha} \cong z \sum_{\alpha i} \left[m S_{iz}^{\alpha} - \frac{m^2}{2} \right]$$

e fazendo-se:

$$\sum_{i\alpha\beta} (S_{iz}^{\alpha})^2 (S_{iz}^{\beta})^2 = \sum_i \left(\sum_{\alpha} (S_{iz}^{\alpha})^2 \right)^2$$

e substituindo-se essas expressões em D.4, obtêm-se:

$$\begin{aligned} \overline{\langle F \rangle} = & -kT \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1} \left[\text{Tr}_n \exp \left\{ \frac{\beta^2 D^2}{2} \sum_i \left(\sum_{\alpha} (S_{iz}^{\alpha})^2 \right)^2 + \right. \right. \\ & + \frac{\beta^2 J^2 z}{2} \sum_{\alpha i} \left[p (S_{iz}^{\alpha})^2 - \frac{p^2}{2} \right] + \beta^2 J^2 z \sum_{i(\alpha\beta)} \left[q S_{iz}^{\alpha} S_{iz}^{\beta} - \frac{q^2}{2} \right] + \\ & \left. \left. + \beta J_0 z \sum_{i\alpha} \left(m S_{iz}^{\alpha} - \frac{m^2}{2} \right) + \beta D_0 \sum_{i\alpha} (S_{iz}^{\alpha})^2 \right\} - 1 \right] \end{aligned}$$

Expandindo-se o exponencial, os termos de $O(n^2)$ não contribuem quando $n \rightarrow 0$; então:

$$\begin{aligned} \overline{\langle F \rangle} = & -kT \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1} \left\{ \text{Tr}_n \exp \left[\frac{\beta^2 D^2}{2} \sum_i \left(\sum_{\alpha} (S_{iz}^{\alpha})^2 \right)^2 + \frac{\beta^2 J^2 z q}{2} \sum_i \left(\sum_{\alpha} S_{iz}^{\alpha} \right)^2 - \right. \right. \\ & - \frac{\beta^2 J^2 z q}{2} \sum_{i\alpha} (S_{iz}^{\alpha}) + \frac{\beta^2 J^2 z q^2}{4} Nn + \frac{\beta J_0 z}{4} Nnm^2 - \frac{\beta^2 J^2 z p^2}{4} Nn + \\ & \left. \left. - \beta J_0 z \sum_{i\alpha} m S_{iz}^{\alpha} + \sum_{i\alpha} (S_{iz}^{\alpha})^2 \left[\beta D_0 + \frac{\beta^2 J^2 z p}{2} \right] - 1 \right\} \end{aligned}$$

Usando-se a identidade (representação da integral gaussiana):

$$\exp \frac{a^2}{2} \left(\sum_{\alpha} S_{iz}^{\alpha} \right)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{x^2}{2} + ax \sum_{\alpha} S_{iz}^{\alpha} \right] \frac{dx}{(2\pi)^{1/2}} \quad (D.8)$$

na expressão anterior, obtêm-se:

$$\begin{aligned} \overline{\langle F \rangle} = & -kT \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1} \left\{ \text{Tr}_n \exp \left[\frac{\beta^2 \Delta^2 q^2}{4} Nn - \frac{\beta J_0 z}{2} Nnm^2 - \frac{\beta^2 \Delta^2 p^2}{4} Nn + \right. \right. \\ & \left. \left. + \beta J_0 z \sum_{i\alpha} m S_{iz}^\alpha + \sum_{i\alpha} (S_{iz}^\alpha)^2 \left(\frac{\beta^2 \Delta^2}{2} (p-q) + \beta D_0 \right) \right] \right. \\ & \cdot \left[\prod_{i=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \pi \left(\frac{dx_i dy_i}{2\pi} \right) \exp \sum_i \left(-\frac{y_i^2}{2} + \beta D y_i \sum_{\alpha} (S_{iz}^\alpha)^2 \right) \exp \sum_i \left(-\frac{x_i^2}{2} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \gamma x_i \sum_{\alpha} S_{iz}^\alpha \right) \right] - 1 \left. \right\} \end{aligned}$$

onde

$$\Delta^2 = J^2 z; \quad \gamma = \beta \Delta q^2$$

$$\begin{aligned} \overline{\langle F \rangle} = & -kT \int \prod_{i=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \pi \left(\frac{dx_i dy_i}{2\pi} \right) \exp \sum_i -\frac{1}{2} (x_i^2 + y_i^2) \cdot \\ & \cdot \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1} \left\{ \text{Tr}_n \exp \sum_{i\alpha} \left[\frac{\beta^2 \Delta^2 q^2}{4} - \frac{\beta J_0 z m^2}{2} - \frac{\beta^2 \Delta^2 p^2}{4} + \beta J_0 z m S_{iz}^\alpha + \right. \right. \\ & \left. \left. + (S_{iz}^\alpha)^2 \left(\frac{\beta^2 \Delta^2}{2} (p-q) + \beta D_0 \right) + \beta D y_i (S_{iz}^\alpha)^2 + \gamma x_i S_{iz}^\alpha \right] - 1 \right\} \end{aligned}$$

Como $\lim_{n \rightarrow 0} n^{-1} \left[\text{Tr}_n \exp \left\{ \sum_i [\dots] \right\} n - 1 \right] = \ln \text{Tr} \exp \sum_i [\dots]$,

então:

$$\begin{aligned} \overline{\langle F \rangle} = & -kT \left\{ N \left(\frac{\beta^2 \Delta^2 q^2}{4} - \frac{\beta J_0 z m^2}{2} - \frac{\beta^2 \Delta^2 p^2}{4} \right) + \iiint \left[\pi \left(\frac{dx_i dy_i}{2\pi} \right) \right] \cdot \right. \\ & \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right] \ln \text{Tr} \exp \sum_i \left[S_{iz} (\beta J_0 z m + \gamma x_i) + \right. \\ & \left. \left. + S_{iz}^2 \left(\frac{\beta^2 \Delta^2}{2} (p - q) + \beta D_0 + \beta D y_i \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\beta J_0 z m + \gamma x_i = K_i$$

$$\frac{\beta^2 \Delta^2}{2} (p - q) + \beta D_0 + \beta D y_i = \alpha_i$$

$$\begin{aligned} \overline{\langle F \rangle} = & -kT \left\{ N \left(\frac{\beta^2 \Delta^2 q^2}{4} - \frac{\beta J_0 z m^2}{2} - \frac{\beta^2 \Delta^2 p^2}{4} \right) + \right. \\ & \left. + \iiint \left[\pi \frac{dx_i dy_i}{2\pi} \exp -\frac{1}{2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right] \sum_i \ln \text{Tr} \exp \left[K_i S_{iz} + \alpha_i S_{iz}^2 \right] \right\} \end{aligned}$$

(D.9)

Na Expressão D.9, separa-se o termo i do produto das integrais no segundo termo do segundo membro:

$$\begin{aligned} \overline{\langle F \rangle} = & -kT \left\{ N \left(\frac{\beta^2 \Delta^2 q^2}{4} - \frac{\beta J_0 z m^2}{2} - \frac{\beta^2 \Delta^2 p^2}{4} \right) + \sum_i \left\{ \iiint_{j \neq i} \pi \frac{dx_j dy_j}{2\pi} \right. \right. \\ & \cdot \exp -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (x_j^2 + y_j^2) \left. \left. \int \frac{dx_i dy_i}{2\pi} \exp -\frac{1}{2} (x_i^2 + y_i^2) \ln \text{Tr} \right. \right. \\ & \left. \left. \cdot \exp \left[K_i S_{iz} + \alpha_i S_{iz}^2 \right] \right\} \right\} \end{aligned}$$

A \int fornece o número total de partículas (N), e a integral em $dx_j dy_j$ é igual à unidade; portanto obtém-se a expressão da energia livre média:

$$\begin{aligned} \overline{\langle F \rangle} = & -NKT \left\{ \left(\frac{\beta^2 \Delta^2 q^2}{4} - \frac{\beta J_0 z m^2}{2} - \frac{\beta^2 \Delta^2 p^2}{4} \right) + \right. \\ & \left. + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx dy}{2\pi} \exp -\frac{1}{2} (x^2 + y^2) \ln \text{Tr} \exp \left[K S_z + \alpha S_z^2 \right] \right\} \quad (D.10) \end{aligned}$$

APÊNDICE E

CÁLCULO DA SUSCETIBILIDADE PERPENDICULAR (χ_{\perp})

Se existir um campo na direção x, o hamiltoniano será:

$$H = - \sum_{(ij)} J_{ij} S_{iz} S_{jz} - \sum_i D_i S_{iz}^2 - g\mu_B H_x \sum_i S_{ix}$$

Fazendo com que, na exponencial da Expressão D.9, seja adicionado o termo $+ g\mu_B \beta H_x S_x$.

Seja \hat{C} o operador representado por $(\alpha S_z^2 + K S_z + B H_x S_x)$, onde $B = g\mu_B \beta$ e C_n são seus autovalores. A suscetibilidade perpendicular é definida como:

$$\chi = \lim_{H_x \rightarrow 0} \frac{\partial^2 F}{\partial H_x^2}$$

então deve-se calcular:

$$\lim_{H_x \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial H_x^2} (\ln \text{Tr} \exp \hat{C}) = \lim_{H_x \rightarrow 0} \left[\ln \sum_n e^{C_n} \right] \quad (E.1)$$

$$S_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad S_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

para spin $S=1$,

$$C = \begin{pmatrix} \alpha + K & \frac{B H_x}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{B H_x}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{B H_x}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{B H_x}{\sqrt{2}} & (\alpha - K) \end{pmatrix}$$

Equação secular:

$$\det = \begin{pmatrix} (\alpha - K) - E & BH_X/\sqrt{2} & 0 \\ BH_X/\sqrt{2} & -E & BH/\sqrt{2} \\ 0 & BH_X/\sqrt{2} & (\alpha - K) - E \end{pmatrix} = 0$$

então:

$$E^3 - 2\alpha E^2 + (\alpha^2 - K^2 - B^2 H_X^2)E + \alpha B^2 H_X^2 = 0$$

Sabe-se que:

$$E_1 + E_2 + E_3 = 2\alpha$$

$$E_1 E_2 + E_2 E_3 + E_3 E_1 = \alpha^2 - K^2 - 2B^2 H_X^2$$

$$E_1 E_2 E_3 = -\alpha B^2 H_X^2$$

e que quando $H_X \rightarrow 0$, as raízes são:

$$E_1 = 0; \quad E_2 = (\alpha + K); \quad E_3 = (\alpha - K)$$

Pode-se verificar facilmente que $E_1' = E_2' = E_3' = 0$ (E' é a derivada em relação a H_X).

Calculando-se a segunda derivada, obtêm-se

$$E_1'' + E_2'' + E_3'' = 0$$

$$E_1'' E_2 E_3 = -2\alpha B^2$$

$$E_1''(E_2 + E_3) + E_2'' E_3 + E_3'' E_2 = -2B^2$$

Resolvendo-se esse sistema, resultam:

$$E_1'' = \frac{-2\alpha B^2}{(\alpha^2 - K^2)}$$

$$E_2'' = \frac{B^2(\alpha - K)}{(\alpha^2 - K^2)}$$

$$E_3'' = \frac{B^2(\alpha - K)}{(\alpha^2 - K^2)}$$

$$\begin{aligned} \lim_{H_x \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial H_x^2} \ln \sum_{n=1}^3 e^{E_n} &= \frac{\ln e^{E_1} E_1'' + e^{E_2} E_2'' + e^{E_3} E_3''}{e^{E_1} + e^{E_2} + e^{E_3}} = \\ &= \frac{-2B^2}{(\alpha^2 - K^2)} \frac{[\alpha e^{-\alpha} + \alpha \cosh K - K \sinh K]}{e^{-\alpha} + 2 \cosh k} \end{aligned}$$

Então a suscetibilidade perpendicular $\bar{\epsilon}$ dada por:

$$\chi = \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{dx dy}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right] \left[\beta^2 g^2 \mu_B^2 \right] \frac{2Z_1}{(\alpha^2 - \gamma^2 x^2) Z_0} \quad (E.2)$$

onde $Z_1 = \alpha \cosh \gamma x - \gamma x \sinh \gamma x - \alpha e^{-\alpha}$

$$Z_0 = e^{-\alpha} + 2 \cosh \gamma x$$