

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Fases orientacionais em sistemas com
interações competitivas pelo Método do
Aglomerado Variacional**

ALEJANDRA ISABEL GUERRERO DUYNAMOVIC

Tese realizada sob a orientação do Dr. Daniel Adrián Stariolo e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Porto Alegre, maio de 2015

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, Daniel A. Stariolo, pela dedicação demonstrada, pelo apoio, compreensão e paciência nos momentos difíceis e, acima de tudo, pela amizade durante o período de trabalho.
- Ao meus pais pelo amor incondicional, apoio, compreensão e incentivo permanentes.
- Aos colegas do PPGFis, pelo convívio durante estes anos.
- Aos professores e funcionários do IF, que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nesta tese estudamos um modelo de spins do tipo Ising, modelo $J_1 - J_2$, com interações competitivas J_1 ferromagnéticas entre primeiros vizinhos na rede quadrada e J_2 antiferromagnética entre segundos vizinhos. O diagrama de fases do modelo e as correlações de pares foram analisadas com o Método do Aglomerado Variacional nos casos sem e com um campo magnético externo.

A campo nulo, construímos o diagrama de fases no plano $T/J_1 - \kappa$ onde $\kappa = |J_2|/J_1$. A transição ferromagnética-paramagnética é de segunda ordem quando $\kappa < 1/2$ e a transição *stripes*-paramagnética de primeira ordem para $1/2 < \kappa < 1$ e de segunda ordem para valores de $\kappa \geq 1$. Nossos resultados concordam com prévios estudos.

Ao aplicarmos um campo magnético externo ao sistema, em regiões onde a campo nulo se observa a fase de *stripes* ($\kappa = 0.6$ e $\kappa = 1$), as filas (ou colunas) de spins paralelos ao campo externo ganham estabilidade dando lugar a uma fase de *stripes* mista com magnetizações nas filas e colunas com magnitudes diferentes. A campos maiores, o sistema se encontra numa fase homogênea com uma magnetização remanente, a fase paramagnética saturada. Na interfase entre a fase de *stripes* e a paramagnética saturada, encontramos uma fase intermediária nemática do tipo Ising. Esta fase possui uma magnetização homogênea e correlações de pares anisotrópicas nas direções x e y quantificadas por um parâmetro de ordem orientacional. A fase nemática tem sido observada principalmente em sistemas com interações competitivas de longo alcance. O uso do Método do Aglomerado Variacional na aproximação de quatro pontos permitiu detectá-la no modelo $J_1 - J_2$ clássico. A presença da fase nemática intermediária foi confirmada em simulações de Monte Carlo. As transições *stripes*-paramagnética saturada e *stripes*-nemática são de primeira ordem e a transição nemática-paramagnética saturada é uma transição de segunda ordem de acordo com a análise da energia livre.

Na segunda parte do nosso estudo, calculamos o fator de estrutura na aproximação de quatro pontos do Método do Aglomerado Variacional válido tanto nas fases desordenada como ordenadas no modelo sem e com campo magnético. A partir desta análise, determinamos as linhas de estabilidade para a fase paramagnética no modelo sem campo e também mostramos a existência destas linhas na solução de *stripes*. No modelo com campo, estudamos o fator de estrutura e a susceptibilidade reduzida para $\kappa = 0.6$ e diferentes temperaturas. A susceptibilidade é descontínua nas transições *stripes*-paramagnética saturada e *stripes*-nemática compatível com uma transição de primeira ordem. Por sua vez, na transição nemática-paramagnética saturada de segunda ordem se observa um máximo em uma das componentes da susceptibilidade no espaço recíproco e um câmbio da simetria Z_2 para a Z_4 no fator de estrutura.

Palavras-chave: Método do Aglomerado Variacional, fase nemática, fator de estrutura, modelo $J_1 - J_2$, sistemas com interações competitivas.

ABSTRACT

In this thesis, we studied a Ising model, the $J_1 - J_2$ model, with nearest neighbors ferromagnetic interactions J_1 and next-nearest antiferromagnetic neighbors interactions J_2 . The phase diagram and the pair correlations were analyzed with the Cluster Variation Method, with and without an external magnetic field. At zero field, we build the phase diagram in the plane $T/J_1 - \kappa$ where $\kappa = |J_2|/J_1$. The ferromagnetic-paramagnetic phase transition is a second order one at $\kappa < 1/2$. The stripes-paramagnetic is a first order transition when $1/2 < \kappa < 1$ and second order for κ values bigger than one. Our results are in agreement with previous works. Applying an external magnetic field to the system, in regions where the ground state is stripes ($\kappa = 0.6$ e $\kappa = 1$), the columns (or rows) of parallel spins to the field gain stability given place to a mixed phase with columns (or rows) magnetization with different magnitudes. At higher fields, the systems enters in a homogeneous phase with a remanent magnetization, the saturated paramagnetic phase. In the interface between the stripes and saturated paramagnetic phase we found a intermediate phase, the Ising-nematic. This phase has a homogeneous magnetization and anisotropic nearest-neighbor correlations in the directions x and y quantified by a orientacional order parameter. The nematic phase has been observed in systems with long range interactions. The Cluster Variation Method (CVM) in the four site approximation detected the nematic phase in the classical $J_1 - J_2$ model. These results were confirmed by Monte Carlo simulations. The stripes-saturated paramagnetic and stripes-nematic transitions are found to be first order transitions. The nematic-saturated paramagnetic is of second order according to free energy analysis. In the second part, we computed the structure factor in the four-site approximation of the CVM. This expression is valid for order and disorder phases, with or without a magnetic field. Through this analysis we found the paramagnetic stability lines

in the model at zero magnetic field, we also showed the existence of spinodal temperature for stripes solutions. In the model with a magnetic field, we studied the structure factor and susceptibility for $\kappa = 0.6$ and different temperatures. A discontinuity in susceptibility was observed in the stripes-saturated paramagnetic and stripes-nematic transitions compatible with a first order transition. In the nematic-saturated paramagnetic second order transition we found a maximum in one of the susceptibility components and a change of the Z_2 symmetry to the Z_4 in the structure factor.

Keywords: Cluster Variation Method, nematic phase, structure factor, $J_1 - J_2$ model, systems with competitive interactions.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	9
LISTA DE FIGURAS	10
1 INTRODUÇÃO	14
2 MÉTODO DO AGLOMERADO VARIACIONAL	21
2.1 Princípio variacional	22
2.2 Expansão cumulante	23
2.3 Formulação da matriz densidade	25
2.4 Formulação das funções de correlação	25
2.4.1 Aproximação de um e dois pontos	26
2.4.2 Aproximação de quatro pontos	27
2.5 Correlações	30
2.5.1 Correlações conectadas no CVM	30
3 SISTEMAS COM INTERAÇÕES COMPETITIVAS	32
3.1 O modelo J_1-J_2 sem campo magnético	32
3.1.1 Modelo J_1 - J_2 na aproximação de quatro pontos	35
3.1.1.1 Diagrama de fases e correlações	37
3.2 Modelo J_1-J_2 com campo magnético uniforme	41
3.2.1 Modelo J_1 - J_2 com campo magnético na aproximação de quatro pontos	43
3.2.1.1 Diagrama de fases e correlações	44

4	FATOR DE ESTRUTURA	50
4.1	Modelo J_1 - J_2 na aproximação de quatro pontos	51
4.2	Campo nulo ($h = 0$)	52
4.2.1	Fase paramagnética	52
4.2.1.1	Diagrama de fases	53
4.2.2	Fase de <i>stripes</i>	57
4.3	Campo não nulo ($h \neq 0$)	62
5	CONCLUSÕES	68
APÊNDICE A	MATRIZES DENSIDADE REDUZIDAS	70
A.0.1	Matriz densidade de um ponto	70
A.0.2	Matriz densidade de dois pontos	72
A.0.3	Matriz densidade de quatro pontos	73
APÊNDICE B	TEOREMA DE RESPOSTA LINEAR OU TEOREMA DE FLUTUAÇÃO - DISSIPACÃO	74
APÊNDICE C	CORRELAÇÕES CONECTADAS NA APROXIMAÇÃO DE QUATRO PONTOS	76
APÊNDICE D	SIMULATED ANNEALING E A ROTINA NMINIMIZE	82
REFERÊNCIAS		84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CVM Cluster Variation Method

MC Monte Carlo

CMF Cluster Mean Field

LISTA DE FIGURAS

1.1	Simulação computacional da evolução de domínios magnéticos com aumento da temperatura em um ferromagneto de Heisenberg com anisotropia perpendicular e interações dipolares competitivas. As cores verde e vermelha representam spins apontando para cima e para baixo, respectivamente. Os números acima de cada figura são as temperaturas	15
1.2	Estudo experimental em filmes de Fe/Cu através de microscopia SEMPA. (a) Fase de <i>stripes</i> . (b) Fase labirinto. No <i>inset</i> se mostram imagens do fator de estrutura. A temperatura aumenta de esquerda para direita.	16
1.3	Fator de estrutura para um modelo com interações competitivas em duas dimensões para três diferentes temperaturas. Os gráficos de cima para baixo, representam as fases de <i>stripes</i> , nemática e isotrópica, respectivamente	18
3.1	Degenerescência do estado fundamental de <i>stripes</i> para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético. Círculos preenchidos: $S_i = +1$. Círculos sem preenchimento: $S_i = -1$	33
3.2	Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2$ em uma rede quadrada obtido pelo CMF - <i>Cluster Mean Field Theory</i> - num aglomerado de 4 pontos (linha superior) e 16 pontos (linha inferior). As linhas tracejadas representam transições de segunda ordem e as linhas contínuas transições de primeira ordem	33

3.3	Configurações dos estados fundamentais ferromagnético e de <i>stripes</i> num aglomerado de quatro pontos para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético. Círculos preenchidos: $S_i = +1$. Círculos sem preenchimento: $S_i = -1$	36
3.4	Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético. As linhas sólidas correspondem a transições de segunda ordem e as tracejadas a transições de primeira ordem.	38
3.5	Diferença entre o parâmetro de ordem de <i>stripes</i> e paramagnético em T_c/J_1 versus a razão entre as interações κ para o modelo sem campo magnético.	39
3.6	Funções de correlação versus temperatura reduzida para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético e $\kappa = 0.3$. (a) Parâmetro de ordem ferromagnético. (b) e (c) Correlação de primeiros e segundos vizinhos. (d) e (e) Correlações de três e quatro pontos.	39
3.7	Funções de correlação versus temperatura reduzida para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético e $\kappa = 0.6$. (a) Parâmetro de ordem de <i>stripes</i> . (b) Magnetizações locais. (c) e (d) Correlação de primeiros e segundos vizinhos. (e) e (f) Correlações de três e quatro pontos.	40
3.8	Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2$ em um campo magnético para $\kappa = 1$. As linhas sólidas correspondem a transições de segunda ordem e as tracejadas a transições de primeira ordem.	44
3.9	Descontinuidade do parâmetro de ordem posicional para diferentes valores do campo crítico reduzido h_c/J_1 no modelo $J_1 - J_2$ com campo magnético e $\kappa = 1$	45
3.10	Correlações versus campo magnético reduzido para $\kappa = 1$ e $T/J_1 = 0.8$. (a) Parâmetros de ordem posicional e orientacional. (b) Magnetizações locais. (c) e (d) Correlação de primeiros e segundos vizinhos. (e) e (f) Correlações de três e quatro pontos.	46
3.11	Correlações versus campo magnético reduzido para $\kappa = 0.6$ e $T/J_1 = 0.65$. (a) Parâmetros de ordem posicional e orientacional. (b) Magnetizações locais. (c) e (d) Correlação de primeiros e segundos vizinhos. (e) e (f) Correlações de três e quatro pontos.	46

3.12	Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2$ em um campo magnético. O diagrama acima para $\kappa = 1$ e embaixo para $\kappa = 0.6$	48
3.13	Configurações representativas para $\kappa = 0.6$, $T/J_1 = 0.50$, $L = 256$, nas proximidades da transição entre a fase ordenada e a desordenada. De esquerda para direita $h/J_1 = -0.400$ (fase isotrópica), $h/J_1 = -0.397$ (fase nemática), e $h/J_1 = -0.390$ (fase ordenada com ordem orientacional e posicional).	49
4.1	Linhas de estabilidade do modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético. A linha vermelha tracejada corresponde à transição de primeira ordem do capítulo anterior e foi incluída por comparação.	54
4.2	Fator de estrutura $S(\vec{k})$ versus vetor de onda k_1 e k_2 para $\kappa = 0.3$. (a) $T/J_1 = 1.35$. (b) $S(k_1, 0)$ e diferentes temperaturas reduzidas.	55
4.3	Fator de estrutura $S(\vec{k})$ versus vetor de onda k_1 e k_2 para $\kappa = 0.6$. (a) para $T/J_1 = 0.94$. (b) $S(k_1, 0)$ e diferentes temperaturas reduzidas.	56
4.4	Diferença entre a temperatura crítica reduzida e a espinodal paramagnética reduzida em função de κ	56
4.5	Susceptibilidade reduzida versus temperatura reduzida para $\kappa = 0.6$ e campo magnético nulo. De esquerda para direita as linhas tracejadas sinalizam as temperaturas reduzidas: espinodal da solução paramagnética, crítica e espinodal da solução de <i>stripes</i> . O <i>inset</i> mostra uma ampliação nas proximidades de T_c/J_1	57
4.6	Fator de estrutura para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético para $\kappa = 0.6$ e diferentes temperaturas reduzidas.	59
4.7	Susceptibilidade reduzida versus temperatura reduzida para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético e $\kappa = 1$. O <i>inset</i> mostra uma ampliação nas proximidades de T_c/J_1	60
4.8	Fator de estrutura para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético para $\kappa = 1$ e diferentes temperaturas reduzidas.	61
4.9	Susceptibilidade reduzida versus campo magnético reduzido para $\kappa = 0.6$ e $T/J_1 = 0.9$	62
4.10	Fator de estrutura para o modelo $J_1 - J_2$ com campo magnético para $\kappa = 0.6$, $T/J_1 = 0.9$ e diferentes campos magnéticos reduzidos.	63

4.11	Susceptibilidade reduzida versus campo magnético reduzido para $\kappa = 0.6$ e $T/J_1 = 0.666667$. No <i>inset</i> uma ampliação da região da transição em escala logarítmica.	64
4.12	Fator de estrutura no modelo $J_1 - J_2$ com campo magnético para $\kappa = 0.6$, $T/J_1 = 0.666667$ e diferentes campos magnéticos reduzidos.	66
D.1	Comando utilizado para a minimização da energia livre do modelo $J_1 - J_2$	83

1 INTRODUÇÃO

Muitos sistemas da matéria condensada apresentam estruturas complexas, tais como, *stripes*, bolhas, lamelas, entre outros que podem ocorrer espacialmente na posição das partículas ou em qualquer propriedade, como na magnetização, na densidade de carga, na composição química. Estas estruturas aparecem pela presença de algum tipo de competição a diferentes escalas e independentemente dos detalhes da estrutura microscópica ou das interações envolvidas [1]. Assim, por exemplo, num sistema magnético em duas dimensões, a competição entre interações atrativas de curto alcance, que tendem a ordenar o sistema, e interações repulsivas de longo alcance, que favorecem um ordenamento anti-ferromagnético, geram um padrão de *stripes* de magnetização alternante ao longo de uma direção, como sinalizado na figura 1.1, que desaparece com o aumento da temperatura.

Estes sistemas apresentam dois tipos de ordenamento, ordenamento posicional e ordenamento orientacional associados à invariância frente a translações e rotações espaciais, respectivamente, tal como é ilustrado na figura 1.1. Em geral, há uma temperatura característica onde as fases do sistema começam a se separar. Para temperaturas abaixo desta temperatura se formam estruturas tipo labirinto invariantes frente a translações e rotações que não apresentam ordem posicional nem ordem orientacional, mas que exibem uma estrutura tipo *stripes* bem definida. Conforme a temperatura diminui, se quebra a invariância rotacional e aparece ordem orientacional nas *stripes* que pode gerar fases do tipo nemáticas. Estas fases se caracterizam pela presença de ordem orientacional e ausência de ordem posicional. À mais baixas temperaturas um certo grau de ordem posicional começa a ser observado dando lugar a fases esmélicas. Para temperaturas ainda menores, o sistema pode sofrer uma transição a uma fase completamente ordenada posicional e orientacionalmente.

Estes padrões tem sido observados em uma grande variedade de sistemas como filmes

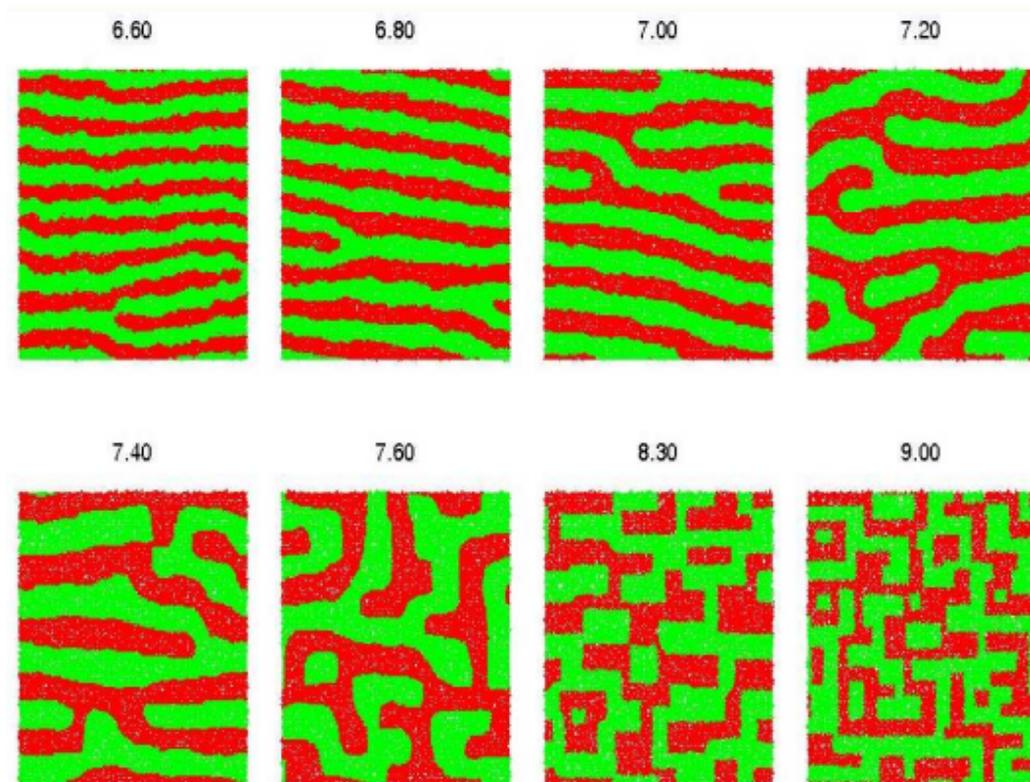


Figura 1.1: Simulação computacional da evolução de domínios magnéticos com aumento da temperatura em um ferromagneto de Heisenberg com anisotropia perpendicular e interações dipolares competitivas. As cores verde e vermelha representam spins apontando para cima e para baixo, respectivamente. Os números acima de cada figura são as temperaturas [2].

supercondutores, coloides, entre outros. Na figura 1.2 vemos imagens de filmes magnéticos Fe/Cu obtidas por microscopia SEMPA e diferentes temperaturas e no *inset* de cada figura o fator de estrutura gerado da transformada de Fourier da imagem. Para baixas temperaturas, na fase de *stripes* (figura 1.2a), o fator de estrutura exibe duas manchas ao longo de uma direção no espaço recíproco indicando que a fase está orientacionalmente ordenada. Na fase labirinto, há uma ordem remanescente da fase mais ordenadas e quando o Fe é depositado numa superfície de Cu(001) as *stripes* crescem com uma simetria da rede quadrada como no *inset* da figura 1.2b. Por sua vez, o fator de estrutura exibe quatro máximos.

A descrição teórica da sequência das transições de fases envolvidas em sistemas com interações competitivas tem sido estudada por vários autores [2, 4–8]. Um dos primeiros

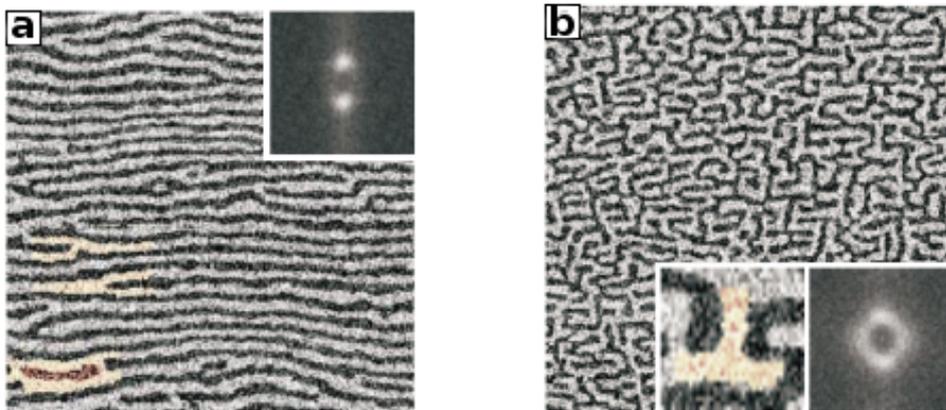


Figura 1.2: Estudo experimental em filmes de Fe/Cu [3] através de microscopia SEMPA. (a) Fase de *stripes*. (b) Fase labirinto. No *inset* se mostram imagens do fator de estrutura. A temperatura aumenta de esquerda para direita.

trabalhos neste campo foi o de Brazovskii [4] que propôs um modelo tipo Ginsburg-Landau para um modelo com interações quase isotrópicas incluindo termos com potências quadráticas e quárticas do parâmetro de ordem na expansão de Landau. O resultado mais relevante desta análise é que a transição à fase modulada é de primeira ordem e é induzida por flutuações com um modo dominante de mínima energia diferente de zero.

Também é conhecido o trabalho de Nelson e Toner [9] que descreveram a sequência destas fases em termos da análise da elasticidade de paredes de domínios e não de modelos microscópicos.

Por sua vez, Abanov e colaboradores [5] construíram um diagrama de fase bastante completo, num sistema de spins Heisenberg com interações competitivas de longo alcance numa rede quadrada, através de cálculos microscópicos e algumas suposições fenomenológicas, onde as fases isotrópica, nemática e esmética estavam presentes.

Estes sistemas com ordenamento orientacional também são observados nos cristais líquidos. Os cristais líquidos estão formados por moléculas anisométricas (sem simetria esférica). Moléculas típicas que formam cristais líquidos são de dois tipos básicos: alongadas (moléculas calamíticas) ou com forma de disco (moléculas discóticas). Em geral, a parte interna destas moléculas é rígida e a parte externa, fluida. Este caráter duplo da estrutura das moléculas dá origem a interações chamadas estéricas, que levam a diversos tipos de ordem orientacional, juntamente com o caráter fluido dos cristais líquidos. O ordenamento orientacional das moléculas nos cristais líquidos é quantificado através de um parâmetro de ordem tensorial, e em analogia com estes sistemas, uma maneira de

quantificar a ordem orientacional presente em sistemas magnéticos como o da figura 1.1 é também através de um parâmetro de ordem tensorial

$$Q_{ij}(\vec{x}) \equiv \phi(\vec{x}) \left(\partial_i \partial_j - \frac{1}{2} \partial^2 \delta_{ij} \right) \phi(\vec{x}), \quad (1.1)$$

onde $i, j = x, y$ e $\phi(\vec{x})$ o parâmetro de ordem. Em duas dimensões espaciais o tensor tem apenas dois elementos independentes, que representam a orientação média das paredes de domínio e a intensidade da ordem orientacional. O significado físico deste parâmetro de ordem foi discutido na referência [10] e é mais transparente no espaço recíproco. Já que este tensor é simétrico e se pode diagonalizar num eixo principal, o parâmetro de ordem orientacional é dado pela expressão

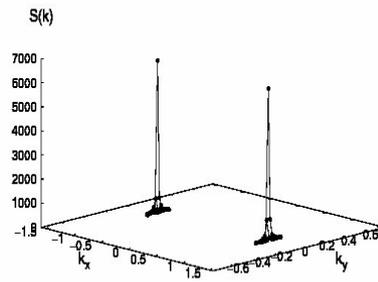
$$\langle Q \rangle = \int d^2k k^2 \cos(2\theta) S(\vec{k}), \quad (1.2)$$

onde $k_x = k \cos \theta$, $k_y = k \sin \theta$ e $S(\vec{k})$ é o fator de estrutura do sistema. Nesta forma notamos que o parâmetro de ordem orientacional quantifica o grau de anisotropia do padrão espacial. Em uma fase isotrópica, onde $S(\vec{k})$ depende apenas do módulo do vetor de onda, o parâmetro $Q = 0$.

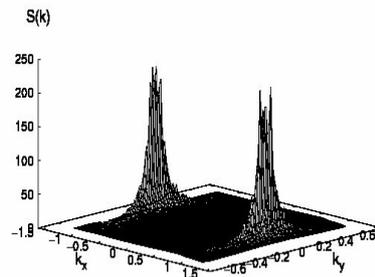
Na figura 1.3, se apresenta um gráfico do fator de estrutura de um modelo para filmes magnéticos ultrafinos com forte anisotropia perpendicular, que possui interações de curto alcance ferromagnéticas e interações dipolares competitivas usando simulações Langevin [11]. Para baixas temperaturas, o sistema apresenta um padrão de *stripes* bem definido, onde há tanto ordem orientacional como posicional, e o fator de estrutura tem dois picos correspondentes a vetores de onda característicos desta fase. Para uma temperatura um pouco maior, os dois picos no fator de estrutura estão alargados, indicando que a ordem posicional foi destruída, mas ainda há ordem orientacional pois o valor do parâmetro de ordem é alto. Podemos dizer que para esta temperatura existe a fase nemática. Para altas temperaturas, a isotropia do fator de estrutura reflete a ausência de ordem orientacional sinalizando a presença de uma fase desordenada.

Em outros estudos [6, 7], se encontrou que este parâmetro orientacional se podia codificar incluindo outros termos na energia livre de Ginsburg-Landau, e assim identificar a fase nemática.

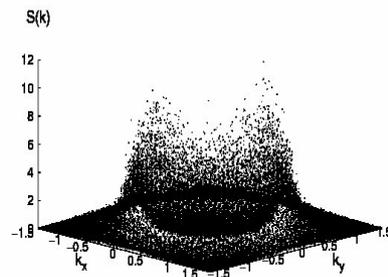
Da mesma forma em que se definiu o parâmetro de ordem tensorial, ou seja, como uma medida do grau de anisotropia do fator de estrutura, a versão discreta deste parâmetro de



$$\langle Q \rangle \sim 1$$



$$\langle Q \rangle \sim 0.8$$



$$\langle Q \rangle \sim 0.1$$

Figura 1.3: Fator de estrutura para um modelo com interações competitivas em duas dimensões para três diferentes temperaturas. Os gráficos de cima para baixo, representam as fases de *stripes*, nemática e isotrópica, respectivamente [11].

ordem orientacional descreverá o grau de anisotropia na função de correlação de vizinhos mais próximos nas direções x e y da rede [8]

$$Q = \sum_i \langle S_i S_{i+\hat{x}} - S_i S_{i+\hat{y}} \rangle \equiv \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} \langle S_i S_j \rangle, \quad (1.3)$$

onde K é uma matriz dada por

$$K_{ij} = \begin{cases} +1 & \text{se } j = i \pm \hat{x} \\ -1 & \text{se } j = i \pm \hat{y} \end{cases} \quad (1.4)$$

com \hat{x} e \hat{y} vetores unitários.

Por outro lado, uma pergunta que surge ao estudar modelos com interações competitivas é se fases do tipo nemáticas podem ser geradas a partir de modelos com interações de curto alcance. Para isto, consideraremos um dos modelos mais simples com interações competitivas de curto alcance, o modelo $J_1 - J_2$ na rede quadrada, o qual possui uma interação de troca ferromagnética entre spins mais próximos e antiferromagnética de segundos vizinhos. Este modelo apresenta uma fase de *stripes* simples com ordem orientacional e posicional de longo alcance, ausente em modelos com interações isotrópicas de longo alcance. A transição da fase desordena a fase de *stripes* corresponde a uma quebra da simetria Z_4 da rede quadrada para a simetria Z_2 da fase de *stripes*, e em princípio é um bom candidato para observar as fases nemáticas caso existam. Como vimos anteriormente, a busca de fases nemáticas, não é uma tarefa simples, pois envolve o cálculo de correlações em diferentes direções espaciais com o fim de detectar uma quebra da isotropia característica destas fases [10, 12]. Então, a aproximação analítica mais comum para um parâmetro de ordem de somente um ponto, a aproximação de campo médio, falha em detectar as fases nemáticas e é necessário ir a aproximações além da teoria de campo médio que permitam introduzir anisotropias nas correlações. Uma técnica apropriada é o Método do Aglomerado Variacional o qual permite uma melhora sistemática sobre a aproximação de campo médio, considerando exatamente as interações entre partículas que fazem parte de um aglomerado com tamanho definido pelo grau da aproximação. O primeiro passo além da aproximação de campo médio, é a aproximação de dois pontos ou aproximação de Bethe-Peierls. Esta aproximação equivale a considerar de forma exata todos os aglomerados de dois pontos. A aproximação de Bethe-Peierls prediz corretamente que a dimensão crítica inferior para o modelo Ising ferromagnético é $d = 2$, porém, devido a que não distingue nenhuma geometria ou característica espacial na soma

sobre pares de sítios, então não detecta a quebra de simetria rotacional distintiva das fases orientacionais. O próximo grau da aproximação na rede quadrada é a aproximação de quadrados ou quatro pontos, a qual leva em conta exatamente aglomerados de quatro pontos. Como veremos, esta aproximação é suficiente para detectar a presença de fases nemáticas em modelos com interações competitivas de primeiros e segundos vizinhos. Não encontramos evidência da fase nemática no modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético na aproximação de quatro pontos, mas a fase nemática foi observada no modelo com campo.

O trabalho está dividido da seguinte forma. No segundo capítulo, faremos uma pequena revisão bibliográfica dos conceitos básicos utilizados dentro do presente estudo, começando por uma descrição do Método do Aglomerado Variacional, e algumas definições das correlações. No capítulo 3, estudamos um modelo com interações competitivas de curto alcance, o modelo $J_1 - J_2$ sem e com campo magnético usando o Método do Aglomerado Variacional na aproximação de quatro pontos, com isto, construímos os respectivos diagramas de fases. No capítulo 4, apresentamos os resultados da análise do fator de estrutura e a susceptibilidade para o modelo $J_1 - J_2$ tanto nas fases ordenadas quanto nas desordenadas sem e com a aplicação de um campo magnético homogêneo externo. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões sobre o trabalho realizado.

2 MÉTODO DO AGLOMERADO VARIACIONAL

O Método do Aglomerado Variacional, ou *Cluster Variation Method* CVM pelas suas siglas em inglês, foi inicialmente proposto por Kikuchi [13] como uma generalização da teoria de campo médio onde a energia e a entropia de um sistema são calculadas através de um método combinatório. Nesta formulação, escolhe-se um aglomerado apropriado na rede que inclua exatamente as interações entre sítios desejadas, determinando o tipo de aproximação. Por exemplo, na aproximação de pares – aglomerado de dois pontos – incluem-se exatamente as interações entre dois sítios, na aproximação de quadrados – aglomerado de quatro pontos – incluem-se exatamente interações entre quatro sítios, e assim sucessivamente. Com o CVM se corrige a temperatura crítica, dando como resultado diagramas de fases bastante precisos tanto em sistemas com transições de fases de primeira ordem como com transições contínuas. A aproximação melhora quanto maior for o aglomerado pois haverão mais interações tratadas exatamente, porém, com aglomerados maiores a contagem combinatorial se torna complexa pelo número de configurações envolvidas.

Desde sua primeira aparição, o CVM foi reformulado por vários autores. Hijmas e Boer [14] encontraram uma forma de sistematizar a formulação de Kikuchi. Finalmente, Morita [15, 16] desenvolveu o CVM a partir do princípio variacional para a energia livre, usando uma expansão cumulante para a entropia. Este formalismo é muito mais claro conceitualmente e será apresentado com mais detalhes neste capítulo.

No trabalho de Morita, o potencial variacional é minimizado em relação às funções de distribuição (matrizes densidade), incluindo condições de normalização e redutibilidade para estas últimas, e que chamaremos de *formulação da matriz densidade*.

Outra formulação equivalente à anterior consiste em escrever as matrizes densidade em termos das funções de correlação. Esta equivalência foi mostrada por Aggarwal e

Tanaka [17] em sistemas magnéticos e também por Sánchez e colaboradores em sistemas multicomponentes [18], e é conhecida como *formulação das funções de correlação*.

Na versão mais moderna do CVM, Ann [19] mostrou que a expansão cumulante da entropia se pode escrever a partir de uma inversão de Möbius. Esta formulação faz com que a determinação dos coeficientes da expansão cumulante seja matematicamente mais simples embora a interpretação do CVM continua sendo a mesma.

Na continuação, nas seções 2.3 e 2.4 vamos apresentar brevemente o CVM a partir destes dois enfoques, a *formulação das matrizes densidade* e das *funções de correlação*.

2.1 Princípio variacional

Se σ é uma variável aleatória e $P(\sigma)$ sua distribuição de probabilidade, o valor médio de uma função de σ , $f(\sigma)$ é [20]

$$\langle f(\sigma) \rangle = \text{tr } P(\sigma) f(\sigma), \quad (2.1)$$

onde o tr quer dizer a soma sobre todas as configurações de σ em um sistema clássico.

Além disso, qualquer distribuição de probabilidade cumpre a desigualdade de Jensen

$$\langle e^{f(\sigma)} \rangle \geq e^{\langle f(\sigma) \rangle}. \quad (2.2)$$

Se considerarmos um sistema com Hamiltoniano clássico H em função de σ e função da distribuição de probabilidade $\rho(\sigma)$ que satisfaz $\text{tr } \rho = 1$ e $\rho(\sigma) \geq 0$, podemos escrever a função de partição como

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta F} = \text{tr } e^{-\beta H} = \text{tr } \rho e^{-\beta H - \log \rho} \\ &= \langle e^{-\beta H - \log \rho} \rangle_{\rho}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde F é a energia livre de Helmholtz, $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. $\langle \dots \rangle_{\rho}$ é o valor médio calculado com a distribuição ρ .

Dada a desigualdade (2.2) vemos que

$$e^{-\beta F} \geq e^{-\beta \langle H \rangle_{\rho} - \langle \log \rho \rangle_{\rho}}, \quad (2.4)$$

ou

$$\begin{aligned} F &\leq F_p = \langle H \rangle_{\rho} + k_B T \langle \log \rho \rangle_{\rho} \\ &= \text{tr } [H \rho_p] + k_B T \text{tr } [\rho_p \log \rho_p], \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde F_p é uma energia livre aproximada calculada a partir da matriz densidade de prova ρ_p . Esta desigualdade é válida para qualquer matriz densidade ρ_p . Quando impomos a condição de normalização da matriz densidade de prova

$$\text{tr } \rho_p = 1, \quad (2.6)$$

através de um multiplicador de Lagrange α , o novo potencial variacional F'_p fica

$$F'_p = F_p - (\alpha + k_B T) (\text{tr } \rho_p - 1), \quad (2.7)$$

o fator $k_B T$ é inócuo e foi introduzido por conveniência.

Agora, a matriz densidade que minimiza o potencial variacional é a matriz densidade canônica, o que constitui o princípio variacional

$$\rho = e^{\beta(\alpha - H)}. \quad (2.8)$$

Impondo a condição (2.6) a ρ , é fixado o valor do multiplicador de Lagrange α

$$Z = e^{-\beta\alpha} = \text{tr } e^{-\beta H}, \quad (2.9)$$

com Z sendo a função de partição do sistema descrito pelo Hamiltoniano H .

Outra forma de enunciar este princípio é incluindo a condição (2.6) na definição das matrizes densidade, o que será útil na formulação das funções de correlação.

2.2 Expansão cumulante

Na formulação do CVM tal como foi enunciado por Morita, a expressão da energia livre variacional inclui uma expansão do termo da entropia conhecida como expansão cumulante. Essa expansão cumulante é apropriada para sistemas localizados. Vamos supor um sistema com N sítios cujas matrizes densidade reduzidas de n corpos se relacionam umas com as outras pelas seguintes equações de redutibilidade

$$\begin{aligned} \rho_p^{(n)}(1, 2, \dots, n) &= \text{tr}_{n+1} \rho_p^{(n+1)}(1, 2, \dots, n+1) \\ n &= 1, 2, \dots, N-1, \end{aligned} \quad (2.10)$$

e normalização

$$\text{tr}_i \rho_p^{(i)}(i) = 1, i = 1, 2, \dots, N, \quad (2.11)$$

como definido no apêndice A.

Agora, definimos as funções do aglomerado $G^{(n)}$, e as funções cumulantes $g^{(n)}$ dadas por

$$\begin{aligned}
G^{(1)}(i) &= \text{tr} [\rho_p^{(1)}(i) \log \rho_p^{(1)}(i)] = g^{(1)}(i), \\
G^{(2)}(i, j) &= \text{tr} [\rho_p^{(2)}(i, j) \log \rho_p^{(2)}(i, j)] \\
&= g^{(1)}(i) + g^{(1)}(j) + g^{(2)}(i, j), \\
G^{(3)}(i, j, k) &= \text{tr} [\rho_p^{(3)}(i, j, k) \log \rho_p^{(3)}(i, j, k)] \\
&= g^{(1)}(i) + g^{(1)}(j) + g^{(1)}(k) + g^{(2)}(i, j) + g^{(2)}(j, k) \\
&\quad + g^{(2)}(i, k) + g^{(3)}(i, j, k).
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Seguindo a expansão (2.12) para um aglomerado do tamanho do sistema, construímos a maior função do aglomerado $G^{(N)}(1, 2, \dots, N)$, a qual representa o termo da entropia no potencial variacional e pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
G^{(N)}(1, 2, \dots, N) &= \text{tr} [\rho_p^{(N)}(1, 2, \dots, N) \log \rho_p^{(N)}(1, 2, \dots, N)] \\
&= \sum_i g^{(1)}(i) + \sum_{i < j} g^{(2)}(i, j) + \sum_{i < j < k} g^{(3)}(i, j, k) + \dots \\
&\quad + g^{(N)}(1, 2, \dots, N),
\end{aligned} \tag{2.13}$$

os índices nas somas $i < j$, $i < j < k$, ... foram restringidos para não contar termos repetidos.

Desta maneira, o potencial variacional fica

$$\begin{aligned}
F_p &= \text{tr} [H \rho_p^{(N)}(1, 2, \dots, N)] \\
&\quad + k_B T \left[\sum_i g^{(1)}(i) + \sum_{i < j} g^{(2)}(i, j) + \dots + g^{(N)}(1, 2, \dots, N) \right].
\end{aligned} \tag{2.14}$$

A expressão (2.13) da maior função do aglomerado em termos das funções cumulante se conhece como *expansão cumulante*, e o princípio variacional pode-se reformular assim:

A matriz densidade canônica e as matrizes densidade reduzidas minimizam o potencial variacional (2.14) dadas as condições de redutibilidade (2.10) e normalização (2.11).

Uma propriedade importante das funções cumulante na expansão (2.13) é que são quantidades cada vez menores quanto maior o tamanho do aglomerado. Desta maneira, esperamos que $g^{(2)}(i, j)$ seja menor do que $g^{(1)}(i)$, e assim sucessivamente.

Como já foi dito, a interpretação do CVM a partir da expansão cumulante é uma das formulações mais favoráveis, pois o grau da aproximação vai depender do número de funções cumulantes truncadas no potencial variacional. Neste método, escolhe-se o maior aglomerado com n sítios que determina o tipo da aproximação onde todas as interações contidas nele serão tratadas exatamente. Como a matriz densidade do maior aglomerado $\rho^{(n)}(1, 2, \dots, n)$ é definida por um aglomerado de sítios inclusivos, então devemos considerar todas as matrizes densidade reduzidas dos subaglomerados contidas no maior aglomerado. Existem diferentes tipos de aproximação, por exemplo, aproximação de um ponto, dois pontos, três pontos, entre outras, que correspondem a considerar o maior aglomerado de um, dois, ou três pontos respectivamente, e truncar até o primeiro, segundo ou terceiro termo na expansão cumulante que aparece no potencial variacional (2.14).

Uma vez escolhido o grau da aproximação e truncado o potencial variacional, somente resta derivar em relação aos parâmetros variacionais.

2.3 Formulação da matriz densidade

Na formulação das matrizes densidade os parâmetros variacionais são: a matriz densidade do maior aglomerado e suas matrizes densidade reduzidas.

Minimizando o potencial variacional em relação às matrizes densidade de n pontos, $\rho_p^{(n)}$

$$\frac{\partial F_p}{\partial \rho_p^{(n)}(1, 2, \dots, n)} = 0, \quad (2.15)$$

encontramos as expressões para as matrizes densidade de equilíbrio, com as quais podemos calcular a energia livre e outras quantidades termodinâmicas.

2.4 Formulação das funções de correlação

A formulação das funções de correlação surge do fato que as matrizes densidade podem ser parametrizadas em termos das funções de correlação. Desta forma, o potencial variacional (2.14) dependerá das correlações que serão os novos parâmetros variacionais. Além disso, as condições de normalização e redutibilidade das matrizes densidade são

impostas diretamente na sua definição como detalhado no apêndice A. Esta abordagem é mais simples pois escolhemos uma representação na qual as matrizes densidade são diagonais.

No caso de um sistema com spins Ising $\{S_i = \pm 1\}$ as matrizes densidade reduzidas $\rho_p^{(n)}$ se podem escrever como [21]

$$\rho_p^{(n)} = 2^{-n} \left[1 + \sum_k \sigma_k x_k \right] \quad (2.16)$$

onde a soma é sobre todos os sub-aglomerados com k sítios dentro do aglomerado n , $\sigma_k = \prod_{i \in k} S_i$ e a função de correlação multi sitio é definida como $x_k = \text{tr} \sigma_k \rho_p^{(k)}$, ou

$$x_1 = \langle S_1 \rangle, \quad x_2 = \langle S_1 S_2 \rangle, \quad \dots, \quad x_k = \langle S_1 S_2, \dots, S_k \rangle. \quad (2.17)$$

Numa notação mais simplificada o potencial (2.14) fica

$$F_p = \sum_k h_k x_k + k_B T \sum_k g^{(k)}(x_k), \quad (2.18)$$

onde h_k é uma energia de interação (interação de troca, um potencial químico ou um campo magnético externo) e $g^{(k)}(x_k)$ são as funções cumulantes.

Por último, os parâmetros variacionais devem satisfazer

$$\frac{\partial F_p}{\partial x_k} = 0. \quad (2.19)$$

2.4.1 Aproximação de um e dois pontos

De forma ilustrativa, examinemos a aproximação mais simples, a de um ponto ou aproximação de campo médio. No CVM esta aproximação equivale a considerar somente a função cumulante $g^{(1)}$ e desprezar os outros termos da expansão. Não é difícil mostrar que o fato de $g^{(2)}$ ser nula, implica que $\rho^{(2)}(i, j) = \rho^{(1)}(i) \rho^{(1)}(j)$, com isto a aproximação de campo médio se pode interpretar como uma aproximação que não leva em conta as correlações.

Consideremos um sistema tipo Ising com Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle xy \rangle} J_{xy} S_x S_y, \quad (2.20)$$

onde J_{xy} é a interação de troca, $S_x = \pm 1$ a variável de spin e a soma é sobre pares primeiros vizinhos.

O potencial variacional na aproximação de campo médio será

$$\mathcal{F} = - \sum_{\langle xy \rangle} J_{xy} m_x m_y + k_B T \sum_x g^{(1)}(x), \quad (2.21)$$

onde

$$\begin{aligned} g^{(1)}(x) &= \text{tr } \rho_x \log \rho_x \\ &= \frac{(1 + m_x)}{2} \log \frac{(1 + m_x)}{2} + \frac{(1 - m_x)}{2} \log \frac{(1 - m_x)}{2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

e a matriz densidade de um ponto está dada por

$$\rho_x = \frac{1}{2} (1 + m_x S_x), \quad (2.23)$$

com

$$m_x = \text{tr } S_x \rho_x \quad (2.24)$$

conforme detalhado no apêndice A e $\text{tr } \rho_x = 1$.

Desta maneira, as equações variacionais ficam

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m_x} = - \sum_y J_{xy} m_y + \frac{kT}{2} \log \frac{(1 + m_x)}{(1 - m_x)} = 0 \quad (2.25)$$

ou

$$\frac{1}{2} \log \frac{(1 + m_x)}{(1 - m_x)} \equiv \tanh^{-1} m_x = \beta \sum_y J_{xy} m_y, \quad (2.26)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, o qual leva à bem conhecida predição de campo médio para a magnetização

$$m_x = \tanh \left(\beta \sum_y J_{xy} m_y \right), \quad x = 1, \dots, N \quad (2.27)$$

Uma aproximação melhor do que campo médio consiste em considerar aglomerados de dois pontos e somar exatamente a um par de sítios o que leva à aproximação de Bethe-Peierls.

2.4.2 Aproximação de quatro pontos

Consideremos um sistema de spins localizados tipo Ising em uma rede quadrada com um Hamiltoniano genérico

$$\mathcal{H} = - \sum_{xy} J_{xy} S_x S_y - \sum_x h_x S_x, \quad (2.28)$$

sendo J_{xy} a constante de interação entre spins $S_x, S_y = \pm 1$, e h_x um campo magnético.

A aproximação de quadrados ou quatro pontos consistirá em truncar o potencial variacional (2.14) até as funções cumulante de quatro pontos $g^{(4)}$. Para este modelo, o potencial variacional está dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & - \sum_{(xy)} J_{xy} \text{tr} (S_x S_y \rho_{(xy)}) - \sum_x h_x \text{tr} (S_x \rho_x) + T \left[\sum_x g^{(1)}(x) \right. \\ & \left. + \sum_{(xy)} g^{(2)}(x, y) + \sum_{\langle\langle xy \rangle\rangle} g^{(2)}(x, y) + \sum_{[xyz]} g^{(3)}(x, y, z) + \sum_{\begin{smallmatrix} x \\ y \square z \\ w \end{smallmatrix}} g^{(4)}(x, y, z, w) \right], \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde T é a temperatura e a constante de Boltzmann $k_B = 1$, $g^{(1)}(x)$, $g^{(2)}(x, y)$, $g^{(3)}(x, y, z)$ e $g^{(4)}(x, y, z, w)$ são as funções cumulante de um, dois, três e quatro pontos. As somas em x , (xy) , $[xyz]$, $\begin{smallmatrix} x \\ y \square z \\ w \end{smallmatrix}$ indicam somas sobre sítios, pares, aglomerados de três sítios e quadrados, respectivamente.

Nesta aproximação o maior aglomerado é formado por um quadrado, com uma matriz densidade do aglomerado de quatro pontos $\rho_{\begin{smallmatrix} x \\ y \square z \\ w \end{smallmatrix}}$ e matrizes reduzidas de dois $\rho_{(xy)}$ e um ponto ρ_x , sujeitas às condições de normalização

$$\begin{aligned} \text{tr}_{rstu} \rho_{\begin{smallmatrix} r \\ s \square t \\ u \end{smallmatrix}} &= 1 \\ \text{tr}_{rs} \rho_{(rs)} &= 1 \\ \text{tr}_r \rho_r &= 1, \end{aligned} \quad (2.30)$$

e redutibilidade

$$\begin{aligned} \text{tr}_s \rho_{(rs)} &= \rho_r \\ \text{tr}_{stu} \rho_{\begin{smallmatrix} r \\ s \square t \\ u \end{smallmatrix}} &= \rho_r \\ \text{tr}_{tu} \rho_{\begin{smallmatrix} r \\ s \square t \\ u \end{smallmatrix}} &= \rho_{(rs)}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

com $r, s, t, u = x, y, z, w$.

O passo seguinte é reescrever as funções cumulante $g^{(n)}$ em termos das funções do aglomerado $G^{(n)}$, no potencial variacional. Das definições (2.12) é fácil ver que

$$\begin{aligned} g^{(1)}(x) &= G^{(1)}(x), \\ g^{(2)}(x, y) &= G^{(2)}(x, y) - G^{(1)}(x) - G^{(1)}(y), \end{aligned} \quad (2.32)$$

continuando com esta expansão chegamos à expressão para o potencial variacional

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & - \sum_{(xy)} J_{xy} \text{tr} (S_x S_y \rho_{(xy)}) - \sum_x h_x m_x + T \left[\sum_{\substack{x \\ y \square z}} \text{tr} \rho_{y \square z}^x \log \rho_{y \square z}^x \right. \\ & \left. - \sum_{(xy)} \text{tr} \rho_{(xy)} \log \rho_{(xy)} + \sum_x \text{tr} \rho_x \log \rho_x \right], \end{aligned} \quad (2.33)$$

onde os termos correspondentes às funções do aglomerado de pares segundos vizinhos e aglomerados de três pontos se anulam e usamos a notação das matrizes densidade da equação (2.16) que estão dadas pelas seguintes expressões, como aparece no apêndice A

$$\begin{aligned} \rho_x &= \frac{1}{2} (1 + m_x S_x) \\ \rho_{(xy)} &= \frac{1}{4} (1 + m_x S_x + m_y S_y + l_{xy} S_x S_y) \\ \rho_{\langle\langle xy \rangle\rangle} &= \frac{1}{4} (1 + m_x S_x + m_y S_y + c_{xy} S_x S_y) \\ \rho_{y \square z}^x &= \frac{1}{16} (1 + m_x S_x + m_y S_y + m_z S_z + m_w S_w + l_{xw} S_x S_w + l_{wz} S_w S_z + l_{zy} S_z S_y \\ &+ l_{xy} S_x S_y + c_{xz} S_x S_z + c_{yw} S_y S_w + k_{yxw} S_y S_x S_w + k_{xwz} S_x S_w S_z + k_{wzy} S_w S_z S_y \\ &+ k_{zyx} S_z S_y S_x + d_{xyzw} S_x S_y S_z S_w), \end{aligned} \quad (2.34)$$

e

$$\begin{aligned} m_x &= \text{tr} (S_x \rho_x) \\ l_{xy} &= \text{tr} (S_x S_y \rho_{(xy)}) \\ c_{xy} &= \text{tr} (S_x S_y \rho_{\langle\langle xy \rangle\rangle}) \\ k_{xyz} &= \text{tr} (S_x S_y S_z \rho_{[xyz]}) \\ d_{xyzw} &= \text{tr} (S_x S_y S_z S_w \rho_{y \square z}^x). \end{aligned} \quad (2.35)$$

É de notar que todas estas quantidades $m_x, l_{xy}, c_{xy}, k_{xyz}, d_{xyzw}$ variam entre zero e um.

Depois de computar os traços, chegamos a uma expressão para o potencial variacional em termos das correlações. A minimização do potencial variacional não é uma tarefa fácil. Por um lado, podemos resolver o conjunto de equações de estado derivando \mathcal{F} em relação aos seus parâmetros variacionais ou minimizar numericamente o potencial variacional para estes mesmos parâmetros. Optamos por este último procedimento.

2.5 Correlações

A função de correlação de dois pontos entre spins é definida por

$$C^{(2)}(i, j) = \langle S_i S_j \rangle. \quad (2.36)$$

E a função de correlação conectada de dois pontos [22] ou função de correlação spin-spin [23], está dada por

$$C_c^{(2)}(i, j) = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle, \quad (2.37)$$

para $i = j$ esta expressão denota o desvio quadrático médio $\langle S_i^2 \rangle - \langle S_i \rangle^2$ na variável S_i ; por outro lado, quando a separação entre sítios i e j aumenta indefinidamente, os spins S_i e S_j ficam descorrelacionados, assim $\langle S_i S_j \rangle = \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle$ e $C_c^{(2)}(i, j) = 0$.

Outra forma de escrever a correlação conectada é

$$C_c^{(2)}(i, j) = \langle (S_i - \langle S_i \rangle)(S_j - \langle S_j \rangle) \rangle, \quad (2.38)$$

onde $C_c^{(2)}(i, j)$ se pode interpretar como a medida da correlação entre flutuações da magnetização nos sítios i e j .

2.5.1 Correlações conectadas no CVM

Como vimos anteriormente, o CVM tem sido principalmente usado no estudo de diagramas de fases de modelos com interações de curto alcance, obtendo resultados similares a outras técnicas, não obstante, o método também permite calcular as funções de correlação conectadas dentro do alcance da aproximação, ou seja, o método não fornece informação das correlações para aglomerados maiores que aqueles incluídos na expansão da energia livre.

No CVM, a formulação mais apropriada para computar as correlações é a formulação das funções de correlação, onde as matrizes densidade são funções das correlações, como na seção 2.4.

O método foi estudado por vários autores [21, 24] e consiste em introduzir um campo magnético no potencial variacional (2.18) acoplado a grupos de l spins $\sigma_l = S_1 S_2 \dots S_l$ nos quais desejamos estudar a correlação. Para algum desses aglomerados a condição de equilíbrio será

$$h_l = \frac{\partial F}{\partial x_l}. \quad (2.39)$$

Usando o teorema de resposta linear do apêndice B, a correlação conectada de pares está dada por

$$\langle \sigma_{l_0} \sigma_{l_r} \rangle - \langle \sigma_{l_0} \rangle \langle \sigma_{l_r} \rangle = T \frac{\partial x_{l_0}}{\partial h_{l_r}} = T \frac{\partial^2 F}{\partial h_{l_r} \partial h_{l_0}}. \quad (2.40)$$

Porém, é mais simples computar a matriz inversa da correlação conectada de dois pontos dado que a energia livre agora depende explicitamente das correlações x_k

$$\frac{1}{T} \frac{\partial h_{l_0}}{\partial x_{l_r}} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 F}{\partial x_{l_0} \partial x_{l_r}}, \quad (2.41)$$

nesta última equação usamos a condição de equilíbrio (2.39).

Da definição do fator de estrutura, como a transformada de Fourier das funções de correlação

$$S(\vec{k}) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} C_c^{(2)}(\vec{r}), \quad (2.42)$$

vemos que o fator de estrutura também se pode obter transformando Fourier a equação (2.41) e invertendo

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{\int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial h_{l_0}}{\partial x_{l_r}} \right)} \quad (2.43)$$

No capítulo 4 veremos com mais detalhe este método aplicado a um modelo com interações competitivas de curto alcance.

3 SISTEMAS COM INTERAÇÕES COMPETITIVAS

Um dos modelos com interações competitivas de curto alcance que têm sido amplamente estudados pela sua simplicidade e pela grande variedade de propriedades que apresentam é o modelo $J_1 - J_2$.

No presente capítulo faremos uma breve revisão das suas principais características assim como mostraremos os resultados ao aplicarmos o CVM na aproximação de quatro pontos, tanto na ausência quanto na presença de um campo magnético.

3.1 O modelo J_1 - J_2 sem campo magnético

Um dos modelos com interações competitivas mais simples é o modelo $J_1 - J_2$. Em duas dimensões há uma competição entre a interação ferromagnética $J_1 > 0$ de vizinhos mais próximos e a interação antiferromagnética $J_2 < 0$ de segundos vizinhos.

A campo nulo o modelo tem sido extensivamente estudado por vários autores e por diferentes métodos [21, 25–31], considerando tanto interações ferromagnéticas como antiferromagnéticas de primeiros vizinhos, no entanto não há uma solução exata para a termodinâmica deste modelo.

Quando a razão entre as interações $\kappa = |J_2|/J_1 < 1/2$ o estado fundamental é ferromagnético duplamente degenerado e para $\kappa > 1/2$ tem-se uma configuração de *stripes* ou fase superantiferromagnética, caracterizada por colunas ou filas de spins para cima e para baixo, com degenerescência quatro, como ilustrado na figura 3.1 para uma rede quadrada. O ponto $\kappa = 1/2$ é o ponto bicrítico onde coexistem as fases ferromagnética e de *stripes*.

Também há competição quando as interações J_1 e J_2 são antiferromagnéticas, mas desta vez o estado fundamental para $\kappa < 1/2$ é antiferromagnético. Na ausência de campo magnético aplicado, o comportamento termodinâmico do sistema é o mesmo no

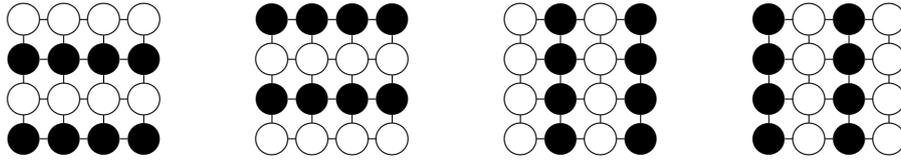


Figura 3.1: Degenerescência do estado fundamental de *stripes* para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético. Círculos preenchidos: $S_i = +1$. Círculos sem preenchimento: $S_i = -1$.

caso $J_1 > 0$ e $J_2 < 0$.

Um diagrama de fases típico se apresenta na figura 3.2, para $J_1 > 0$ e $J_2 < 0$. Em baixas temperaturas e $\kappa < 1/2$ o sistema encontra-se numa fase ferromagnética e de *stripes* quando $\kappa > 1/2$; para altas temperaturas a solução estável é a paramagnética. A transição ferromagnética-paramagnética é uma transição contínua segundo prévios estudos [21, 25–29], porém o carácter da transição *stripes*-paramagnética foi uma questão em aberto por muitos anos.

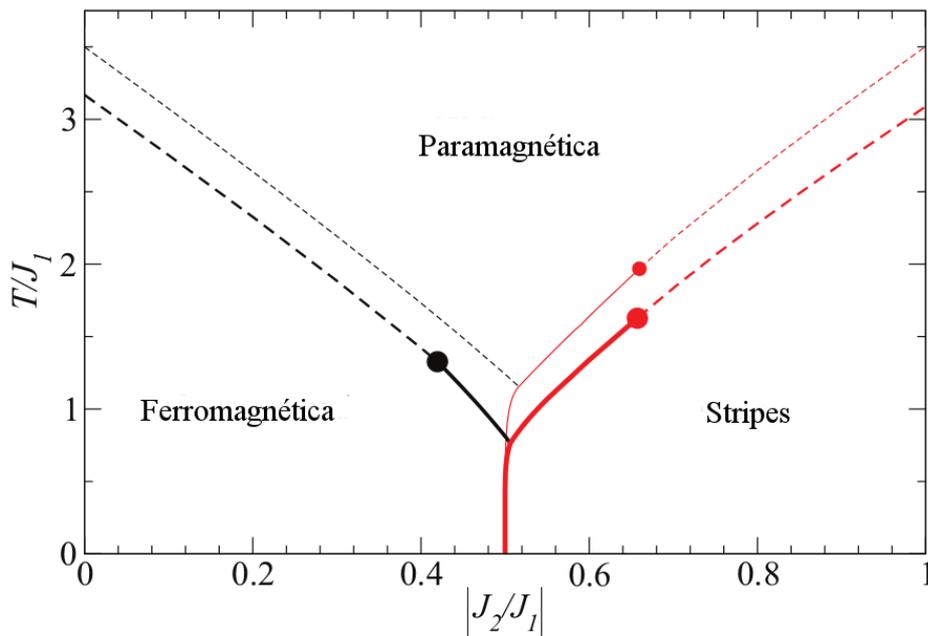


Figura 3.2: Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2$ em uma rede quadrada obtido pelo CMF - *Cluster Mean Field Theory* - num aglomerado de 4 pontos (linha superior) e 16 pontos (linha inferior). As linhas tracejadas representam transições de segunda ordem e as linhas contínuas transições de primeira ordem [26].

No trabalho de Morán-López e colaboradores [25] no modelo Ising com $J_1 < 0$ e $J_2 < 0$ usando a aproximação de quatro e nove pontos do CVM, se encontrou que a transição ferromagnética-paramagnética na região $\kappa < 1/2$ é de segunda ordem e de primeira ordem para $1/2 < \kappa < k_c$. Em aglomerados de 4 pontos $k_c \sim 1.0$ e em aglomerados de 9 pontos $k_c \sim 1.144$. O diagrama de fases obtido desta análise concorda com os resultados de outros estudos utilizando diferentes métodos, como operador diferencial [27] e também o mesmo CVM na aproximação de 4 pontos [21]. Além disso, trabalhos em simulações de Monte Carlo (MC) [28, 29, 32] reforçaram a ideia que a transição na região $1/2 < \kappa < 1$ era de primeira ordem devido à aparição de dois máximos em histogramas de energia. Porém, em estudos mais recentes, combinando simulações de MC e uma série de técnicas analíticas como matriz de transferência TM e *Cluster Mean Field* CMF, se mostrou que a transição de primeira ordem ocorre para $1/2 < \kappa \lesssim 0.67$ e é contínua do tipo Ashkin-Teller para $\kappa > 0.67$ [26]. Em $\kappa = 0.67$ os expoentes críticos correspondem à mesma classe de universalidade do modelo de Potts 4 estados, e para κ muito grandes a transição se aproxima à classe de universalidade tipo Ising. No modelo de Potts de 4 estados os histogramas de energia mostram uma estrutura multipico, apesar de que a transição é contínua, cuja distância entre picos diminui suavemente a zero a medida que o tamanho do sistema aumenta. O modelo $J_1 - J_2$ também exhibe este mesmo comportamento pseudo primeira ordem no intervalo $0.67 < \kappa < 1$, o que foi erroneamente interpretado como uma transição de primeira ordem. Do estudo dos expoentes críticos na região $1/2 < \kappa \lesssim 0.67$ se encontraram indícios de um comprimento de correlação muito grande característico de uma transição fraca de primeira ordem. Por outro lado, os cálculos do CMF, a partir de aglomerados de 4 e 16 pontos predizem um ponto multicrítico a $k_c \sim 0.66$, muito próximo dos resultados de simulações de MC. Além disso, esta técnica mostrou que existe uma pequena região para $\kappa < 1/2$ onde a transição é de primeira ordem para aglomerados de 16 pontos, como na figura 3.2. Não é claro se este resultado é um artifício do pequeno tamanho dos aglomerados.

Apesar do modelo ter sido amplamente estudado, há algumas propriedades que ainda hoje foram pouco exploradas e que são interessantes para o presente estudo, por exemplo, o comportamento das funções de correlação e do fator de estrutura em altas e baixas temperaturas.

3.1.1 Modelo J_1 - J_2 na aproximação de quatro pontos

O Hamiltoniano do modelo $J_1 - J_2$ é

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle xy \rangle} S_x S_y - J_2 \sum_{\langle\langle xy \rangle\rangle} S_x S_y - \sum_x h_x S_x \quad (3.1)$$

onde a primeira soma é sobre pares mais próximos e a segunda sobre segundos vizinhos. Estudamos o modelo numa rede quadrada com interações J_1 ferromagnéticas e J_2 anti-ferromagnéticas, embora o comportamento termodinâmico seja independente do sinal de J_1 . A razão entre as interações é $\kappa = |J_2|/J_1$, fixamos a interação $J_1 = 1$ e $h_x = 0$.

Dado nosso interesse em detectar possíveis fases nemáticas com correlações de pares de vizinhos mais próximos anisotrópicas, a formulação do CVM mais apropriada é a *formulação das funções de correlação* da seção 2.4. Como vimos anteriormente, na aproximação de quatro pontos nesta formulação, o potencial variacional para um Hamiltoniano genérico está dada pela equação (2.33). Substituindo as funções cumulante $g^{(n)}$ pelas funções do aglomerado $G^{(n)}$ e re-escrevendo para o Hamiltoniano do modelo $J_1 - J_2$ temos

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & -J_1 \sum_{\langle xy \rangle} l_{xy} - J_2 \sum_{\langle\langle xy \rangle\rangle} c_{xy} - \sum_x h_x m_x + T \left[\sum_{\substack{x \square w \\ y \square z}} \text{Tr} \rho_{y \square z} \log \rho_{y \square z} \right. \\ & \left. - \sum_{\langle xy \rangle} \text{Tr} \rho_{\langle xy \rangle} \log \rho_{\langle xy \rangle} + \sum_x \text{Tr} \rho_x \log \rho_x \right], \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde as matrizes densidade ρ_x , $\rho_{\langle xy \rangle}$, $\rho_{x \square w}$ que dependem das correlações m_x , l_{xy} , c_{xy} , k_{xyz} , d_{xyzw} foram definidas na seção anterior nas equações (2.34) e (2.35), respectivamente. E substituímos a constante de Boltzmann por $k_B = 1$ em todos os cálculos.

Os três primeiros termos da equação (3.2) representam a energia, a qual leva em conta as correlações entre pares de spins de primeiros e segundos vizinhos, l_{xy} e c_{xy} , e a magnetização m_x . O termo em colchetes, é a correção da entropia introduzida pelo CVM através das matrizes densidade de quatro, dois e um corpo.

As condições termodinâmicas do sistema são obtidas da minimização do potencial variacional em relação aos parâmetros variacionais m_r , l_{rs} , c_{rs} , k_{rst} , d com $r, s, t = x, y, z, w$, para cada temperatura e razão entre as interações κ . Os valores dos parâmetros variacionais foram determinados numericamente usando a rotina *NMinimize* do software *Mathematica* com o método *Simulated Annealing* como detalhado no Apêndice D. A

partir destes resultados, construímos os diagramas de fases do modelo e identificamos a natureza das transições.

Dada a simetria do problema, vemos que a aproximação de 4 pontos é uma escolha apropriada para estudar o modelo $J_1 - J_2$ pois dentro do quadrado se incluem exatamente tanto as interações de primeiros como de segundos vizinhos. Além disso, também se podem reproduzir os estados fundamentais (figura 3.3). Supondo que todos os aglomerados de quatro pontos que conformam nosso sistema são equivalentes somente é preciso então encontrar os parâmetros variacionais dos sítios de um único quadrado, a contribuição do restante da rede é incluído como um campo médio. Identificaremos cada sítio do quadrado com a notação $\begin{smallmatrix} x & w \\ y & z \end{smallmatrix}$.



Figura 3.3: Configurações dos estados fundamentais ferromagnético e de *stripes* num aglomerado de quatro pontos para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético. Círculos preenchidos: $S_i = +1$. Círculos sem preenchimento: $S_i = -1$.

Para o modelo $J_1 - J_2$ não é necessário tratar todas as correlações como parâmetros independentes já que as fases ordenadas obedecem certas simetrias.

Na fase ferromagnética, as correlações são independentes da sua posição no quadrado como no primeiro painel da figura 3.3

$$\begin{aligned} m_r &= m & c_{rs} &= c & d_{rstu} &= d \quad \forall r, s, t, u. & (3.3) \\ l_{rs} &= l & k_{rst} &= k & & & \end{aligned}$$

Na fase de *stripes*, escolhemos uma configuração tal que as magnetizações sejam iguais dentro de uma mesma coluna, mas com uma magnitude diferente e sinal contrário ao passar de uma coluna para outra, como no segundo painel da figura 3.3. Isto faz com que as correlações de pares na direção vertical e horizontal também sejam diferentes em sinal e magnitude, nas *stripes* verticais l_{xy}, l_{wz} são positivas e nas *stripes* horizontais $l_{xw} = l_{yz}$ negativas. As correlações de três pontos se reduzem a dois valores k_{xyz}, k_{yzw} , e

a de pares longos e plaquetas a um único valor c e d respectivamente,

$$\begin{aligned} m_x = m_y, m_w = m_z & & l_{xy}, l_{wz}, l_{xw} = l_{yz} & & c_{xz} = c_{yw} = c \\ k_{xyz} = k_{wxy}, k_{yzw} = k_{zwx} & & d_{xyzw} = d \forall x, y, z, w. & & \end{aligned} \quad (3.4)$$

Sob estas simplificações, o potencial variacional será uma função de 9 variáveis. De qualquer forma, as soluções obtidas ao minimizar o potencial variacional considerando todas as magnetizações e correlações como independentes, obedecem as anteriores simetrias.

Os parâmetros de ordem posicional que dão conta dos tipos de ordenamento ferromagnético e de *stripes* são

$$M_F = \frac{2m_x + 2m_w}{4}, \quad (3.5)$$

e

$$M_S = \frac{2m_x - 2m_w}{4}. \quad (3.6)$$

Na fase ferromagnética tanto m_x como m_w têm o mesmo sinal, portanto $M_F = \pm 1$ em $T = 0$; no entanto, na fase *stripes* seu sinal é contrário com o qual o parâmetro posicional de *stripes* é $M_S = \pm 1$ em $T = 0$.

Já na fase paramagnética as magnetizações locais são nulas $m_x = m_w = 0$ e $M_F = 0$ e $M_S = 0$.

3.1.1.1 Diagrama de fases e correlações

O diagrama de fases no plano $T/J_1 - \kappa$ se apresenta na figura 3.4. Quando $\kappa < \frac{1}{2}$ o sistema está no estado ferromagnético e conforme aumenta a temperatura sofre uma transição da fase ferromagnética à paramagnética de segunda ordem, com variações contínuas do parâmetro de ordem M_F como na figura 3.6a para um $\kappa = 0.3$. A transição está acompanhada pelo câmbio de simetria Z_2 da fase ferromagnética à simetria Z_4 da fase paramagnética em relação ao parâmetro de ordem. Esta terminologia será usada ao longo do texto.

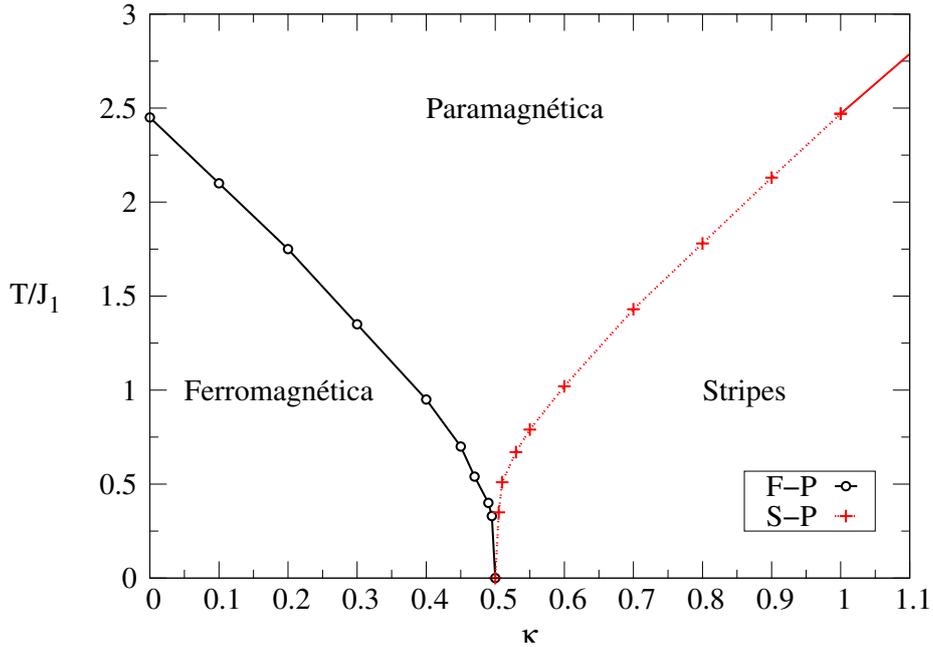


Figura 3.4: Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético. As linhas sólidas correspondem a transições de segunda ordem e as tracejadas a transições de primeira ordem.

Para $\kappa > \frac{1}{2}$ o estado fundamental é de *stripes*. No intervalo $\frac{1}{2} \leq \kappa < 1$ a transição *stripes*-paramagnética é de primeira ordem, linhas tracejadas da figura 3.4, marcada pela descontinuidade de M_S (figura 3.7a) e câmbio da simetria Z_2 para Z_4 no parâmetro de ordem. Como vemos do comportamento da descontinuidade do parâmetro de ordem em T_c/J_1 em função de κ , na figura 3.5, a descontinuidade é maior para $\kappa \sim \frac{1}{2}$, e diminui progressivamente até zero para $\kappa \sim 1$, onde a transição torna-se contínua. Para $\kappa > 1$, a transição também é de segunda ordem (linhas sólidas da figura 3.4). Um comportamento similar foi observado na referência [33].

O comportamento das correlações em função da temperatura reduzida para $\kappa = 0.3$ e $\kappa = 0.6$ se mostra nas figuras 3.6 e 3.7.

Na fase ferromagnética, $\kappa < \frac{1}{2}$, as correlações m , l , c , k e d são independentes da sua posição no quadrado. Da figura 3.6 vemos que para baixas temperaturas todas estas quantidades estão próximas de um, e decaem suavemente com aumentos da temperatura. Já na fase paramagnética, $T/J_1 > T_c/J_1$, M_F e a correlação de três pontos k são nulas, e as outras correlações finitas. Este comportamento é observado em todo o intervalo $0 < \kappa < \frac{1}{2}$, onde a transição ferromagnética-paramagnética é de segunda ordem, com o parâmetro de ordem variando continuamente com T/J_1 .

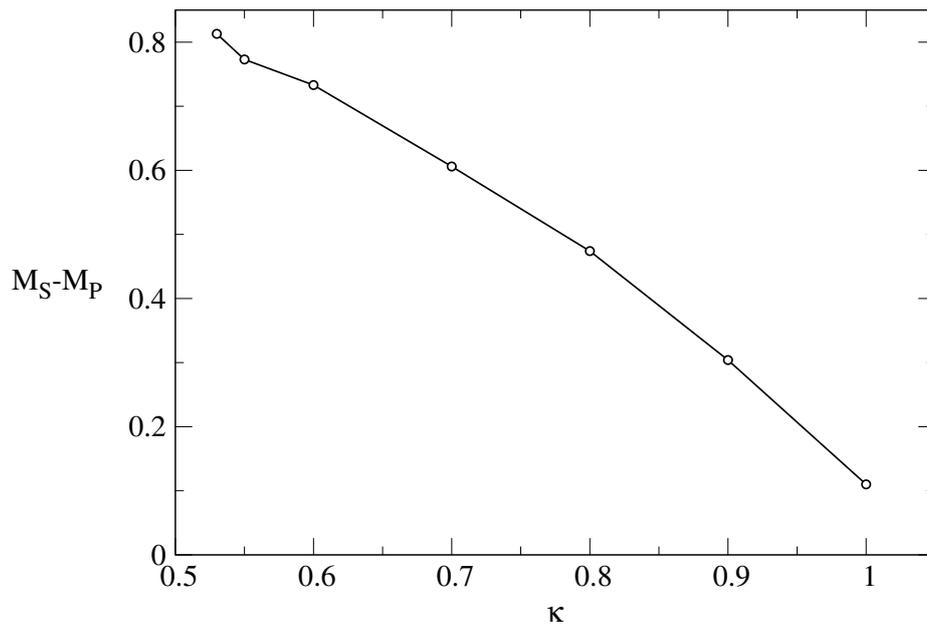


Figura 3.5: Diferença entre o parâmetro de ordem de *stripes* e paramagnético em T_c/J_1 versus a razão entre as interações κ para o modelo sem campo magnético.

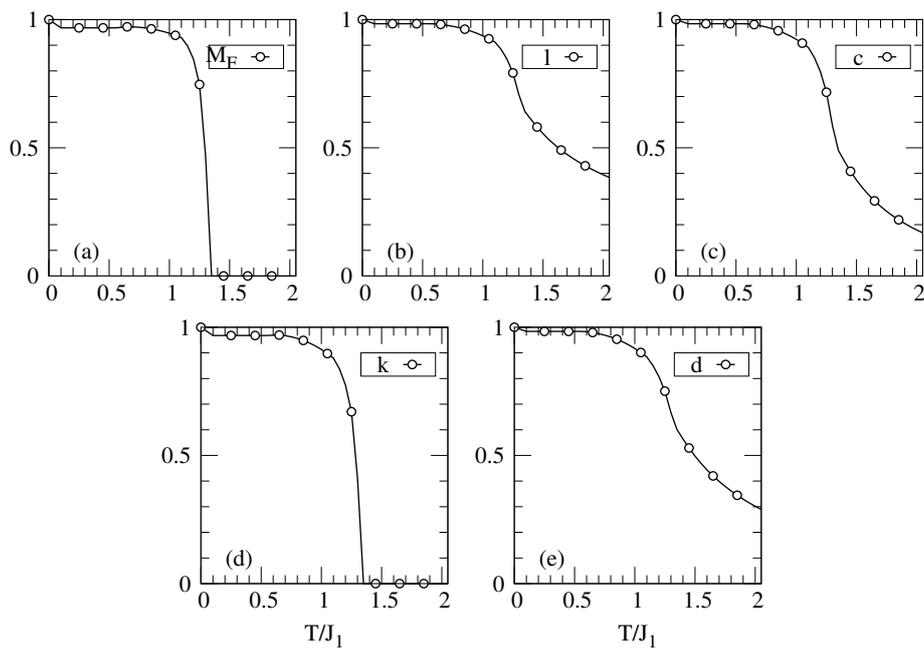


Figura 3.6: Funções de correlação versus temperatura reduzida para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético e $\kappa = 0.3$. (a) Parâmetro de ordem ferromagnético. (b) e (c) Correlação de primeiros e segundos vizinhos. (d) e (e) Correlações de três e quatro pontos.

Na região com $\kappa > \frac{1}{2}$ onde o estado fundamental é de *stripes*, para baixas temperaturas, as magnetizações locais m_x e m_w têm a mesma magnitude mas sinal contrário (figura 3.7b) e o parâmetro de ordem $M_S \sim 1$ (figura 3.7a). Este comportamento também se

reflete nas correlações de pares primeiros vizinhos e de três pontos. As correlações verticais $l_{xy} = l_{zw}$ e horizontais l_{xw} possuem a mesma magnitude e sinal trocado (figura 3.7c), ao igual que k_{wxy} e k_{zwx} (3.7e). No entanto, nas proximidades da temperatura crítica a magnitude das correlações verticais e horizontais é ligeiramente diferente apesar de que os valores absolutos das magnetizações sejam os mesmos.

Na fase paramagnética, as magnetizações locais, m_x , m_w , convergem a um mesmo valor, assim como as correlações de pares l_{xy} , l_{zw} , l_{xw} e de três pontos k_{wxy} , k_{zwx} . Na temperatura crítica, as magnetizações e as correlações de três pontos são nulas, sinalizando a transição descontínua entre a fase ordenada (*stripes*) e a desordenada (paramagnética).

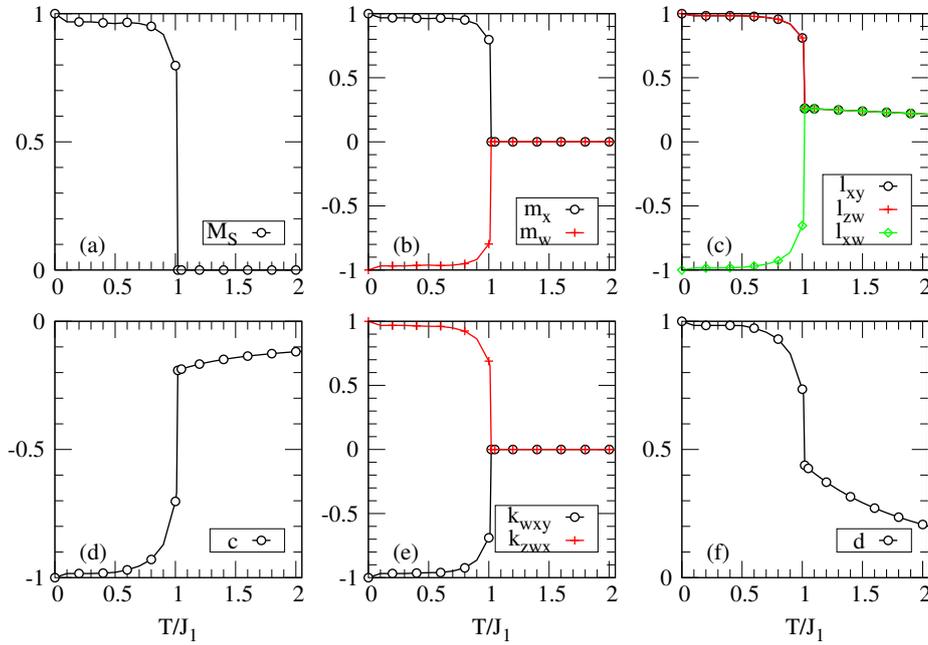


Figura 3.7: Funções de correlação versus temperatura reduzida para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético e $\kappa = 0.6$. (a) Parâmetro de ordem de *stripes*. (b) Magnetizações locais. (c) e (d) Correlação de primeiros e segundos vizinhos. (e) e (f) Correlações de três e quatro pontos.

De modo a comparar nossos resultados com trabalhos preliminares consideremos alguns valores de κ e suas respectivas temperaturas críticas reduzidas obtidos de diferentes métodos como na tabela 3.1.

Vemos que os valores das temperaturas críticas reduzidas do nosso diagrama, segunda coluna da tabela, estão mais próximos dos resultados das simulações de MC da referência [29] e obtidos com menor esforço computacional e também do CVM [33] na aproximação de 9 pontos, em sistemas com J_1 e J_2 antiferromagnéticas. Além disso, há uma diferença

κ	T_c/J_1	T_c/J_1 [29] MC	T_c/J_1 [33] CVM	T_c/J_1 [26] CMF
0	~ 2.45	~ 2.4	~ 2.3	~ 3.5
1.0	~ 2.47	~ 2.4	~ 2.3	~ 3.5

Tabela 3.1: Tabela comparativa das diferentes temperaturas críticas reduzidas obtidas por diferentes técnicas para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético. De esquerda para direita, nossos resultados, simulações de Monte Carlo MC, CVM e *Cluster Mean Field* CMF.

considerável com as temperaturas críticas reduzidas do trabalho de Jin e colaboradores [26], obtidas a partir de um método variacional na aproximação de quadrados sob certas simetrias.

Os tipos de transições que encontramos estão em concordância com os estudos feitos no CVM na aproximação de quadrados [21, 33], ou seja, a transição de primeira ordem é observada na região $1/2 < \kappa < 1$, e para os outros valores de κ é contínua. Em aproximações com aglomerados maiores, por exemplo, 9 pontos, há um alargamento desta região até $\kappa \sim 1.14$ [33].

Porém, apesar de que a técnica permite identificar os tipos de transições no modelo, esta não oferece uma descrição exata das regiões onde ocorrem as transições de primeira ordem, que segundo análises mais recentes em simulações de MC e varias técnicas analíticas [26] a transição de primeira ordem ocorre para $1/2 < \kappa < 0.67$ e é do tipo AT para $\kappa > 0.67$.

3.2 Modelo J_1 - J_2 com campo magnético uniforme

Estudamos o modelo $J_1 - J_2$ com campo magnético externo. Do mesmo modo que o modelo sem campo magnético, dependendo da razão da competição κ , se podem gerar vários tipos de fases a baixas temperaturas. Para $\kappa > \frac{1}{2}$ e campos magnéticos pequenos o estado fundamental é de *stripes*. Quando a interação de primeiros vizinhos é ferromagnética ($J_1 > 0$) e a de segundos antiferromagnética ($J_2 < 0$) a ordem das *stripes* se destrói e todos os spins se alinham com o campo quando este atinge um valor crítico $h_c = \pm 2(J_1 + 2J_2)$. No caso em que as duas interações sejam antiferromagnéticas, $J_1 < 0$ e $J_2 < 0$, para campos $h \leq -4J_2$ o estado fundamental é ainda de *stripes*, enquanto no intervalo $-4J_2 \leq h \leq 2(-2J_1 - 2J_2)$ e $-2(-2J_1 - 2J_2) \leq h \leq 4J_2$ aparece outro

estado fundamental formado por filas ou colunas de spins com ordenamento alternante ferromagnético e antiferromagnético conhecido como *row-shifted*. Em campos maiores todos os spins se alinham com o campo.

Em comparação com o modelo sem campo, o modelo com campo magnético tem sido menos estudado [34–36]. A partir de simulações de MC a grande escala, Yin [35] analisou o caso com $\kappa = 1$, onde o estado fundamental é de *stripes* para campos magnéticos pequenos e *row-shifted* para $4 < h < 8$. No limite da fase de *stripes* e paramagnética a baixas temperaturas se observou um comportamento reentrante devido à aparição de aglomerados *row-shifted* que ajudam a sustentar o ordenamento das *stripes* ainda para campos um pouco maiores que 4. A natureza das transições de fase apontam a um cenário de fraca universalidade com expoentes críticos ligeiramente diferentes dos valores padrão do modelo Ising.

Através do método da matriz de transferência juntamente com escalamento de tamanho finito e invariância conformacional Queiroz [34] confirmou a presença de reentrância na fase de *stripes* no caso $\kappa = 1$.

No entanto, num modelo onde a fase *row-shifted* está ausente, não se encontrou evidência da reentrância na fase de *stripes*, como por exemplo, no modelo com interações ferromagnéticas de vizinhos mais próximos no eixo x e antiferromagnéticas no eixo y e ferromagnética ou antiferromagnética nos segundos vizinhos [36].

Por outro lado, uma pergunta que surge ao estudar modelos com padrões de *stripes* é a possibilidade da existência de uma fase intermediária tipo nemática. Lembremos que as fases nemáticas se caracterizam por apresentar ordem orientacional remanescente das fases de baixas temperaturas/campos mas ausência de ordem posicional e podem aparecer como uma fase intermediária entre uma fase completamente desordenada e uma fase modulada. As condições sob as quais um sistema pode sustentar uma fase nemática não tem sido completamente entendidas. Existem fortes evidências da existência destas fases em sistemas com competição de longo alcance [8, 37]. Por exemplo, no modelo Ising com interações competitivas ferromagnéticas e dipolar, a fase nemática emerge por uma quebra de simetria contínua $\mathcal{O}(2)$. Por outro lado, o modelo $J_1 - J_2$ em uma rede quadrada, representa um cenário diferente: possui uma fase de *stripes* bem simples com ordem orientacional e posicional de longo alcance. A transição entre a fase desordenada e a fase de *stripes* corresponde a uma quebra da simetria Z_4 da rede quadrada para a simetria Z_2

da fase de *stripes*. Assim, o objetivo de nosso estudo é determinar se o modelo $J_1 - J_2$ pode sustentar ou não as fases nemáticas. Para tal fim, é necessário utilizar aproximações melhores que a de campo médio, que permitam computar as funções de correlação em diferentes direções espaciais e detectar a quebra de isotropia característica destas fases. Neste contexto, o CVM na aproximação de quatro pontos permitiu observar a fase nemática ao introduzir um campo magnético, ausente no modelo sem campo.

3.2.1 Modelo J_1 - J_2 com campo magnético na aproximação de quatro pontos

Quando estudamos o modelo $J_1 - J_2$ em duas dimensões e campo nulo da seção anterior, introduzimos certas condições de simetria ao sistema, tanto na fase ferromagnética como de *stripes*, equações (3.3) e (3.4). Na fase de *stripes*, escolhemos uma configuração tal que as magnetizações locais dentro das *stripes* de spins *up*, m_x , pudessem variar independentemente das magnetizações nas *stripes* de spins *down*, m_w . Estas condições são igualmente válidas quando aplicamos o campo externo homogêneo ao sistema, pois este favorece uma fase mista na qual m_x e m_w têm diferentes magnitudes.

Esta escolha implica na existência de uma possível ordem orientacional ao longo da direção xy ou direção vertical. Note-se que a magnetização local nos sítios primeiros vizinhos no eixo horizontal podem tomar valores diferentes em sinal e magnitude. Em consequência, as funções de correlação de vizinhos mais próximos l_{rs} podem ser diferentes não somente na direção horizontal e vertical mas também entre as duas direções verticais. Com estas escolhas, os valores das correlações de segundos vizinhos c e correlações de quatro pontos d são únicas.

De forma análoga ao que fizemos na seção 3.1.1, as condições termodinâmicas do sistema são obtidas a partir da minimização do potencial variacional (3.2) com relação às magnetizações e correlações para diferentes temperaturas e campos externos usando a rotina *NMinimize* do software *Mathematica* (apêndice D).

Para distinguir o ordenamento orientacional, definimos um parâmetro orientacional adicional aos dois parâmetros posicionais das equações (3.5) e (3.6), como

$$Q = \frac{1}{4}(l_{xy} + l_{wz} - 2l_{xw}), \quad (3.7)$$

que é finito quando as correlações de primeiros vizinhos horizontais e verticais são diferentes, ou seja, quando há uma quebra de isotropia espacial nas funções de correlação de primeiros vizinhos.

Seguindo com os resultados da seção anterior, também estudamos o sistema com interações ferromagnéticas de vizinhos mais próximos e antiferromagnéticas de segundos vizinhos na fase de *stripes*, para $\kappa = 1$ e $\kappa = 0.6$, onde esperamos encontrar a fase nemática.

3.2.1.1 Diagrama de fases e correlações

O diagrama de fases no plano $h/J_1 - T/J_1$ para $\kappa = 1$ se apresenta na figura 3.8. Para este valor de κ , a baixas temperaturas e campos reduzidos $h/J_1 < 2$ o estado fundamental é de *stripes*.

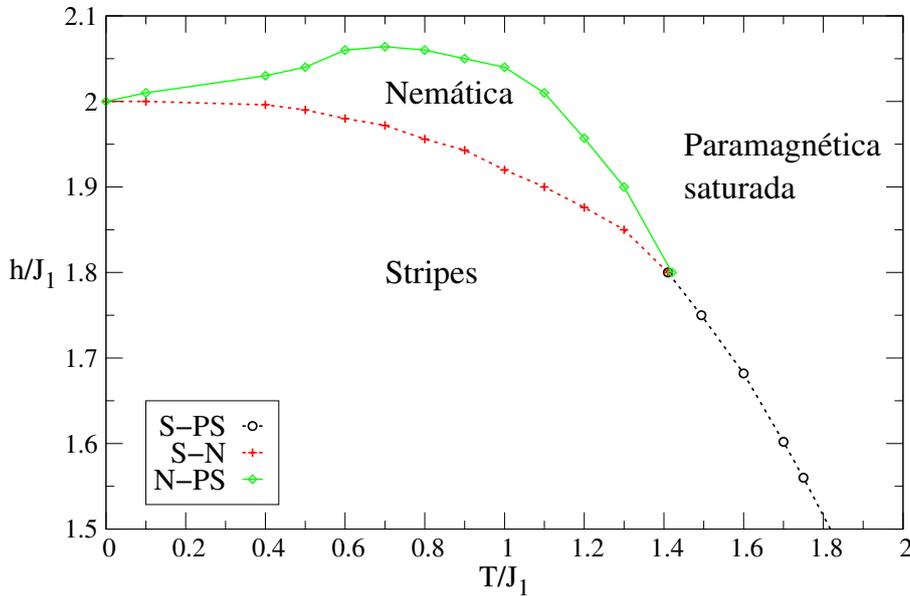


Figura 3.8: Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2$ em um campo magnético para $\kappa = 1$. As linhas sólidas correspondem a transições de segunda ordem e as tracejadas a transições de primeira ordem.

Como vemos da figura 3.10a, na fase de *stripes* os parâmetros posicional M_S e orientacional Q tomam valores diferentes até um dado campo, onde o parâmetro posicional decai a zero antes do parâmetro orientacional. Assim, para campos maiores o sistema se encontra numa fase com valores finitos do parâmetro orientacional. Esta é uma característica de uma fase do tipo nemática na qual a magnetização é homogênea, mas as correlações mostram um carácter anisotrópico, remanescente da fase de *stripes* mais ordenada.

A fase nemática se observa no intervalo de temperaturas reduzidas $0.1 \lesssim T/J_1 \lesssim 1.4$ e termina numa linha de transições de segunda ordem onde o sistema entra a uma fase pa-

ramagnética com valores finitos devido ao campo magnético externo (fase paramagnética saturada).

A primeira diferença entre este diagrama de fases e o que aparece nas referências [34, 35] é a ausência da fase *row-shifted* a altos campos. Isto se deve ao carácter ferromagnético da interação de primeiros vizinhos em este trabalho. A ausência da reentrância na fase de *stripes* provavelmente está relacionada com a ausência da fase *row-shifted*.

As transições *stripes*-paramagnética saturada e *stripes*-nemática são transições de primeira ordem, dadas pela descontinuidade do parâmetro de ordem posicional. Como vemos da figura 3.9, a campo zero a descontinuidade é nula pois a transição é de segunda ordem, e aumenta com incrementos do campo crítico, tornando a transição descontínua.

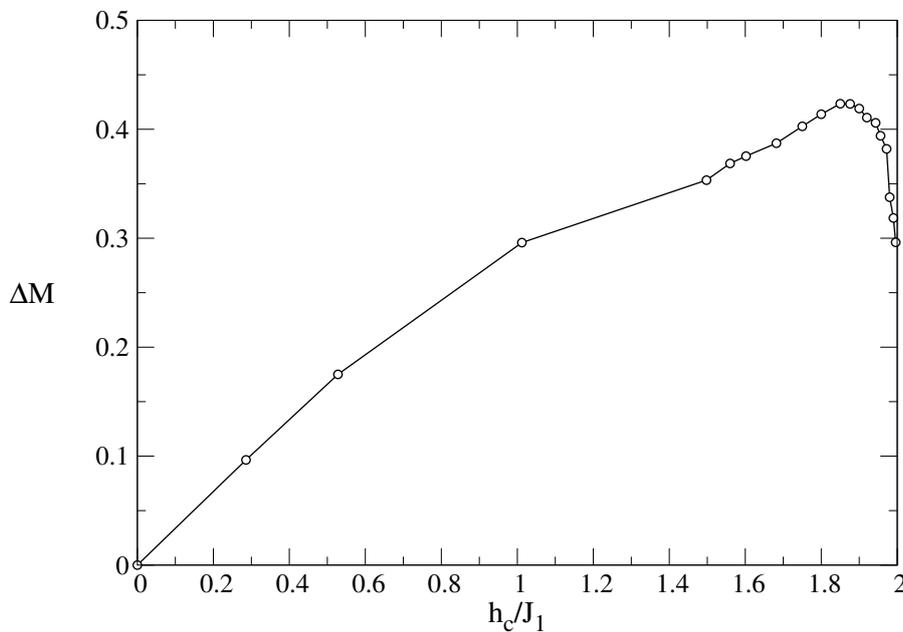


Figura 3.9: Descontinuidade do parâmetro de ordem posicional para diferentes valores do campo crítico reduzido h_c/J_1 no modelo $J_1 - J_2$ com campo magnético e $\kappa = 1$.

O comportamento das correlações se mostra na figura 3.10 para $\kappa = 1$ e $T/J_1 = 0.8$, e na figura 3.11 para $\kappa = 0.6$ e $T/J_1 = 0.65$ como funções do campo magnético externo reduzido. O comportamento qualitativo é o mesmo. Para $\kappa = 1$ o estado fundamental é de *stripes* para campos reduzidos $h/J_1 < 2$ e paramagnético saturado para $h/J_1 > 2$. No caso $\kappa = 0.6$ o estado fundamental é de *stripes* para $h/J_1 < 0.4$ e paramagnético saturado para $h/J_1 > 0.4$.

Nas figuras 3.10a e 3.11a vemos que a ordem posicional e orientacional coincidem na fase de *stripes*, isto é, os parâmetros posicional e orientacional possuem o mesmo valor

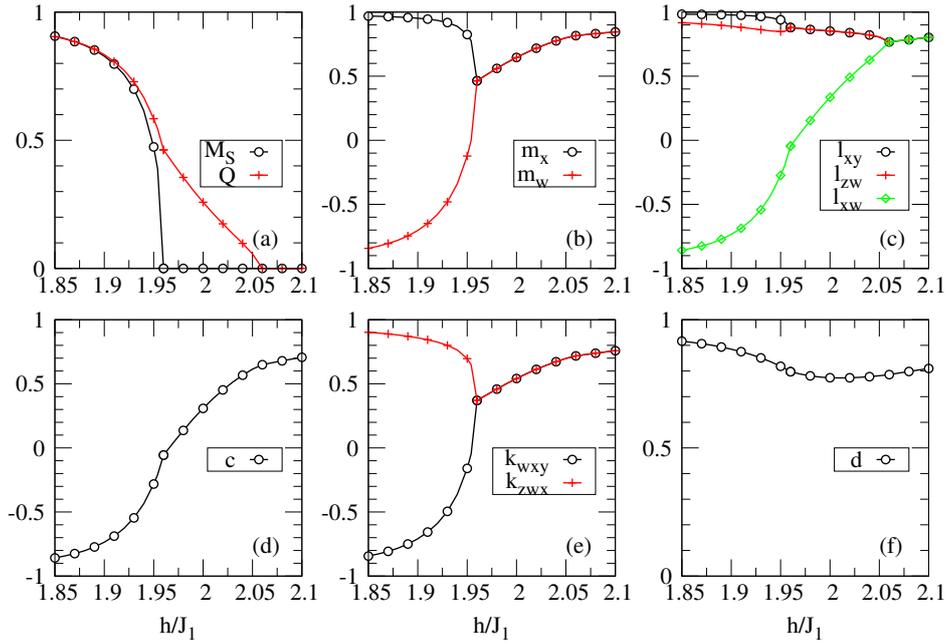


Figura 3.10: Correlações versus campo magnético reduzido para $\kappa = 1$ e $T/J_1 = 0.8$. (a) Parâmetros de ordem posicional e orientacional. (b) Magnetizações locais. (c) e (d) Correlação de primeiros e segundos vizinhos. (e) e (f) Correlações de três e quatro pontos.

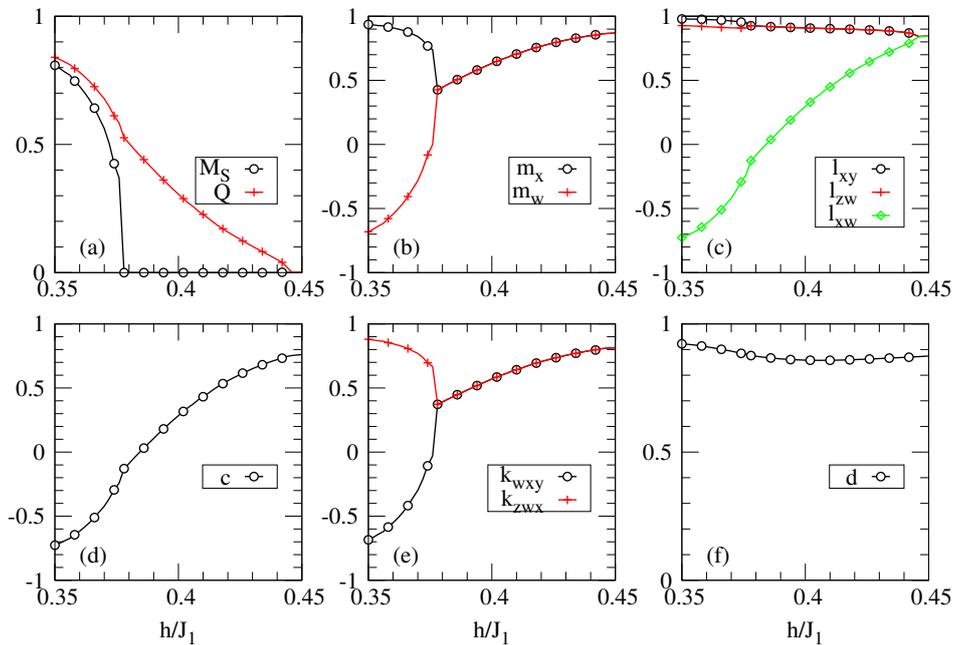


Figura 3.11: Correlações versus campo magnético reduzido para $\kappa = 0.6$ e $T/J_1 = 0.65$. (a) Parâmetros de ordem posicional e orientacional. (b) Magnetizações locais. (c) e (d) Correlação de primeiros e segundos vizinhos. (e) e (f) Correlações de três e quatro pontos.

para campos baixos. A $h/J_1 \sim 1.96$ na figura 3.10a e $h/J_1 \sim 0.38$ na figura 3.11a o parâmetro posicional M_S vai para zero e para campos maiores, o sistema entra na fase

nemática. Nesta fase, a magnetização é homogênea e o parâmetro de ordem orientacional finito.

As figuras 3.10b e 3.11b mostram que as magnetizações locais m_x e m_w são iguais mas com sinais opostos a campos muito pequenos, em concordância com o carácter do estado fundamental da fase de *stripes*. Porém, os valores das magnetizações gradualmente evoluem de forma assimétrica até o ponto de transição da fase de *stripes* à fase nemática, onde seus valores se encontram em um só, marcando o início de uma fase homogênea em relação as magnetizações locais. O carácter anisotrópico da fase nemática se evidencia no terceiro painel, figuras 3.10c e 3.11c. Vemos que dentro da fase de *stripes* ao longo da direção vertical as correlações de pares l_{xy} e l_{zw} são ligeiramente diferentes, refletindo os valores ligeiramente diferentes da magnetização local em estes sítios. Uma mudança no comportamento entre as correlações verticais l_{xy} , l_{zw} e as horizontais l_{xw} se observa no ponto da transição *stripes*-nemática. Note que se a fase de *stripes* terminasse num estado desordenado com simetria rotacional, então, as correlações nas diferentes direções deveriam encontrar-se neste ponto. Isto não acontece até um valor de campo muito grande onde as três diferentes correlações de vizinhos mais próximos consideradas se encontram em um único valor a $h/J_1 \sim 2.06$ ($\kappa = 1$) e $h/J_1 \sim 0.38$ ($\kappa = 0.6$). A correlação de segundos vizinhos c exibe uma derivada descontínua na transição *stripes*-nemática como nas figuras 3.10d e 3.11d, enquanto as correlações de três pontos das figuras 3.10e e 3.11e, seguem o mesmo comportamento das magnetizações locais. Finalmente, a correlação de quatro pontos, figura 3.10f e 3.11f, diminui um pouco com aumentos do campo magnético externo.

Aliás, quando $\kappa = 0.6$ o diagrama $h/J_1 - T/J_1$ segue o mesmo comportamento do caso $\kappa = 1$. Na figura 3.12 vemos os dois diagramas. A fase nemática aparece no rango de temperaturas $0.1 \lesssim T/J_1 \lesssim 0.85$, e numa região mais estreita que para $\kappa = 1$. O carácter das transições continua sendo o mesmo, de primeira ordem na fase de *stripes*-paramagnética saturada e *stripes*-nemática, e de segunda ordem na fase nemática-paramagnética saturada.

Por outro lado, nossos resultados do CVM foram confirmados por simulações de MC a grande escala em um trabalho em conjunto com Noé G. Almarza do Instituto de Química Física Rocasolano, Madrid, España e que foi publicado no Physical Review E [38].

Para ilustrar a diferença entre as fases de *stripes*, nemática e a fase desordenada, veja-

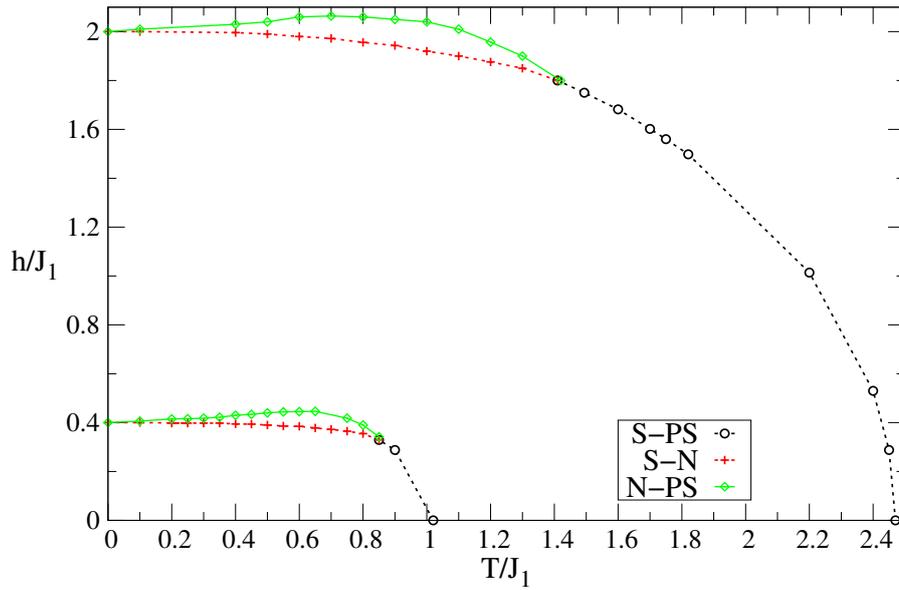


Figura 3.12: Diagrama de fases do modelo $J_1 - J_2$ em um campo magnético. O diagrama acima para $\kappa = 1$ e embaixo para $\kappa = 0.6$.

mos algumas configurações representativas considerando a versão gás de rede do modelo $J_1 - J_2$ e obtidas de simulações de MC para um sistema com tamanho $L = 256$. As seguintes regras foram aplicadas para construir os gráficos: (1) consideramos somente sítios ocupados (ou $S_i = 1$); (2) traçamos segmentos entre pares de sítios vizinhos mais próximos se e somente se ambos sítios estão ocupados; (3) consideramos quatro cores dependendo da direção da ligação (\hat{x} ou \hat{y}), e para cada direção dependendo do valor da coordenada complementar. Cada cor está relacionada com cada uma das quatro configurações do estado fundamental da figura 3.1. Como se mostra na figura 3.13, no primeiro painel, a fase isotrópica se segmenta nas duas direções e aparecem as quatro cores com probabilidades similares. Para a fase nemática, no painel do meio, a maioria das ligações estão orientadas verticalmente mas nenhuma das duas cores associadas a essa direção é predominante. Enquanto que para a fase ordenada de stripes a maioria dos segmentos estão na mesma direção e com a mesma cor.

Resumindo, estudamos o modelo $J_1 - J_2$ numa rede quadrada na presença de um campo magnético pelo CVM. O uso do CVM na aproximação de quatro pontos nos permitiu detectar uma nova fase de equilíbrio não previamente reportada para este modelo: uma fase nemática tipo Ising, intermediária entre a fase de *stripes* e a fase desordenada, a qual possui ordem orientacional mas não ordem posicional. Os resultados de simu-

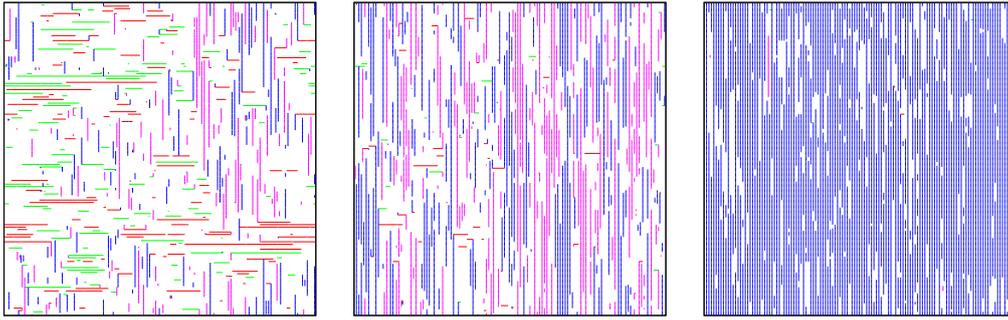


Figura 3.13: Configurações representativas para $\kappa = 0.6$, $T/J_1 = 0.50$, $L = 256$, nas proximidades da transição entre a fase ordenada e a desordenada. De esquerda para direita $h/J_1 = -0.400$ (fase isotrópica), $h/J_1 = -0.397$ (fase nemática), e $h/J_1 = -0.390$ (fase ordenada com ordem orientacional e posicional).

lações de MC concordam qualitativamente com os resultados do CVM sustentando a presença da fase nemática tipo Ising em este modelo. Os diagramas de fases no plano $T/J_1 - h/J_1$ foram obtidos para alguns valores de κ . Do CVM encontramos uma linha de transições de segunda ordem entre a fase desordenada e a nemática, enquanto que as transições nemática-*stripes* e paramagnética saturada-*stripes* são de primeira ordem. Os resultados de Monte Carlo sugerem uma linha de transições de segunda ordem nemática-paramagnética saturada em concordância com o CVM. A respeito das transições *stripes*-nemática e *stripes*-paramagnética saturada as simulações de MC não são suficientemente precisas para concluir acerca do tipo de transição.

4 FATOR DE ESTRUTURA

Na introdução vimos que o parâmetro de ordem orientacional no espaço recíproco depende do fator de estrutura como na equação 1.2, o que faz interessante seu estudo em sistemas com ordem orientacional.

A partir do CVM também se podem calcular as funções de correlação de pares e o fator de estrutura, tal como vimos na seção 2.5.1.

Os primeiros estudos das funções de correlação no CVM foram feitos na fase paramagnética e no espaço de Fourier para o modelo Ising em uma e duas dimensões com interações ferromagnéticas de primeiros vizinhos e em diferentes aproximações de um, dois e quatro pontos [24]. Na aproximação de Bethe se calculou a matriz das correlações para sua aplicação no problema de Ising inverso [39]. Em sistemas com interações competitivas também se estudaram as funções de correlação na fase desordenada para o modelo ANNNI em duas dimensões [40] e o modelo $J_1 - J_2$ em duas e três dimensões [21]. Nesta última referência, desenvolveu-se um método geral para calcular as funções de correlação dentro do CVM que pode-se estender para qualquer tamanho do maior aglomerado. Este método foi aplicado ao modelo $J_1 - J_2$ em duas dimensões com interações ferromagnéticas de vizinhos mais próximos e ferro ou antiferromagnéticas de segundos vizinhos na aproximação de quatro pontos. Com as expressões para as funções de correlação, se determinou a linha de desordem, esta linha separa uma região onde estas funções de correlação decaem exponencialmente com a distância r como $C_{(c)}^{(2)} \sim e^{-r/\zeta}$ com ζ sendo o comprimento de correlação, de outra região onde decaem oscilatoriamente com atenuação exponencial $C_{(c)}^{(2)} \sim e^{-r/\zeta} \cos(k_0 r)$ onde k_0 é um vetor de onda característico da fase de *stripes*. Em alguns modelos bidimensionais com competição a linha de desordem coincide com uma linha unidimensional, onde o modelo pode ser exatamente solúvel e possui correlações unidimensionais. No trabalho [21], a linha de desordem calculada no CVM

está próxima à linha unidimensional. Em três dimensões é feita uma análise similar.

Embora as correlações conectadas no espaço de Fourier ou fator de estrutura foram estudadas no modelo $J_1 - J_2$ na fase paramagnética, este ainda não foi caracterizado na fase ordenada, e no modelo com campo magnético. Nosso objetivo é avançar no entendimento do comportamento do fator de estrutura nas fases ordenadas a campo nulo para compara-lo com o comportamento em presença de um campo magnético, assim como estabelecer o efeito das anisotropias das correlações de vizinhos mais próximos no fator de estrutura na fase nemática.

4.1 Modelo J_1 - J_2 na aproximação de quatro pontos

O método para calcular o fator de estrutura basicamente consiste em acrescentar um campo magnético à energia livre do CVM e reescrever as funções de correlação em termos de derivadas sucessivas da energia livre com relação ao campo magnético [21,24,39]. Este método geral foi ilustrado na seção (2.5.1) e aplicado no modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético na aproximação de quatro pontos e na fase paramagnética na referência [21]. No entanto, para o estudo do fator de estrutura nas fases ordenadas no modelo sem campo e das fases ordenadas quanto das desordenadas no modelo com campo, é necessário acrescentar as condições de simetria (3.4) já discutidas previamente. Neste sentido, uma contribuição do presente trabalho será a generalização da expressão do fator de estrutura $S(\vec{k})$ que é igualmente válida no modelo sem e com campo magnético, nas fases ordenadas e desordenadas, dada pela equação (4.1)

$$S(\vec{k})^{-1} = 2(\gamma_{xx} + \gamma_{ww}) + 8\gamma_{xw}\cos(k_1) + 4(\gamma_{xy} + \gamma_{zw})\cos(k_2) + 8(\gamma_{xz}) [\cos(k_1 + k_2) + \cos(k_1 - k_2)] \quad (4.1)$$

onde \vec{k} é um vetor de onda, com componentes k_1 e k_2 . Os coeficientes γ_{rs} são as correlações conectadas inversas de pares e dependem de $m_r, l_{rs}, c_{rs}, k_{rst}, d$ com $r, s, t = x, y, z, w$ como na equação (C.8). Os detalhes dos cálculos da equação (4.1) se encontram no apêndice C.

O primeiro termo da equação anterior representa as auto correlações conectadas inversas em cada sítio do quadrado. Como os sítios x e y são equivalentes então $\gamma_{xx} = \gamma_{yy}$, da mesma forma para os sítios z e w e $\gamma_{ww} = \gamma_{zz}$.

O segundo termo contem a contribuição das correlações conectadas inversas de pares

no eixo horizontal, onde $\gamma_{xw} = \gamma_{yz}$. No terceiro termo a contribuição das correlações conectadas inversas de pares no eixo vertical γ_{xy} e γ_{zw} ; finalmente, no quarto termo a contribuição de segundos vizinhos. Nos termos com a função *coseno* aparece um fator 2 adicional da transformada de Fourier.

Além disso, o tipo de ordem, a natureza das transições de fase e as regiões de estabilidade também se podem determinar da análise do fator de estrutura.

Quando não há um campo magnético aplicado, uma transição de segunda ordem entre uma fase desordenada (ordenadas) e uma ordenada (desordenada) se caracteriza pela divergência do fator de estrutura ou a susceptibilidade no espaço de Fourier num vetor de onda próprio da fase ordenada. Lembremos que estas duas quantidades se diferenciam só por um termo T , como na equação (C.2). Sendo mais precisos, a fase desordenada (ordenada) é instável quando a susceptibilidade diverge e o vetor de onda onde se observa a divergência caracteriza a modulação da fase que desestabiliza a fase desordenada (ordenada). Em transições de primeira ordem as teorias de campo médio predizem uma divergência no fator de estrutura abaixo da linha de transição (de primeira ordem). Esta linha representa o limite de estabilidade da solução paramagnética por debaixo da qual a solução paramagnética é instável e se conhece como linha espinodal.

O método para estudar o fator de estrutura consiste em fixarmos o valor de κ e partindo da fase desordenada (ordenada) de altas (baixas) temperaturas, calcular os coeficientes γ_{ij} usando os valores das correlações obtidos da minimização da energia livre da seção 3.1.1. Com isto, computamos $S(\vec{k})$ em função dos vetores de onda k_1 e k_2 , e procuramos os valores de k_1 e k_2 que maximizem $S(\vec{k})$. Diminuindo (aumentando) a temperatura encontramos as temperaturas espinodais onde $S(\vec{k})$ diverge para um dado \vec{k} .

4.2 Campo nulo ($h = 0$)

Em modelos sem campo magnético, o fator de estrutura apresenta um comportamento bem diferenciado tanto na fase desordenada quanto na ordenada, tal como veremos na continuação.

4.2.1 Fase paramagnética

Analisemos primeiro a fase desordenada, a qual implica nas seguintes condições para a magnetização e correlações

$$\begin{aligned}
m_r &= 0 & c_{rs} &= c & d_{rstu} &= d & r, s, t, u &= x, y, x, w. \\
l_{rs} &= l & k_{rst} &= k = 0 & & & &
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Aplicando estas simetrias na equação (4.1), o fator de estrutura na fase paramagnética fica

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{4\gamma_{xx} + 8\gamma_{xy}(\cos(k_1) + \cos(k_2)) + 8\gamma_{xz}(\cos(k_1 + k_2) + \cos(k_1 - k_2))}. \tag{4.3}$$

Dadas as condições (4.2), vemos que $\gamma_{xx} = \gamma_{ww}$, $\gamma_{xy} = \gamma_{xw}$ e $\gamma_{xz} = \gamma_{yw}$. A anterior equação é equivalente à equação obtida na referência [21] sendo $\gamma = 4\gamma_{xx}$, $\gamma_1 = 4\gamma_{xy}$ e $\gamma_2 = 4\gamma_{xz}$.

4.2.1.1 Diagrama de fases

A altas temperaturas a contribuição dominante na energia livre (3.2) é a entrópica e o sistema exhibe uma configuração aleatória típica de uma fase paramagnética na ausência de campo magnético. Com a diminuição da temperatura, o termo da energia de interação torna-se mais evidente, favorecendo a formação de aglomerados com ordenamento ferromagnético quando $\kappa < 1/2$ e padrões tipo labirinto quando $\kappa > 1/2$. Por outro lado, uma medida do tamanho do maior aglomerado está dado pelo comprimento de correlação ζ . Assim, diminuindo ainda mais a temperatura, estes aglomerados tornam-se cada vez maiores, incrementando o comprimento de correlação. Como consequência disto, o papel das flutuações é cada vez mais relevante, pois haverão flutuações em todas as escalas até a escala de ζ . Na temperatura crítica o tamanho dos aglomerados é tão grande que o comprimento de correlação diverge no caso de uma transição de segunda ordem e é finito para uma de primeira ordem. Neste ponto, há flutuações em todas as escalas de comprimento.

A partir da análise do fator de estrutura paramagnético da equação (4.3), traçamos as linhas de estabilidade nesta fase tal como se exibem no diagrama de fases no plano $T/J_1 - \kappa$ da figura 4.1. As linhas de estabilidade ou espinodais estão marcadas pela divergência do fator de estrutura num vetor de onda característico que podem coincidir ou não com as linhas de transição, como veremos na continuação.

Note-se que a ordem do estado fundamental se reflete no comportamento do fator de estrutura. O fator de estrutura num sistema com uma fase ferromagnética apresenta

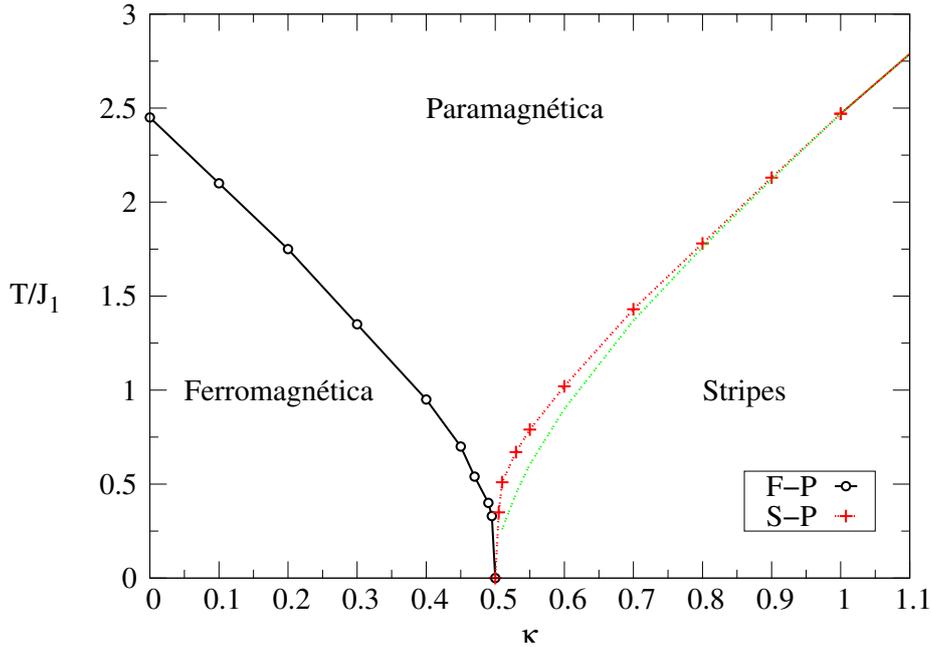


Figura 4.1: Linhas de estabilidade do modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético. A linha vermelha tracejada corresponde à transição de primeira ordem do capítulo anterior e foi incluída por comparação.

máximos em vetores de onda (k_1, k_2) ao redor de $(0, 0)$, o que quer dizer que o sistema se orienta numa única direção com um parâmetro de ordem homogêneo. No entanto, numa fase de *stripes* o fator de estrutura exhibe dois máximos em $(\pm\pi, 0)$ (ou $(0, \pm\pi)$) que distinguem os dois valores de magnetizações das *stripes* e estes máximos estão orientados ao longo de uma direção, evidenciando o carácter orientacional desta fase.

Na fase paramagnética a ordem do estado fundamental também se reflete no comportamento do fator de estrutura a altas temperaturas. Assim, para valores de $\kappa < 1/2$, o fator de estrutura paramagnético exhibe máximos em vetores de onda ao redor de $(0, 0)$, associados à existência de domínios ferromagnéticos com spins *up* e *down*. O comportamento do fator de estrutura variando com o vetor de onda para um $\kappa = 0.3$ se mostra na figura 4.2a, aqui o máximo do fator de estrutura é simétrico frente a rotações contínuas. Conforme a temperatura diminui, os domínios crescem até a temperatura de transição à fase ferromagnética onde ζ e $S(0, 0)$ divergem, sinalizando uma transição de segunda ordem. Como vemos da figura 4.2b o máximo de $S(\vec{k})$ no plano $k_2 = 0$ - $S(k_1, 0)$ - aumenta até $T_c/J_1 = 1.32$ onde diverge com um vetor de onda centrado em $k_1 = 0$. No plano $k_1 = 0$ se observa o mesmo comportamento. A linha de estabilidade da solução paramagnética em $\kappa < 1/2$, coincide com a linha de transição paramagnética-ferromagnética, obtida da

minimização da energia livre do capítulo 3, a linha preta da figura 4.1.

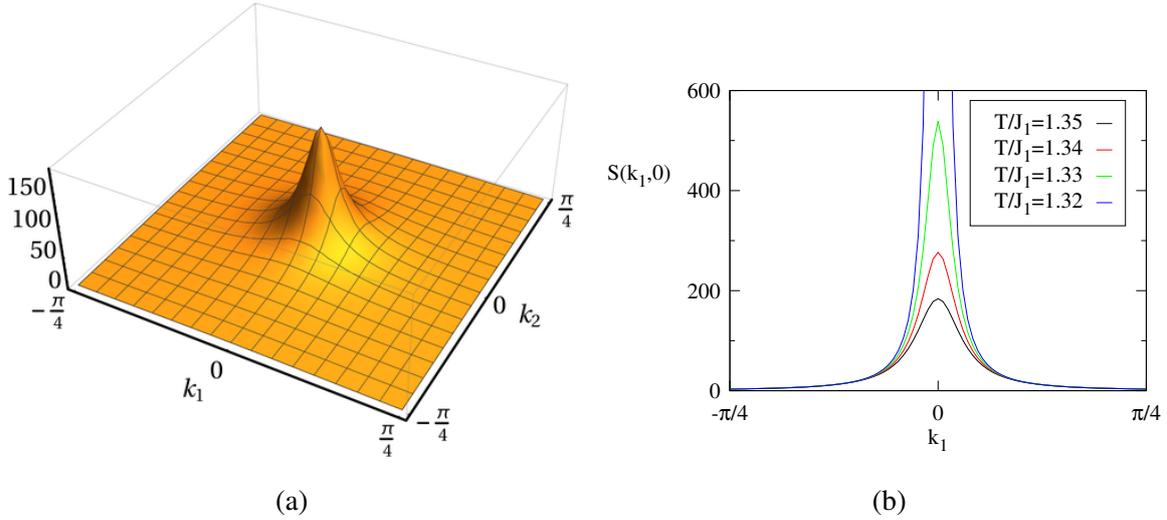


Figura 4.2: Fator de estrutura $S(\vec{k})$ versus vetor de onda k_1 e k_2 para $\kappa = 0.3$. (a) $T/J_1 = 1.35$. (b) $S(k_1, 0)$ e diferentes temperaturas reduzidas.

Na fase paramagnética próxima da transição para a fase de *stripes*, se formam estruturas tipo labirinto como na figura 1.2b do capítulo 1. O fator de estrutura desta fase exhibe máximos em vetores de onda $(k_1, k_2) = (0, \pm\pi)$ e $(\pm\pi, 0)$ indicando a presença de domínios de *stripes* alinhadas vertical e horizontalmente na fase paramagnética dada a simetria da rede quadrada ou simetria Z_4 , como na figura 4.3a para $\kappa = 0.6$ e $T/J_1 = 0.94$. Conforme T/J_1 diminui os máximos continuam a crescer até divergir a uma temperatura espinodal reduzida $T_s/J_1 = 0.91$. $S(0, k_2)$ segue o mesmo comportamento. Esta mudança no comportamento do fator de estrutura (figuras 4.2a e 4.3a) permite identificar a linha de desordem que separa regiões onde as correlações conectadas decaem exponencialmente com $C_{(c)}^{(2)} \sim e^{-r/\zeta}$ de outra região onde decaem oscilatoriamente com atenuação exponencial $C_{(c)}^{(2)} \sim e^{-r/\zeta} \cos(k_0 r)$ e k_0 sendo o vetor de onda característico da fase de *stripes*. Na referência [21], se estudou a linha de desordem para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo na aproximação de quatro pontos e a principal conclusão é que esta linha coincide com a linha unidimensional onde o modelo pode ser resolvido exatamente.

No intervalo $\frac{1}{2} \leq \kappa < 1$ onde a transição *stripes*-paramagnética é de primeira ordem de acordo com os resultados da minimização do potencial variacional, a linha espinodal situa-se por debaixo da linha de transição, ou seja, $S(0, \pm\pi)/T = S(\pm\pi, 0)/T$ diverge para uma temperatura reduzida menor do que T_c/J_1 , a linha verde da figura 4.1. Para $\kappa \geq 1$, a divergência da susceptibilidade se observa em T_c/J_1 .

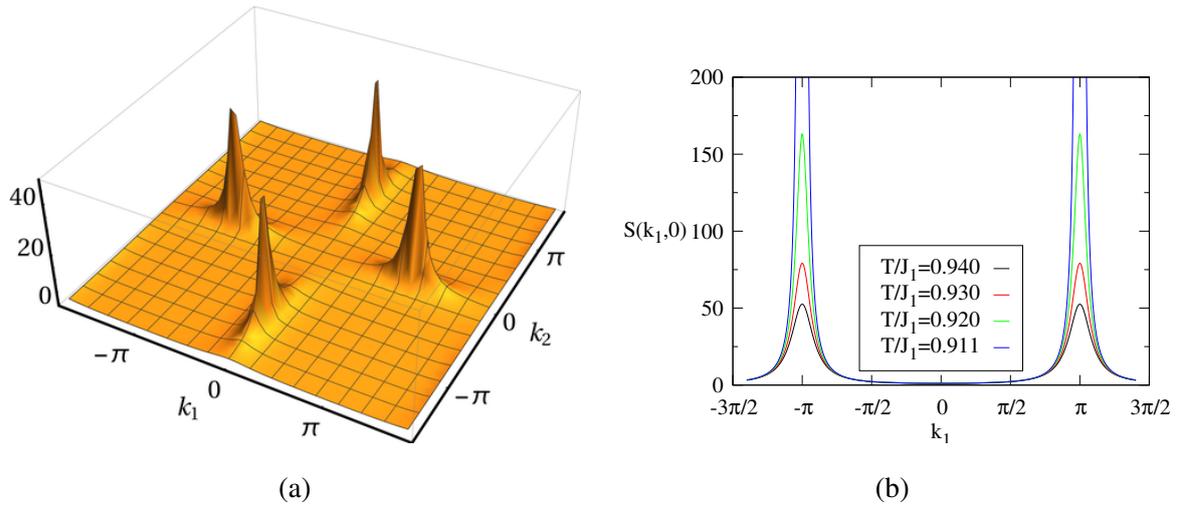


Figura 4.3: Fator de estrutura $S(\vec{k})$ versus vetor de onda k_1 e k_2 para $\kappa = 0.6$. (a) para $T/J_1 = 0.94$. (b) $S(k_1, 0)$ e diferentes temperaturas reduzidas.

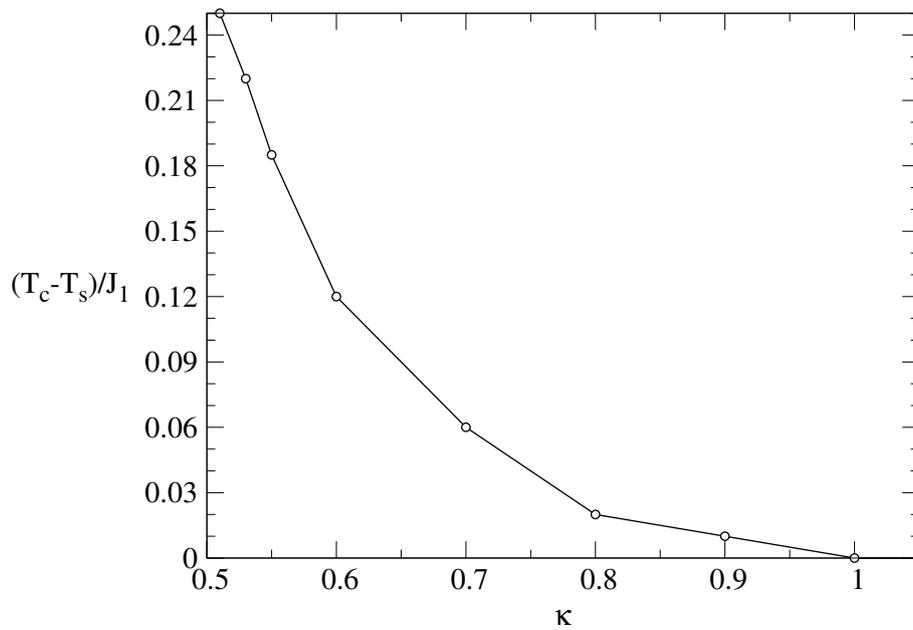


Figura 4.4: Diferença entre a temperatura crítica reduzida e a espínodal paramagnética reduzida em função de κ .

A diferença entre a temperatura crítica e espínodal é maior para $\kappa \sim \frac{1}{2}$ e torna-se nula para $\kappa = 1$ quando a transição entre a fase ordenada e desordenada é de segunda ordem, como na figura 4.4. Para $\kappa > 1$ a linha espínodal também se sobrepõe com a linha de transição de segunda ordem. Nossos resultados concordam com as referências [25, 33].

4.2.2 Fase de *stripes*

A partir da análise da susceptibilidade na fase de *stripes*, também podemos determinar as linhas de estabilidade para esta solução e ver o comportamento da mesma na transição *stripes*-paramagnética. Para isto, estudaremos a evolução da susceptibilidade reduzida $S(k_1, k_2)J_1/T$ com a temperatura e diferentes valores de k_1 e k_2 tanto na fase ordenada como desordenada para $\kappa = 0.6$ e $\kappa = 1$ como se ilustra nas figuras 4.5 e 4.7. Nestas figuras também incluímos os resultados da análise da fase paramagnética da seção anterior com o fim de compará-los com os resultados da fase de *stripes*.

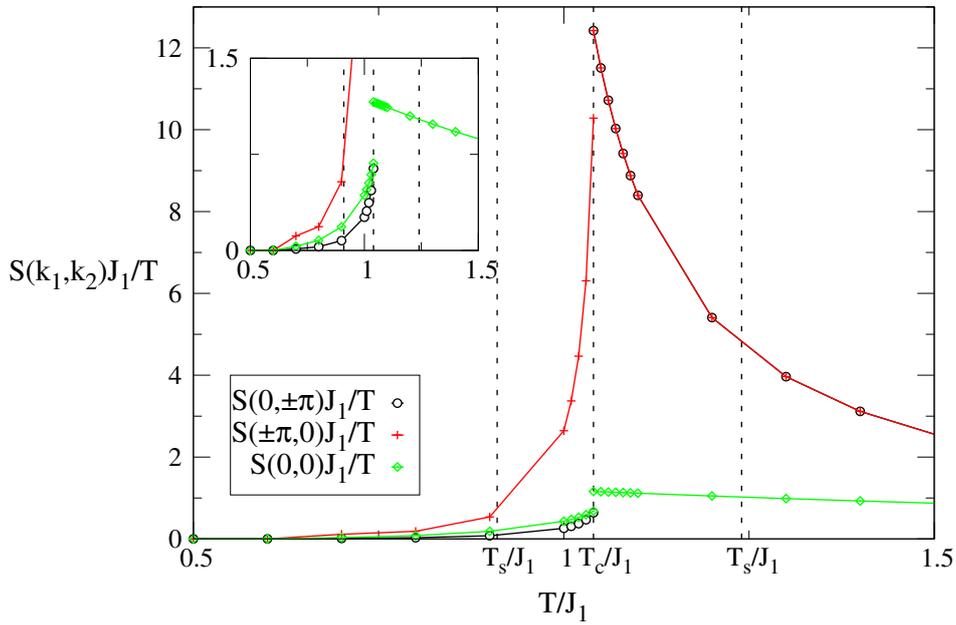


Figura 4.5: Susceptibilidade reduzida versus temperatura reduzida para $\kappa = 0.6$ e campo magnético nulo. De esquerda para direita as linhas tracejadas sinalizam as temperaturas reduzidas: espinodal da solução paramagnética, crítica e espinodal da solução de *stripes*. O *inset* mostra uma ampliação nas proximidades de T_c/J_1 .

Na fase ordenada, $T/J_1 < T_c/J_1$, a susceptibilidade reduzida é calculada a partir da equação geral para o fator de estrutura $S(\vec{k})$, equação (4.1). Como já foi discutido em prévias seções, esta equação contém as simetrias apropriadas (equação 3.4) que permitem descrever a fase de *stripes*; esta é uma das contribuições do presente estudo. Enquanto que na fase desordenada, computamos a susceptibilidade reduzida a partir da expressão do fator de estrutura paramagnético da equação (4.3). As susceptibilidades foram obtidas usando as soluções termodinâmicas do sistema, resultantes da minimização da energia livre como foi feito no capítulo 3 e para vetores de onda $(k_1, k_2) = (0, \pm\pi)$, $(\pm\pi, 0)$ e

$(0, 0)$, isto é válido para ambas as figuras 4.5 e 4.7.

Da figura 4.5, vemos que para baixas temperaturas a magnitude da susceptibilidade nos vetores de onda considerados é nula, porém, para temperaturas um pouco maiores, os máximos da susceptibilidade se observam em vetores de onda ao redor de $(\pm\pi, 0)$ próprios da fase de *stripes*, como no *inset* da figura 4.5. Por sua vez, o fator de estrutura possui uma simetria Z_2 pois exibem dois máximos correspondentes a *stripes* com spins *up* e *down* em vetores de onda ao redor de $(\pm\pi, 0)$ (figura 4.6a). Estes máximos aparecem ao longo de uma única direção sinalizando que as *stripes* estão orientadas na mesma direção.

Aumentando a temperatura surgem flutuações que deformam o padrão de *stripes* e que continuam a crescer até atingir a temperatura crítica. O tamanho das maiores flutuações é medido pelo comprimento de correlação ζ . Conforme o sistema se aproxima da $T_c/J_1 \sim 1.03$ as flutuações se tornam mais importantes e portanto a susceptibilidade também aumenta. Sendo maior o incremento no pico próprio da fase de *stripes* $S(\pm\pi, 0)/T$. Na região $0.6 \lesssim T/J_1 \lesssim T_c/J_1$ as correlações de vizinhos mais próximos nos eixos x e y são ligeiramente diferentes ocasionando uma pequena deformação no fator de estrutura, como veremos mais adiante. Em T_c/J_1 , a susceptibilidade reduzida de *stripes* em $(\pm\pi, 0)$ atinge um valor finito e diferente do valor observado na fase paramagnética para este mesmo κ , esta descontinuidade na susceptibilidade reduzida se deve ao caráter da transição de primeira ordem, tal como foi obtido no capítulo 3. Para temperaturas maiores, o máximo da susceptibilidade reduzida em $(\pm\pi, 0)$ continua a crescer até divergir numa temperatura espinodal $T_s/J_1 \sim 1.4 > T_c/J_1$, indicando o limite de estabilidade da solução de *stripes*. Lembremos que o limite de estabilidade da solução paramagnética ocorre para $T_s/J_1 \sim 0.911 < T_c/J_1$, como na figura 4.3b, com a divergência presente tanto em $S(0, \pm\pi)$ quanto $S(\pm\pi, 0)$. O deslocamento das linhas de estabilidade ou espinodais em relação à linha crítica é uma característica das aproximações de campo médio para uma transição descontínua. As temperaturas espinodais reduzidas estão sinalizadas pelas linhas tracejadas da figura 4.5.

Na fase desordenada tipo labirinto $T/J_1 > T_c/J_1$, se observam máximos da susceptibilidade reduzida e do fator de estrutura tanto em $(0, \pm\pi)$ quanto $(\pm\pi, 0)$ com magnitudes iguais, tal como nas figuras 4.5 e 4.6c. Isto se deve a que há uma ordem remanescente da fase mais ordenada na fase paramagnética. Além disso, o fator de estrutura evidencia um câmbio da simetria Z_2 da fase de *stripes* (figura 4.6b) para a simetria Z_4 da fase desorde-

nada (figura 4.6c). A susceptibilidade reduzida também possui um valor finito em $(0, 0)$ e aumentando a temperatura, esta quantidade diminui como consequência da diminuição das flutuações do parâmetro de ordem e se formam estruturas tipo labirinto com tamanho ζ cada vez menores.

Na figura 4.6 se mostra um gráfico em três dimensões do fator de estrutura na fase de *stripes* e paramagnética para $\kappa = 0.6$ e varias temperaturas reduzidas.

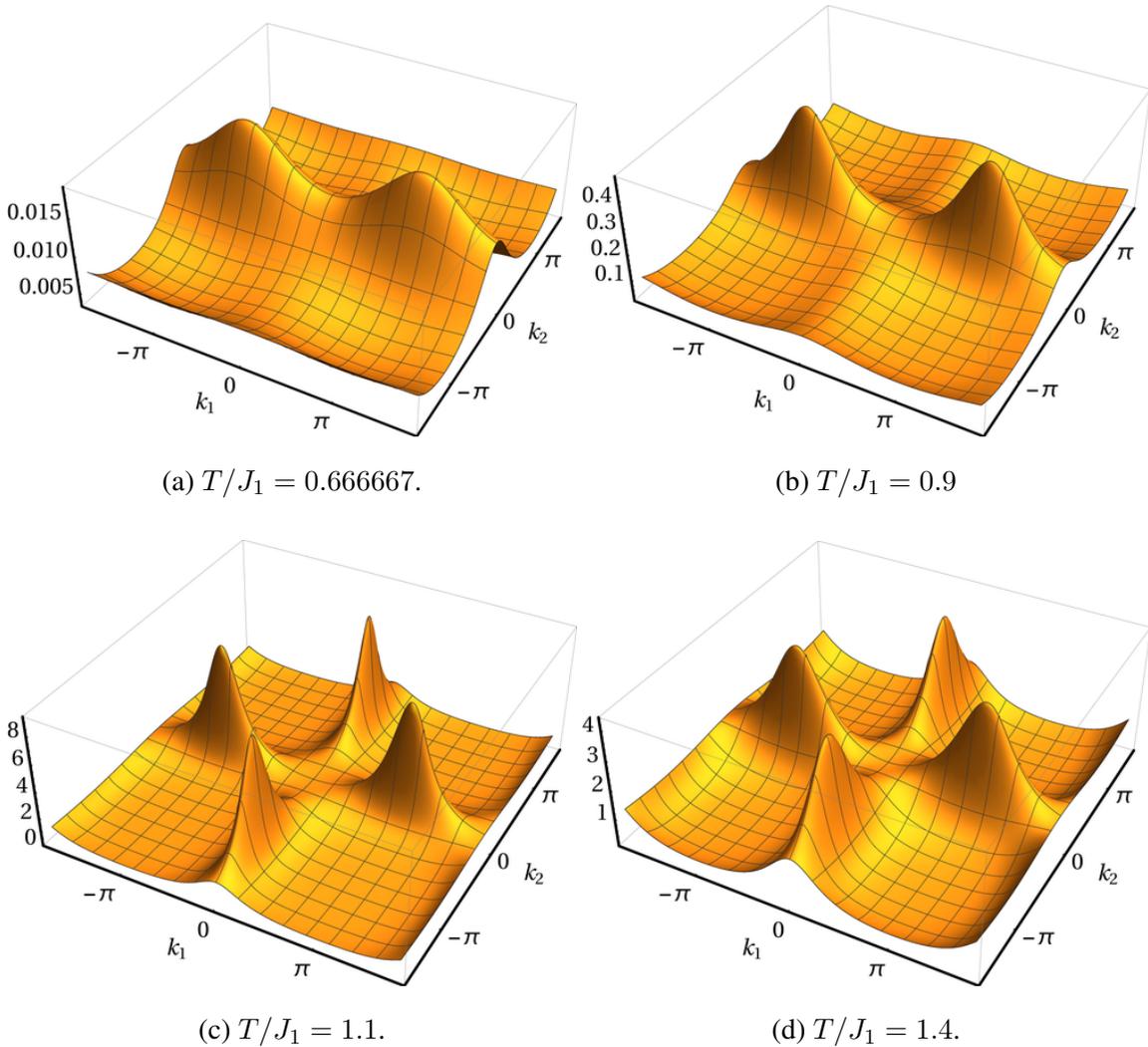


Figura 4.6: Fator de estrutura para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético para $\kappa = 0.6$ e diferentes temperaturas reduzidas.

Para baixas temperaturas, as *stripes* estão bem ordenadas e as magnitudes das correlações são iguais em todas as direções, ou seja, $|m_x| = |m_w|$, $|l_{xy}| = |l_{wz}| = |l_{xw}|$ e $|k_{xyz}| = |k_{yzw}|$, com o qual, somente se observam picos em $(\pm\pi, 0)$ (figura 4.6a). Porém, para temperaturas maiores, a solução de mínima energia corresponde a uma fase de *stripes* mas com as magnitudes das correlações nos eixos x e y ligeiramente diferentes,

$|l_{xy}| = |l_{wz}| \neq |l_{xw}|$. Isto, leva à aparição de pequenos máximos ao redor do vetor de onda $(0, \pm\pi)$ da figura 4.6b. Este efeito não tem sido observado em prévios estudos, já que se assumia que as magnitudes das correlações eram iguais em todas as direções. No entanto, mais estudos são necessários para esclarecer este comportamento. Na fase paramagnética (figuras 4.6c e 4.6d) se observam picos em $(\pm\pi, 0)$ e $(0, \pm\pi)$ e a componente $S(0, 0)$ é um ponto de sela nas duas fases. Por outro lado, note-se que a largura dos picos do fator de estrutura está relacionada com o inverso do comprimento de correlação, assim, com a proximidade à temperatura crítica, tanto na fase de *stripes* quanto na paramagnética, a largura dos máximos do fator de estrutura diminui, devido a que o comprimento de correlação é cada vez maior quando $T \sim T_c$.

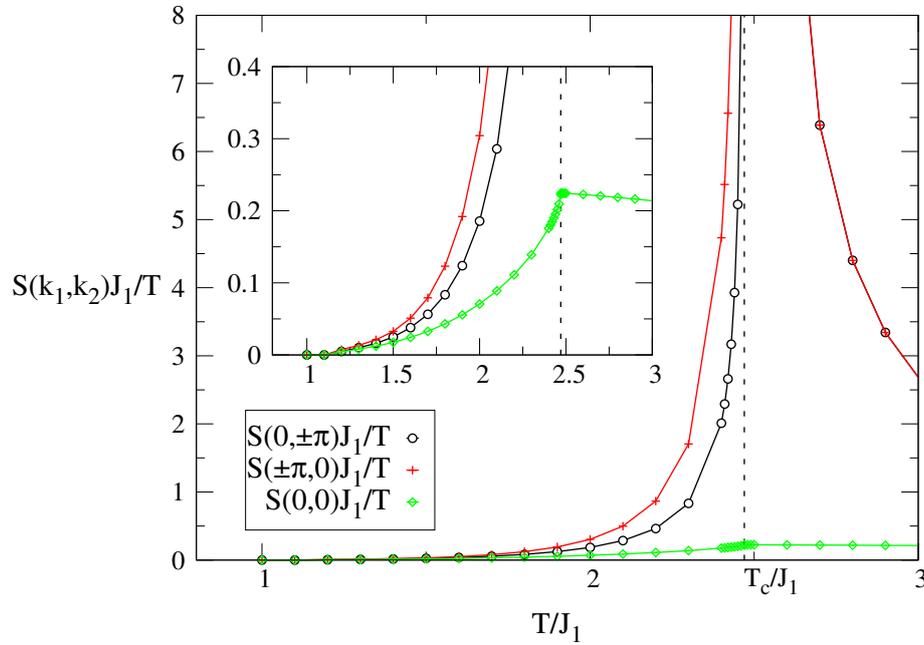


Figura 4.7: Susceptibilidade reduzida versus temperatura reduzida para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético e $\kappa = 1$. O *inset* mostra uma ampliação nas proximidades de T_c/J_1 .

No caso $\kappa = 1$ onde a transição *stripes*-paramagnética é de segunda ordem conforme os resultados da minimização da energia livre, observamos um comportamento diferente na transição *stripes*-paramagnética, como na figura 4.7. Partindo da fase ordenada, na medida que a temperatura aumenta, o comprimento de correlação cresce até divergir na T_c/J_1 , pois trata-se de uma transição de segunda ordem. Assim, a susceptibilidade aumenta e também diverge em T_c/J_1 em vetores de onda $(\pm\pi, 0)$. Além disso, o fato das correlações de vizinhos mais próximos serem diferentes nos eixos x e y é mais evidente

para o caso $\kappa = 1$ que para $\kappa = 0.6$. Da figura 4.7 vemos que também aparecem máximos ao redor do vetor de onda $(0, \pm\pi)$ com valores finitos consideráveis, contudo, a simetria no $S(\vec{k})$ continua sendo a mesma (figuras 4.8a e 4.8b). Na fase paramagnética, $S(\vec{k})$ possui uma simetria Z_4 (figuras 4.8c e 4.8d) e a componente $S(0, 0)J_1/T$ é descontínua em T_c .

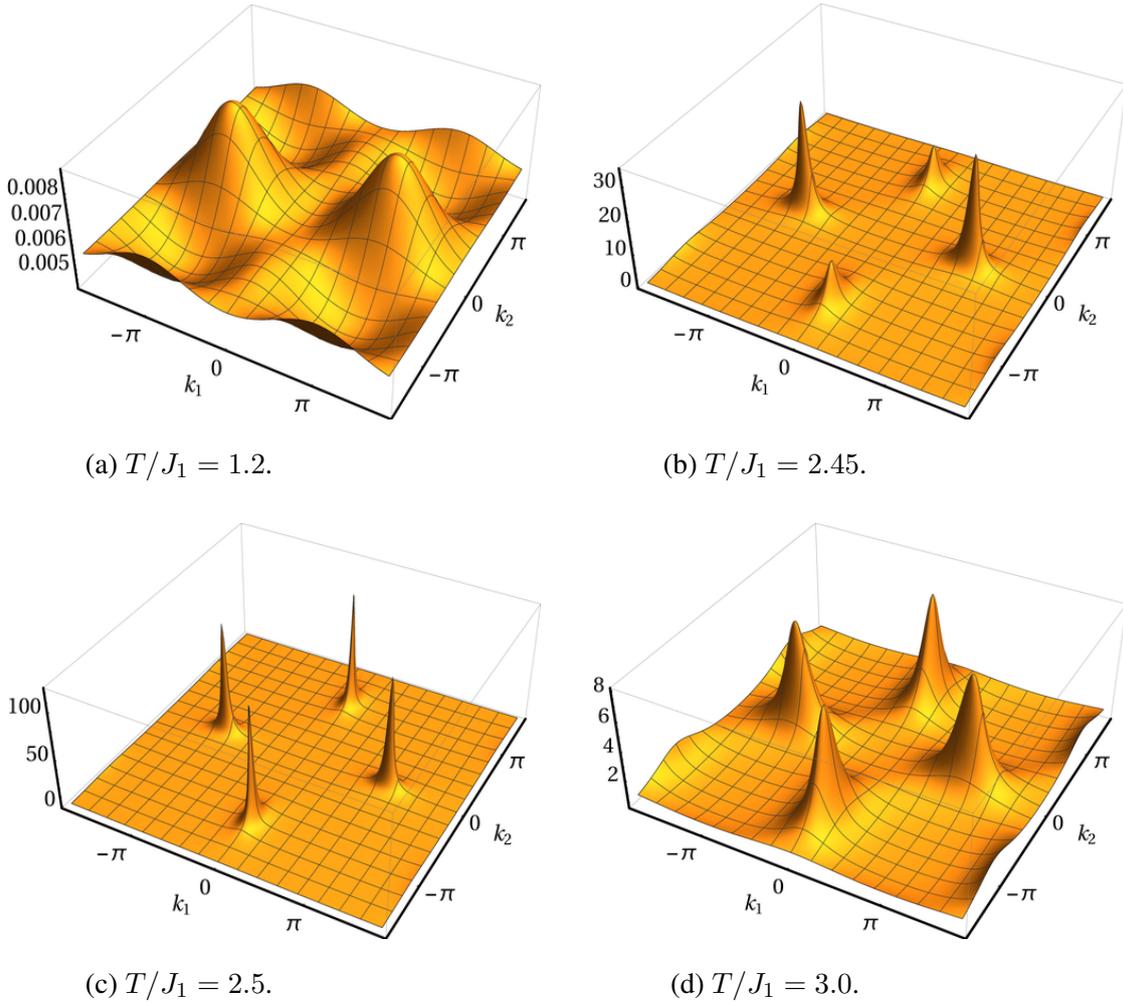


Figura 4.8: Fator de estrutura para o modelo $J_1 - J_2$ sem campo magnético para $\kappa = 1$ e diferentes temperaturas reduzidas.

O fator de estrutura em função dos vetores de onda para diferentes temperaturas reduzidas se ilustra na figura 4.8. A baixas temperaturas, encontramos o máximo característico da fase de *stripes* em $S(\pm\pi, 0)$ (figura 4.8a). Conforme a temperatura aumenta vemos que há uma deformação do fator de estrutura causada pela diferença entre as magnitudes das correlações de vizinhos mais próximos nos eixos x e y , aparecendo outro pico em $(0, \pm\pi)$ além do máximo em $(\pm\pi, 0)$ (figura 4.8b). Já na fase desordenada estes máximos pos-

suem a mesma magnitude (figuras 4.8c e 4.8d). E a largura dos picos em $S(\vec{k})$ tende a diminuir nas proximidades da temperatura crítica, como esperado.

4.3 Campo não nulo ($h \neq 0$)

Como discutido anteriormente, na análise das soluções do modelo $J_1 - J_2$ com campo magnético externo da seção 3.2, as simetrias necessárias para descrever as fases estão dadas pela equação (3.4). Com isto, a expressão generalizada para o fator de estrutura continua sendo a equação (4.1). O procedimento para computar $S(\vec{k})$ é o mesmo da seção anterior.

É interessante estudar o comportamento da susceptibilidade reduzida com a aplicação de um campo magnético numa região onde o estado fundamental é de *stripes* a campo nulo ($\kappa = 0.6$) e para diferentes temperaturas reduzidas como nas figuras 4.9 e 4.11.

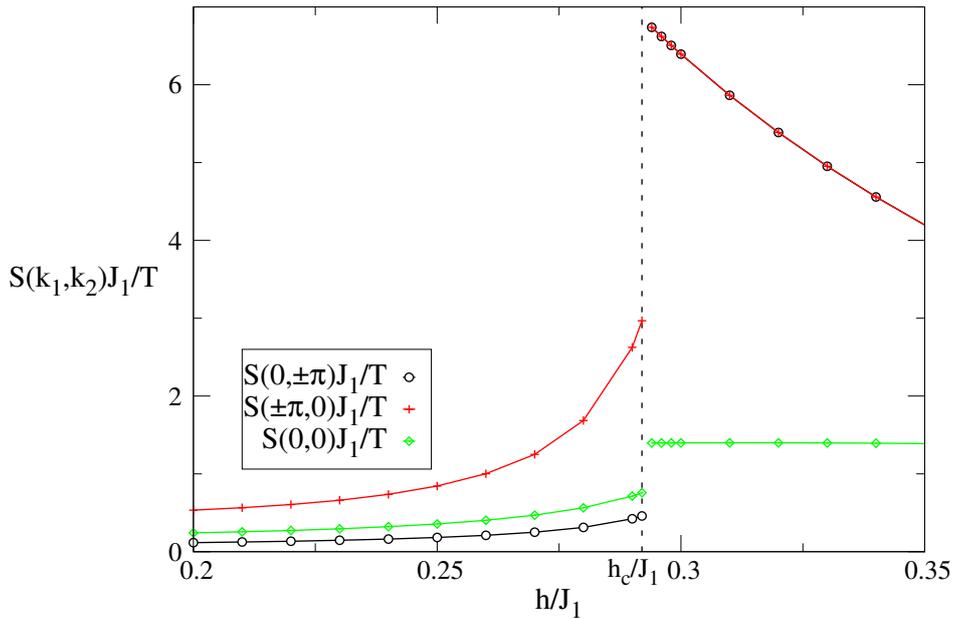


Figura 4.9: Susceptibilidade reduzida versus campo magnético reduzido para $\kappa = 0.6$ e $T/J_1 = 0.9$.

O gráfico da susceptibilidade reduzida $S(\vec{k})J_1/T$ em função do campo magnético reduzido para $T/J_1 = 0.9$ e vetores de onda $(\pm\pi, 0)$, $(0, \pm\pi)$ e $(0, 0)$ se exhibe na figura 4.9. Esta temperatura situa-se numa região onde se observa a fase de *stripes* para campos pequenos e a paramagnética saturada a altos campos do diagrama de fases no plano $h/J_1 - T/J_1$ da figura 3.12. A campo nulo, a fase de *stripes* está formada por filas (ou

colunas) de spins *up* e *down* com a mesma magnetização. Com a aplicação de um campo magnético favorecendo a interação ferromagnética, as filas (ou colunas) com magnetização negativa tendem a alinhar-se com o campo, até atingir uma fase homogênea com uma magnetização remanente. Para $h/J_1 < h_c/J_1$, a fase mista com magnetizações com diferentes magnitudes também é uma fase de *stripes* com simetria Z_2 no fator de estrutura (figuras 4.10a e 4.10b). E a susceptibilidade aumenta com o campo magnético como no gráfico 4.9, em todos os vetores de onda considerados.

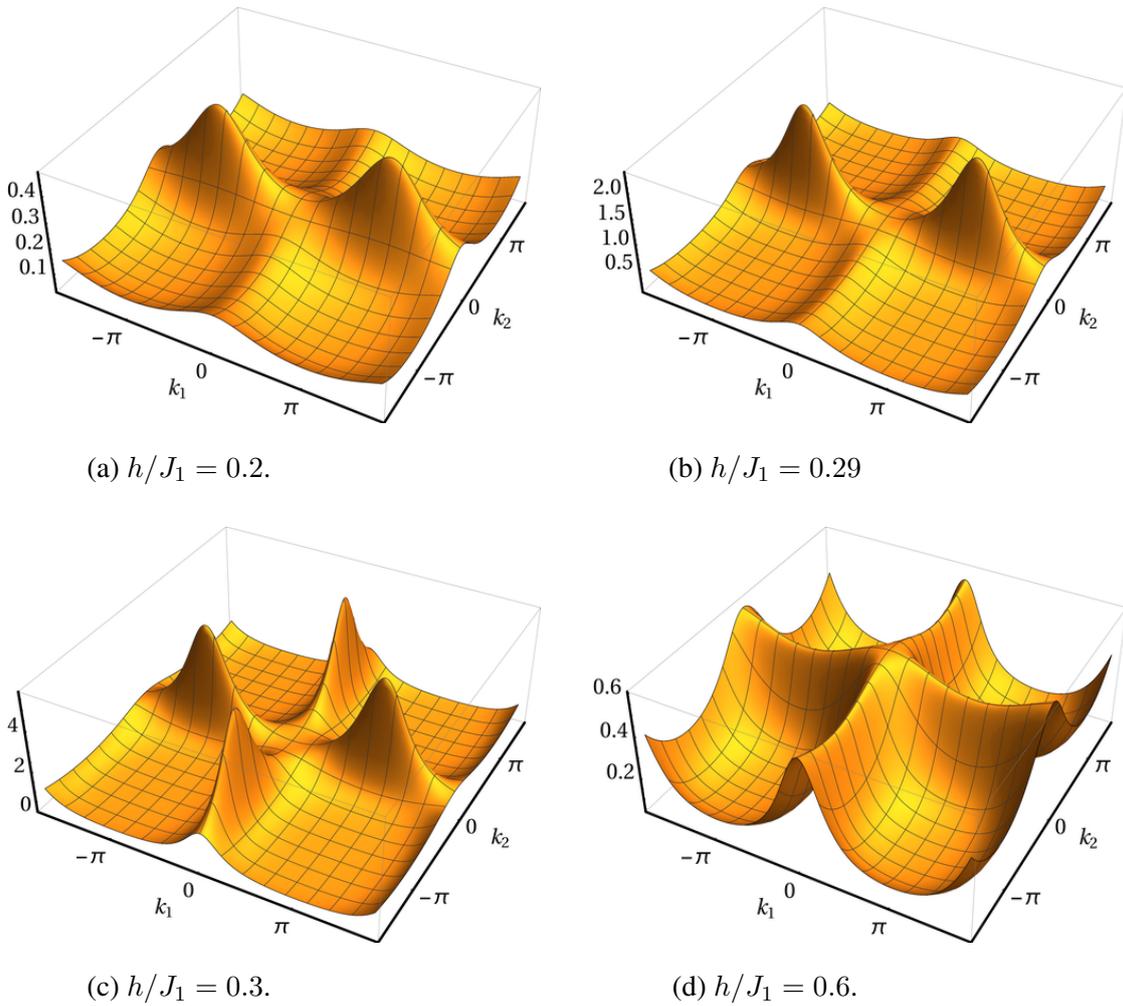


Figura 4.10: Fator de estrutura para o modelo $J_1 - J_2$ com campo magnético para $\kappa = 0.6$, $T/J_1 = 0.9$ e diferentes campos magnéticos reduzidos.

No campo crítico reduzido $h_c/J_1 \sim 0.29$, o sistema sofre uma transição de primeira ordem da fase de *stripes* para a fase paramagnética saturada com uma susceptibilidade descontínua e acompanhada por um câmbio da simetria Z_2 para a Z_4 do $S(\vec{k})$ (figuras 4.10b e 4.10c). Apesar de que a fase paramagnética saturada é uma fase com magnetiza-

ção homogênea, encontramos que há uma ordem remanescente da fase mais ordenada que se reflete no comportamento de $S(\vec{k})$, com isto, $S(\vec{k})$ exibe uma simetria Z_4 com máximos no fator de estrutura em $(0, \pm\pi)$ e $(\pm\pi, 0)$ (figura 4.10c) igual ao da fase paramagnética no modelo sem campo magnético (figuras 4.6c e 4.6d). Já para campos muito altos, os picos de $S(\vec{k})$ se situam em $(0, 0)$ (figura 4.10d) cambiando da simetria Z_4 para a simetria contínua. Esta mudança no comportamento do fator de estrutura na fase paramagnética saturada identifica a linha de desordem que separa as regiões onde as correlações conectadas decaem exponencialmente de outra região onde decaem oscilatoriamente com atenuação exponencial e vetor de onda da fase modulada.

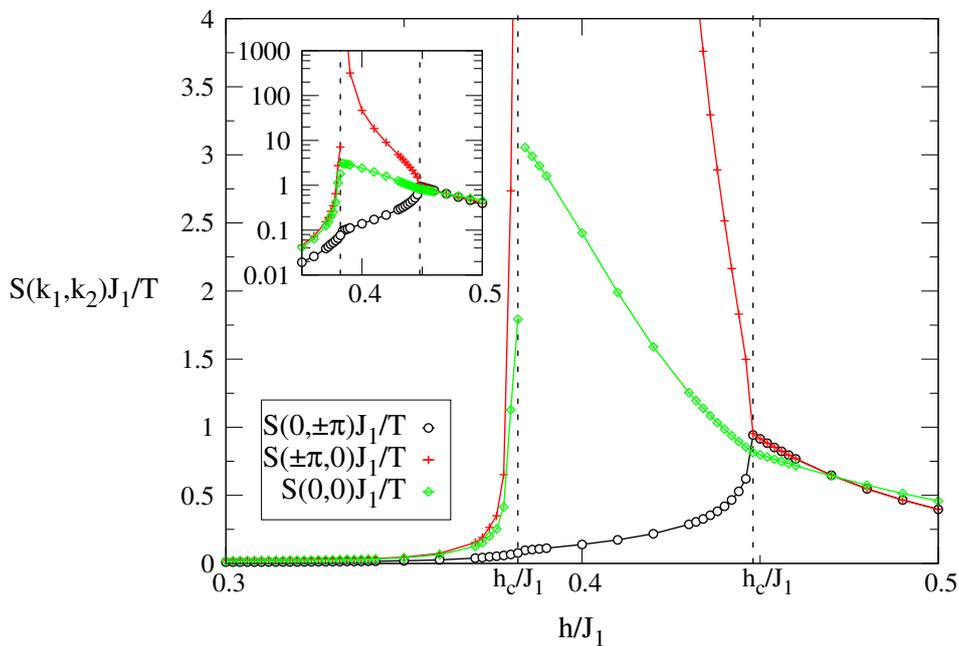


Figura 4.11: Susceptibilidade reduzida versus campo magnético reduzido para $\kappa = 0.6$ e $T/J_1 = 0.666667$. No *inset* uma ampliação da região da transição em escala logarítmica.

Por último, analisaremos o caso com $T/J_1 = 0.666667$, onde além das fases de *stripes* e paramagnética, encontramos uma fase intermediária nemática tipo Ising como no diagrama da figura 3.12. O gráfico da susceptibilidade reduzida $S(\vec{k})J_1/T$ em função do campo magnético reduzido para $T/J_1 = 0.666667$ e vetores de onda $(\pm\pi, 0)$, $(0, \pm\pi)$ e $(0, 0)$ se mostra na figura 4.11. Na fase ordenada o comportamento é o mesmo do caso anterior, a susceptibilidade possui máximos em vetores de onda $(\pm\pi, 0)$ e aumenta com o campo magnético; embora, a componente $S(0, 0)J_1/T$ está mais próxima de $S(\pm\pi, 0)J_1/T$ para este valor de temperatura. Nesta região $S(\vec{k})$ tem uma simetria Z_2 (figuras 4.12a e 4.12b).

Em $h_c/J_1 \sim 0.38$ o sistema sofre uma transição de primeira ordem *stripes*-nemática marcada pela descontinuidade nos máximos da susceptibilidade reduzida $S(\pm\pi, 0)J_1/T$. Por outro lado, na fase com magnetização homogênea, $h/J_1 > h_c/J_1 \sim 0.38$ aparecem dois efeitos diferentes em relação ao digrama da figura 4.9: o primeiro é o estreitamento da linha de desordem e o segundo é o desdobramento dos picos do fator de estrutura na região onde aparece a fase nemática.

Partindo de altos campos, o sistema encontra-se na fase paramagnética saturada com simetria contínua no fator de estrutura (figura 4.12e). No entanto, para $h \lesssim 0.47$ se quebra esta simetria para a Z_4 (figura 4.12d), indicando que há um estreitamento da linha de desordem em relação ao caso $T = 0.9$.

Em $h_c/J_1 \sim 0.45$ há uma transição de segunda ordem da fase paramagnética saturada para a fase nemática, de acordo com os resultados da minimização da energia livre, com quebra da simetria do $S(\vec{k})$ de Z_4 para Z_2 (figuras 4.12d e 4.12c). Esta quebra de simetria está indicando a aparição de certo grau de ordenamento na fase com magnetização homogênea característico de fases do tipo nemáticas. Além disso, o efeito da anisotropia nas correlações de vizinhos mais próximos na fase nemática aparece como uma separação dos máximos da susceptibilidade reduzida e um pico na componente $S(0, \pm\pi)J_1/T$ em h_c/J_1 . Este comportamento é o mesmo em todo o intervalo $0.38 \lesssim h/J_1 \lesssim 0.45$ da figura 4.11. Diminuindo o campo magnético, a susceptibilidade em $(\pm\pi, 0)$ cresce até atingir seu valor máximo em $h_c/J_1 \sim 0.38$ enquanto a susceptibilidade em $(0, \pm\pi)$ aproxima-se a zero. O valor $S(0, 0)J_1/T$ continua a aumentar. Como vimos no capítulo 3, o parâmetro de ordem que quantifica o ordenamento orientacional depende das correlações de pares de vizinhos mais próximos, desta maneira, a transição de segunda ordem paramagnética saturada-nemática seria detectada a partir da divergência de uma susceptibilidade generalizada, em h_c/J_1 , que meça as flutuações do parâmetro de ordem orientacional. Em nosso caso, a susceptibilidade $S(k_1, k_2)J_1/T$ é uma medida das flutuações do parâmetro de ordem posicional, pelo que na transição paramagnética saturada-nemática observamos um pico na susceptibilidade e não uma divergência.

O fator de estrutura para diferentes valores de campo magnético reduzido, $\kappa = 0.6$ e $T/J_1 = 0.666667$ se mostra na figura 4.12. Conforme o campo magnético aumenta o fator de estrutura na fase de *stripes* também aumenta e a largura dos máximos diminui nas proximidades de h_c/J_1 como na sequência de figuras: 4.6a, 4.12a e 4.12b. Na fase

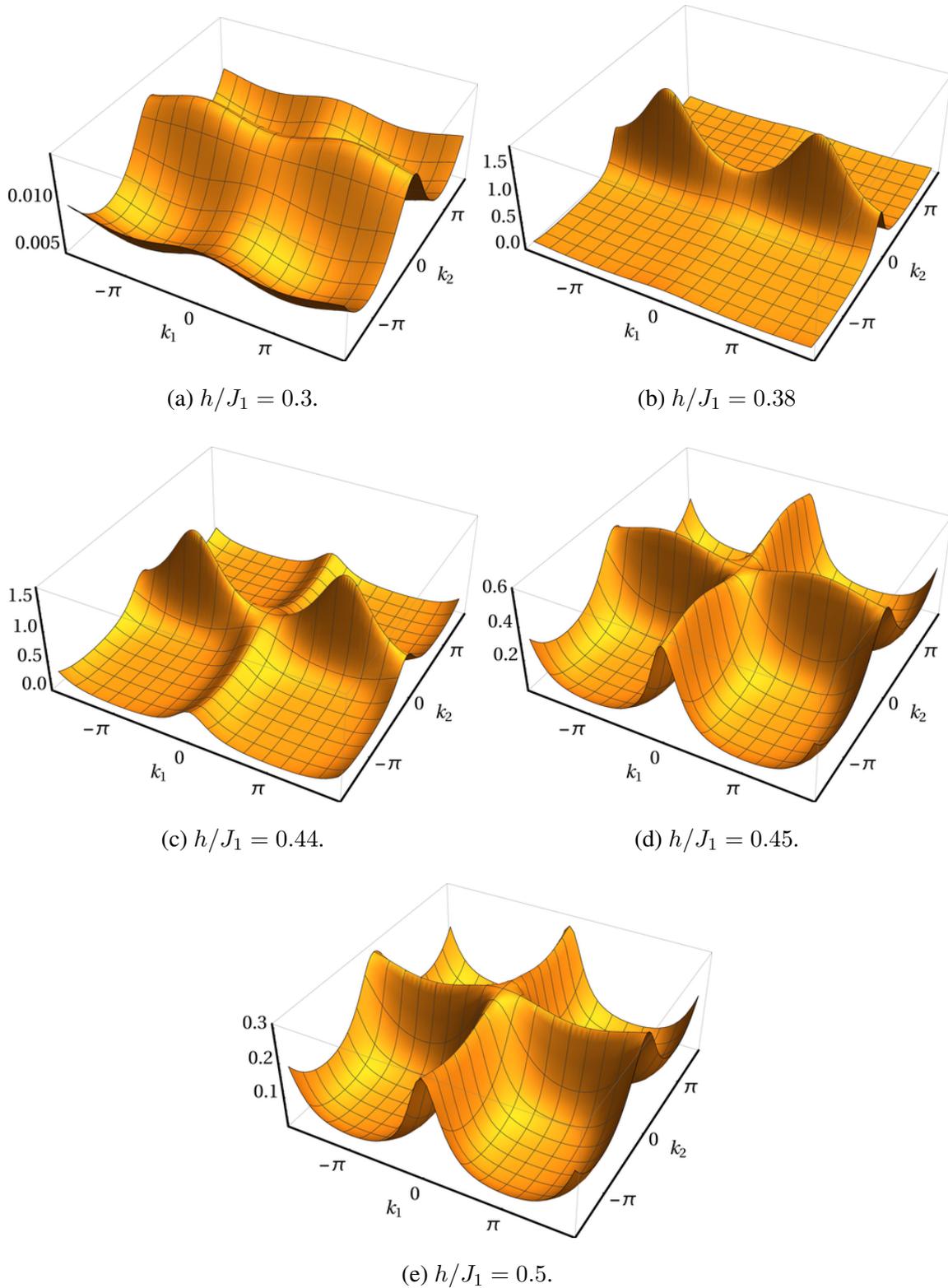


Figura 4.12: Fator de estrutura no modelo $J_1 - J_2$ com campo magnético para $\kappa = 0.6$, $T/J_1 = 0.666667$ e diferentes campos magnéticos reduzidos.

nemática, os picos do fator de estrutura em $(0, \pm\pi)$ se atenuam enquanto os picos em $(\pm\pi, 0)$ aumentam de magnitude (figura 4.12c), sinalizando a anisotropia nas correlações de pares de vizinhos mais próximos reportada em seções anteriores (figura 3.10c). Para campos um pouco maiores, e embaixo da linha de desordem, $S(\vec{k})$ se comporta como na figura 4.12d, com máximos em $(\pm\pi, 0)$ e $(0, \pm\pi)$. Aumentando o campo magnético e por cima da linha de desordem, os picos do fator de estrutura se observam em vetores de onda $(0, 0)$, como na figura 4.12e.

Em nosso estudo, encontramos que no modelo sem campo magnético aplicado, a susceptibilidade reduzida é descontínua para $1/2 < \kappa < 1$ onde a transição *stripes*-paramagnética é de primeira ordem e diverge para $0 < \kappa < 1/2$ e $\kappa > 1$ onde as transições são contínuas.

No modelo com campo, a susceptibilidade reduzida é descontínua na transição de primeira ordem *stripes*-paramagnética saturada e está acompanhada de um câmbio da simetria Z_2 para Z_4 . Por sua vez, o efeito da fase nemática aparece como uma separação dos máximos da susceptibilidade reduzida na fase com magnetização homogênea e um pico numa das suas componentes, com uma quebra da simetria Z_4 para Z_2 no fator de estrutura na transição paramagnética saturada - nemática. Na transição de primeira ordem nemática-*stripes* se observa também uma descontinuidade na susceptibilidade reduzida mas a simetria se preserva.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, estudamos o modelo $J_1 - J_2$ sem e com campo magnético aplicado, usando o Método do Aglomerado Variacional na aproximação de quatro pontos na formulação das funções de correlação. Da minimização do potencial variacional encontramos as soluções termodinâmicas para o sistema e construímos os diagramas de fases.

A campo nulo, o diagrama de fases no plano $T/J_1 - \kappa$ obtido concorda com prévios estudos [21, 25, 28, 29, 32, 33]. As temperaturas de transição estão bastante próximas dos resultados do CVM [21, 25, 33] e também de simulações de Monte Carlo [28, 29, 32]. Porém, há um pequeno alargamento da região onde ocorre a transição de primeira ordem stripes-paramagnética que em nosso caso se estende em todo o intervalo $1/2 < \kappa < 1$ mas que segundo um recente estudo [26] situa-se $1/2 < \kappa < 0.67$.

Aplicando um campo magnético homogêneo ao sistema, para valores de κ onde seu estado fundamental é de *stripes*, as *stripes* se alinham na direção do campo formando uma fase de *stripes* mista com magnitudes m_x e m_w diferentes. Para campos um pouco maiores, todos os spins apontam na mesma direção que o campo dando lugar a uma fase paramagnética saturada com magnetização remanente. Entre estas duas fases, encontramos uma fase nemática tipo Ising intermediária, com magnetização homogênea e correlações de vizinhos mais próximos anisotrópicas nos eixos x e y que também foi observada em simulações de Monte Carlo. Este é o principal resultado de nosso trabalho. Da análise da energia livre as transições *stripes*-paramagnética saturada e *stripes*-nemática são transições de primeira ordem e a transição nemática-paramagnética saturada de segunda ordem.

Na segunda parte de nosso trabalho, calculamos o fator de estrutura na aproximação de quatro pontos do CVM que se aplica tanto ao caso sem quanto com campo magnético e nas fases ordenadas e desordenadas.

No modelo sem campo, da análise do fator de estrutura, confirmamos a natureza das transições obtidas anteriormente e também identificamos as linhas de estabilidade da solução paramagnética detectando a divergência da susceptibilidade reduzida em vetores de onda característicos da fase em questão. Nas regiões onde as transições são contínuas as linhas de estabilidade coincidem com as linhas críticas, porém nas regiões de transições de primeira ordem as linhas de estabilidade estão deslocadas em relação às linhas críticas, este é um efeito das aproximações de campo médio [33]. De forma ilustrativa, também detectamos as temperaturas espinodais da solução de *stripes* para alguns valores de κ e seria interessante completar esta análise em todo o intervalo $1/2 < \kappa < 1$.

No modelo com campo magnético, analisamos o comportamento do fator de estrutura e da susceptibilidade reduzida com variações do campo para $\kappa = 0.6$ e algumas temperaturas. A altas temperaturas, $T/J_1 = 0.9$, na transição *stripes*-paramagnética saturada a susceptibilidade reduzida é descontínua compatível com uma transição de primeira ordem e está acompanhada pelo câmbio da simetria Z_2 para Z_4 no fator de estrutura. Em uma região onde também se observa a fase nemática, $T/J_1 = 0.0.666667$, na transição paramagnética saturada-nemática de segunda ordem há uma quebra da simetria Z_4 para Z_2 no fator de estrutura, uma separação dos máximos da susceptibilidade reduzida e um pico em uma das suas componentes. Além disso, a transição nemática-*stripes* também é de primeira ordem com uma susceptibilidade reduzida descontínua mas sem quebra nem câmbio de simetria.

Finalmente, como trabalhos futuros se espera completar a análise da linha de desordem no modelo com campo magnético e explorar um pouco mais a existência ou não de linhas de estabilidade.

APÊNDICE A MATRIZES DENSIDADE REDUZIDAS

No ensemble canônico, num sistema de spins com N sítios, a matriz densidade de N corpos é definida como [41]

$$\rho^{(N)} = \frac{e^{-\beta H}}{Z_N}, \quad (\text{A.1})$$

onde H é o Hamiltoniano do sistema, $\beta = 1/k_B T$ e Z_N é a função de partição dada por

$$Z_N = \text{tr} e^{-\beta H},$$

o traço representa a soma sobre todas as configurações.

As matrizes densidade reduzidas devem cumprir as seguintes condições

$$\begin{aligned} \text{tr}_n \rho^{(n)}(S_1, S_2, \dots, S_n) &= \rho^{(n-1)}(S_1, S_2, \dots, S_{n-1}) \\ n &= N, N-1, N-2, \dots, 2. \\ \text{tr}_1 \rho^{(1)} &= 1. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Na continuação mostraremos alguns exemplos de matrizes densidades reduzidas que serão utilizadas ao longo do texto, para sistemas tipo Ising.

A.0.1 Matriz densidade de um ponto

A matriz densidade de um ponto $\rho^{(1)}(i)$ está dada por uma matriz de 2×2 pois há somente dois estados. Podemos escrever então

$$\rho^{(1)}(i) = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & 1-a \end{pmatrix},$$

já que $\text{tr} \rho^{(1)}(i) = 1$, onde a é a probabilidade de que o spin esteja para cima, e $1-a$ de que esteja para baixo. Os elementos fora da diagonal representam probabilidades de transição

entre um estado e outro, ou seja, entre um spin para cima e para baixo e vice-versa e são nulos.

Uma forma de se obter o valor de a é introduzindo um operador P , o operador projeção tal que seu autovalor seja a unidade no estado em que o spin esteja para cima e nulo quando o spin esteja para baixo

$$P(+)=\frac{1}{2}(1+S_i),$$

onde, $S_i = \pm 1$. A média estatística deste operador é

$$\begin{aligned}\langle P(+)\rangle &= \text{tr } P(+)\rho^{(1)}(i) = \\ &\langle +|P(+)|+\rangle a + \langle -|P(+)|-\rangle(1-a) = a\end{aligned}$$

Então

$$a = \frac{1}{2}(1 + \langle S_i \rangle)$$

e

$$1 - a = \frac{1}{2}(1 - \langle S_i \rangle)$$

Logo, a matriz densidade de um ponto se pode reescrever como

$$\rho^{(1)}(i) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \langle S_i \rangle & 0 \\ 0 & 1 - \langle S_i \rangle \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

Os elementos da diagonal são

$$\begin{aligned}R_1(1) &= \frac{1}{2}(1 + m_i) \\ R_1(2) &= \frac{1}{2}(1 - m_i),\end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

com $m_i = \langle S_i \rangle$.

Na notação das funções de correlação da equação (2.16), equivalente à notação anterior, a matriz densidade de um ponto fica

$$\rho^{(1)}(i) = \frac{1}{2}(1 + m_i S_i). \quad (\text{A.5})$$

A.0.2 Matriz densidade de dois pontos

Seguindo o mesmo procedimento da seção anterior, vemos que a matriz densidade de dois pontos é uma matriz 4×4 , a matriz densidade deve ter a forma

$$\rho^{(2)}(i, j) = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

Os elementos da diagonal são combinações dos seguintes operadores

$$\frac{1}{4}(1 \pm S_i)(1 \pm S_j).$$

Explicitamente

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{4} \langle (1 + S_i)(1 + S_j) \rangle \\ B &= \frac{1}{4} \langle (1 + S_i)(1 - S_j) \rangle \\ C &= \frac{1}{4} \langle (1 - S_i)(1 + S_j) \rangle \\ D &= \frac{1}{4} \langle (1 - S_i)(1 - S_j) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

É possível verificar que as condições de normalização e redutibilidade são satisfeitas

$$\begin{aligned} \text{tr}_i \rho^{(2)}(i, j) &= \rho^{(1)}(j) \\ \text{tr}_j \rho^{(2)}(i, j) &= \rho^{(1)}(i) \\ \text{tr}_{i,j} \rho^{(2)}(i, j) &= 1. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Então os elementos da matriz estão dados por

$$\begin{aligned} R_2(1) &= \frac{1}{4} (1 + x_{ij} + m_i + m_j) \\ R_2(2) &= \frac{1}{4} (1 - x_{ij} - m_i + m_j) \\ R_2(3) &= \frac{1}{4} (1 - x_{ij} + m_i - m_j) \\ R_2(4) &= \frac{1}{4} (1 + x_{ij} - m_i - m_j), \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

com $x_{ij} = \langle S_i S_j \rangle$ a correlação de dois pontos.

Na notação da equação (2.16)

$$\rho^{(2)}(i, j) = \frac{1}{4} (1 + m_i S_i + m_j S_j + x_{ij} S_i S_j) \quad (\text{A.10})$$

A.0.3 Matriz densidade de quatro pontos

A matriz densidade de quatro pontos, $\rho^{(4)}(i, j, k, l)$ é uma matriz de 16×16 , com elementos da diagonal dados por

$$\frac{1}{16} \langle (1 \pm S_i) (1 \pm S_j) (1 \pm S_k) (1 \pm S_l) \rangle.$$

É possível verificar que as condições de normalização e redutibilidade são satisfeitas

$$\begin{aligned} \text{tr}_i \rho^{(2)}(i, j) &= \rho^{(1)}(j) & \text{tr}_i \rho^{(2)}(i, j) &= \rho^{(1)}(j) \\ \text{tr}_{j,k,l} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \rho^{(1)}(i) & \text{tr}_{i,k,l} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \rho^{(1)}(j) \\ \text{tr}_{i,j,l} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \rho^{(1)}(k) & \text{tr}_{i,j,k} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \rho^{(1)}(l) \\ \text{tr}_{k,l} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \rho^{(2)}(i, j) & \text{tr}_{i,j} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \rho^{(2)}(k, l) \\ \text{tr}_{j,k} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \rho^{(2)}(i, l) & \text{tr}_{i,l} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \rho^{(2)}(j, k) \\ \text{tr}_{i,k} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \rho^{(2)}(j, l) & \text{tr}_{j,l} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \rho^{(2)}(i, k) \end{aligned}$$

e,

$$\begin{aligned} \text{tr}_i \rho^{(1)}(i) &= 1 \\ \text{tr}_{i,j} \rho^{(2)}(i, j) &= 1 \\ \text{tr}_{i,j,k,l} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= 1. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Por simplicidade, usaremos somente a notação das matrizes densidade da equação (2.16)

$$\begin{aligned} \rho^{(4)}(i, j, k, l) &= \frac{1}{16} (1 + m_i S_i + m_j S_j + m_k S_k + m_l S_l + x_{ij} S_i S_j + x_{il} S_i S_l \\ &\quad + x_{lk} S_l S_k + x_{kj} S_k S_j + y_{ik} S_i S_k + y_{jl} S_j S_l + z_{jil} S_i S_j S_l + z_{ilk} S_i S_l S_k \\ &\quad + z_{lkj} S_l S_k S_j + z_{kji} S_k S_j S_i + w_{ilkj} S_i S_l S_k S_j), \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

onde, $y_{ij} = \langle S_i S_j \rangle$ é a correlação entre pares segundos vizinhos, $z_{ijk} = \langle S_i S_j S_k \rangle$ a correlação de aglomerados de três pontos e $w_{ijkl} = \langle S_i S_j S_k S_l \rangle$ a correlação de quatro pontos.

APÊNDICE B TEOREMA DE RESPOSTA LINEAR OU TEOREMA DE FLUTUAÇÃO - DISSIPACÃO

O teorema de resposta linear ou teorema de flutuação-dissipação para um sistema magnético permite estabelecer uma conexão entre $C_c^{(2)}(i, j)$ e a susceptibilidade.

Para um sistema magnético tipo Ising, com hamiltoniano

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i,$$

onde, J_{ij} é a interação de troca entre os spins S_i e S_j , e h_i um campo magnético local, a função de partição é

$$Z = \sum_{S_i} \exp \left[\beta \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j + \beta \sum_i h_i S_i \right].$$

Se segue que

$$\frac{\partial \log(Z)}{\partial h_i} = \beta \langle S_i \rangle, \quad (\text{B.1})$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial h_i \partial h_j} \log(Z) &= \frac{\partial}{\partial h_i} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h_j} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial h_i \partial h_j} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial h_i} \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial h_j} \right) \\ &= \beta^2 (\langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle). \end{aligned}$$

Da definição da susceptibilidade magnética

$$\chi_{ij} \equiv \frac{\partial \langle S_i \rangle}{\partial h_j}, \quad (\text{B.2})$$

vemos que da equação (B.1)

$$\frac{\partial \langle S_i \rangle}{\partial h_j} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \log Z}{\partial h_i \partial h_j}$$

com o qual

$$\chi_{ij} = \beta (\langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle) = \beta C_c^{(2)}(i, j). \quad (\text{B.3})$$

Esta relação é conhecida como teorema da resposta linear ou teorema flutuação-dissipação. Em fluidos também encontramos uma expressão equivalente que liga as flutuações na densidade com a compressibilidade isotérmica κ_T .

A partir deste teorema as correlações conectadas são facilmente computadas como

$$C_c^{(2)}(i, j) = T \chi_{ij} = T \frac{\partial m_i}{\partial h_j}, \quad (\text{B.4})$$

onde $m_i = \langle S_i \rangle$ e $k_B = 1$.

De outro modo, a inversa da correlação conectada de dois pontos se pode calcular como

$$[C_c^{(2)}(i, j)]^{-1} = \frac{1}{T} \frac{\partial h_i}{\partial m_j}, \quad (\text{B.5})$$

na prática, algebricamente é mais simples obter expressões para os campos moleculares em função da magnetização que o caso contrário.

APÊNDICE C CORRELAÇÕES CONECTADAS NA APROXIMAÇÃO DE QUATRO PONTOS

Na continuação mostraremos uma forma de computar o fator de estrutura ou as correlações conectadas no espaço de Fourier usando um procedimento semelhante ao das referências [21, 24, 39, 40].

A susceptibilidade está relacionada às funções de correlação ou correlações conectadas de dois pontos $C_c^{(2)}(i, j)$ através do teorema de resposta linear como

$$\chi_{ij} = \beta C_c^{(2)}(i, j), \quad (\text{C.1})$$

onde

$$C_c^{(2)}(i, j) = T \frac{\partial m_i}{\partial h_j}. \quad (\text{C.2})$$

Daqui vemos que a correlação conectada inversa de pares está dada por

$$\beta \left(\frac{\partial h_i}{\partial m_j} \right). \quad (\text{C.3})$$

Na aproximação de quatro pontos, esta expressão pode se obter através da equação de estado para a magnetização, derivando \mathcal{F} da equação (3.2) com respeito a m_i , e igualando a zero

$$\beta h_i = -\frac{1}{4} \sum_{\langle iy \rangle} Tr(S_i \log \rho_{\langle iy \rangle}) + \frac{1}{16} \sum_{\substack{i \\ y \square_z^w}} Tr(S_i \log \rho_{y \square_z^w}) + \frac{1}{2} Tr(S_i \log \rho_i), \quad (\text{C.4})$$

onde a primeira e segunda soma são tomadas sobre pares de vizinhos mais próximos e plaquetas que contem o sítio i , respectivamente.

Os elementos de (C.3) estão dados por

$$\begin{aligned}
\beta \frac{\partial h_i}{\partial m_j} = & \frac{1}{2} \text{tr} \frac{S_i}{\rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial m_j} - \frac{1}{4} \sum_{\langle iy \rangle} \text{tr} \frac{S_i}{\rho_{iy}} \left[\frac{\partial \rho_{iy}}{\partial m_j} + \frac{\partial \rho_{iy}}{\partial l_{iy}} \frac{\partial l_{iy}}{\partial m_j} \right] \\
& + \frac{1}{16} \sum_{\substack{i \square_z \\ j \square_z}} \text{tr} \frac{S_i}{\rho_j \square_z} \left[\frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial m_j} + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial l_{ij}} \frac{\partial l_{ij}}{\partial m_j} + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial l_{iw}} \frac{\partial l_{iw}}{\partial m_j} + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial l_{zw}} \frac{\partial l_{zw}}{\partial m_j} \right. \\
& + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial l_{jz}} \frac{\partial l_{jz}}{\partial m_j} + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial c_{iz}} \frac{\partial c_{iz}}{\partial m_j} + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial c_{jw}} \frac{\partial c_{jw}}{\partial m_j} + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial k_{wij}} \frac{\partial k_{wij}}{\partial m_j} + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial k_{zwi}} \frac{\partial k_{zwi}}{\partial m_j} \\
& \left. + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial k_{ijz}} \frac{\partial k_{ijz}}{\partial m_j} + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial k_{jzw}} \frac{\partial k_{jzw}}{\partial m_j} + \frac{\partial \rho_j \square_z}{\partial d_{ijzw}} \frac{\partial d_{ijzw}}{\partial m_j} \right]. \tag{C.5}
\end{aligned}$$

No caso geral todas as derivadas $\frac{\partial l_{xy}}{\partial m_x}$, $\frac{\partial c_{xz}}{\partial m_x}$, $\frac{\partial k_{xyz}}{\partial m_x}$ e $\frac{\partial d_{xyzw}}{\partial m_x}$ são diferentes de zero.

Como é comentado na referência [21] o cálculo das derivadas $\frac{\partial l_{xy}}{\partial m_x}$, $\frac{\partial c_{xz}}{\partial m_x}$, $\frac{\partial k_{xyz}}{\partial m_x}$ e $\frac{\partial d_{xyzw}}{\partial m_x}$ não é tão obvio. Uma forma de calculá-las é derivando a energia livre com respeito a l_{xy} , c_{xz} , k_{xyz} e d_{xyzw} e igualando a zero

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial l_{xy}} = 0 & & \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial k_{xyz}} = 0 \\
\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial c_{xz}} = 0 & & \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial d_{xyzw}} = 0,
\end{aligned}$$

e logo, diferenciando com respeito a m_j , $j = x, y, z, w$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial m_j} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial l_{xy}} \right) = 0 & & \frac{\partial}{\partial m_j} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial k_{xyz}} \right) = 0 \\
\frac{\partial}{\partial m_j} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial c_{xz}} \right) = 0 & & \frac{\partial}{\partial m_j} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial d_{xyzw}} \right) = 0.
\end{aligned}$$

Dadas as condições de simetria da equação (3.4), chegamos a um sistema linear de vinte dois equações e vinte dois variáveis l_1, \dots, l_8 , c_1, \dots, c_4 , k_1, \dots, k_8 e d_1, d_2 , onde

$$\begin{aligned}
l_1 &= \frac{\partial l_{xy}}{\partial m_x} & l_2 &= \frac{\partial l_{xw}}{\partial m_x} & l_3 &= \frac{\partial l_{zw}}{\partial m_x} & l_4 &= \frac{\partial l_{yz}}{\partial m_x} \\
l_5 &= \frac{\partial l_{xy}}{\partial m_w} & l_6 &= \frac{\partial l_{xw}}{\partial m_y} & l_7 &= \frac{\partial l_{zw}}{\partial m_w} & l_8 &= \frac{\partial l_{yz}}{\partial m_w} \\
c_1 &= \frac{\partial c_{xz}}{\partial m_x} & c_2 &= \frac{\partial c_{yw}}{\partial m_x} & c_3 &= \frac{\partial c_{xz}}{\partial m_w} & c_4 &= \frac{\partial c_{yw}}{\partial m_w} \\
k_1 &= \frac{\partial k_{yzw}}{\partial m_x} & k_2 &= \frac{\partial k_{xyz}}{\partial m_x} & k_3 &= \frac{\partial k_{zwx}}{\partial m_x} & k_4 &= \frac{\partial k_{wxy}}{\partial m_x} \\
k_5 &= \frac{\partial k_{yzw}}{\partial m_w} & k_6 &= \frac{\partial k_{xyz}}{\partial m_w} & k_7 &= \frac{\partial k_{zwx}}{\partial m_w} & k_8 &= \frac{\partial k_{wxy}}{\partial m_w} \\
d_1 &= \frac{\partial d_{xyzw}}{\partial m_x} & d_2 &= \frac{\partial d_{xyzw}}{\partial m_w} & & & &
\end{aligned} \tag{C.6}$$

Retomando o cálculo da matriz das correlações conectadas inversas, a equação (C.3) se pode escrever como

$$\beta \left(\frac{\partial h_i}{\partial m_j} \right) = \begin{cases} \gamma_{xx} + \gamma_{yy} + \gamma_{zz} + \gamma_{ww} & i = j \\ \gamma_{xw} + \gamma_{wx} + \gamma_{yz} + \gamma_{zy} & \langle ij \rangle_h \\ \gamma_{xy} + \gamma_{yx} + \gamma_{zw} + \gamma_{wz} & \langle ij \rangle_v \\ \gamma_{xz} + \gamma_{zx} + \gamma_{yw} + \gamma_{wy} & \langle\langle ij \rangle\rangle \\ 0 \text{ fora.} & \end{cases} \tag{C.7}$$

onde as derivadas $\beta \left(\frac{\partial h_i}{\partial m_j} \right)$ são as auto-correlações inversas ($i = j$), correlações inversas para vizinhos mais próximos na direção horizontal ($\langle ij \rangle_h$) e vertical ($\langle ij \rangle_v$), e correlações de segundos vizinhos ($\langle\langle ij \rangle\rangle$), respectivamente. Note-se que é nula para sítios fora do quadrado.

Os coeficientes γ_{ij} estão dados por

$$\begin{aligned}
\gamma_{xx} &= \beta \frac{\partial h_x}{\partial m_x} \\
&= \frac{1}{16} R_1 - \frac{1}{32} (Q_5 + Q_6 + Q_1 l_1 + Q_2 l_2) + \frac{1}{16^2} (P_{10} + P_1 l_1 + P_2 l_2 + P_8 l_3 \\
&\quad + P_7 l_4 + P_2 c_1 + P_7 c_2 + P_9 k_1 + P_5 k_2 + P_4 k_3 + P_6 k_4 + P_8 d_1) \\
\gamma_{ww} &= \beta \frac{\partial h_w}{\partial m_w} \\
&= \frac{1}{16} R_2 - \frac{1}{32} (Q_6 + Q_7 + Q_3 l_6 + Q_4 l_7) + \frac{1}{16^2} (P_{10} + P_7 l_5 + P_1 l_6 + P_2 l_7 \\
&\quad + P_8 l_8 + P_8 c_3 + P_1 c_4 + P_5 k_5 + P_9 k_6 + P_6 k_7 + P_3 k_8 + P_7 d_2) \\
\gamma_{xw} &= \beta \frac{\partial h_x}{\partial m_w} \\
&= -\frac{1}{2} \frac{1}{32} (Q_{10} + Q_2 l_6) + \frac{1}{2} \frac{1}{16^2} (P_5 + P_1 l_5 + P_2 l_6 + P_8 l_7 + P_7 l_8 + P_2 c_3 \\
&\quad + P_7 c_4 + P_9 k_5 + P_5 k_6 + P_4 k_7 + P_6 k_8 + P_8 d_2) \\
\gamma_{xy} &= \beta \frac{\partial h_x}{\partial m_y} \\
&= -\frac{1}{2} \frac{1}{32} (Q_8 + Q_1 l_1) + \frac{1}{2} \frac{1}{16^2} (P_3 + P_1 l_1 + P_7 l_2 + P_8 l_3 + P_2 l_4 + P_7 c_1 \\
&\quad + P_2 c_2 + P_4 k_1 + P_6 k_2 + P_9 k_3 + P_5 k_4 + P_8 d_1) \\
\gamma_{xz} &= \beta \frac{\partial h_x}{\partial m_z} \\
&= \frac{1}{2} \frac{1}{16^2} (P_6 + P_1 l_5 + P_7 l_6 + P_8 l_7 + P_2 l_8 + P_2 c_4 \\
&\quad + P_7 c_3 + P_4 k_5 + P_6 k_6 + P_9 k_7 + P_5 k_8 + P_8 d_2),
\end{aligned}$$

(C.8)

com

$$\begin{aligned}
P_1 &= \text{tr} \left(\frac{S_x}{\rho_{y \square z}^w} \right) & P_8 &= \text{tr} \left(\frac{S_y S_z S_w}{\rho_{y \square z}^w} \right) & Q_5 &= \text{tr} \left(\frac{1}{\rho_{xy}} \right) \\
&= \text{tr} \left(\frac{S_y}{\rho_{y \square z}^w} \right) & &= \text{tr} \left(\frac{S_z S_w S_x}{\rho_{y \square z}^w} \right) & Q_6 &= \text{tr} \left(\frac{1}{\rho_{xw}} \right) \\
P_2 &= \text{tr} \left(\frac{S_w}{\rho_{y \square z}^w} \right) & P_9 &= \text{tr} \left(\frac{S_x S_y S_z S_w}{\rho_{y \square z}^w} \right) & &= \text{tr} \left(\frac{1}{\rho_{yz}} \right) \\
&= \text{tr} \left(\frac{S_z}{\rho_{y \square z}^w} \right) & P_{10} &= \text{tr} \left(\frac{1}{\rho_{y \square z}^w} \right) & Q_7 &= \text{tr} \left(\frac{1}{\rho_{zw}} \right) \\
P_3 &= \text{tr} \left(\frac{S_x S_y}{\rho_{y \square z}^w} \right) & Q_1 &= \text{tr} \left(\frac{S_x}{\rho_{xy}} \right) & Q_8 &= \text{tr} \left(\frac{S_x S_y}{\rho_{xy}} \right) \\
& & &= \text{tr} \left(\frac{S_y}{\rho_{xy}} \right) & Q_9 &= \text{tr} \left(\frac{S_z S_w}{\rho_{zw}} \right) \\
P_4 &= \text{tr} \left(\frac{S_w S_z}{\rho_{y \square z}^w} \right) & Q_2 &= \text{tr} \left(\frac{S_w}{\rho_{xw}} \right) & Q_{10} &= \text{tr} \left(\frac{S_x S_w}{\rho_{xw}} \right) \\
& & &= \text{tr} \left(\frac{S_x}{\rho_{xw}} \right) & R_1 &= \text{tr} \left(\frac{1}{\rho_x} \right) \\
P_5 &= \text{tr} \left(\frac{S_x S_w}{\rho_{y \square z}^w} \right) & & & &= \text{tr} \left(\frac{1}{\rho_y} \right) \\
P_6 &= \text{tr} \left(\frac{S_x S_z}{\rho_{y \square z}^w} \right) & Q_3 &= \text{tr} \left(\frac{S_x}{\rho_{xw}} \right) & R_2 &= \text{tr} \left(\frac{1}{\rho_w} \right) \\
&= \text{tr} \left(\frac{S_y S_w}{\rho_{y \square z}^w} \right) & Q_4 &= \text{tr} \left(\frac{S_z}{\rho_{zw}} \right) & &= \text{tr} \left(\frac{1}{\rho_z} \right). \\
P_7 &= \text{tr} \left(\frac{S_x S_y S_z}{\rho_{y \square z}^w} \right) & &= \text{tr} \left(\frac{S_w}{\rho_{zw}} \right) & & \\
&= \text{tr} \left(\frac{S_w S_x S_y}{\rho_{y \square z}^w} \right) & & & &
\end{aligned} \tag{C.9}$$

A transformada discreta de Fourier da correlação inversa (C.7) é

$$\begin{aligned}
S(\vec{k})^{-1} &= \sum_{j_1, j_2=0}^{L-1} e^{-2\pi i(\vec{k} \cdot \vec{j})/L} \beta \left(\frac{\partial h_i}{\partial m_j} \right) \\
&= 2(\gamma_{xx} + \gamma_{ww}) + 8\gamma_{xw} \cos(k_1) + 4(\gamma_{xy} + \gamma_{zw}) \cos(k_2) \\
&\quad + 8(\gamma_{xz}) [\cos(k_1 + k_2) + \cos(k_1 - k_2)], \tag{C.10}
\end{aligned}$$

com $0 \leq j_1 \leq L - 1$, $0 \leq j_2 \leq L - 1$ e $N \equiv L^2$.

Invertendo C.10 chegamos à expressão para a correlação conectada de pares no espaço de Fourier ou fator de estrutura $S(\vec{k})$ onde \vec{k} é um vetor de onda, com componentes k_1 e k_2 .

APÊNDICE D SIMULATED ANNEALING E A ROTINA NMINIMIZE

A função *NMinimize* do software *Mathematica* [42], utiliza vários algoritmos para encontrar mínimos globais com restrições. Este método é bastante flexível ao lidar com funções que não são diferenciáveis ou possuem alguma descontinuidade.

Muitas vezes, encontrar um mínimo global pode ser difícil, ainda sem restrições. Assim, uma forma de otimizar os resultados do *NMinimize* é definindo várias condições iniciais e escolhendo a melhor resposta. As restrições impostas ao *NMinimize* podem ser listas ou combinações de igualdades, desigualdades ou especificações de domínios. Estas restrições são reforçadas adicionando penalidades quando os pontos estejam fora destas regiões.

O *NMinimize* se pode usar conjuntamente com outros métodos de otimização como *Simulated Annealing*, *Nelder Mead*, *Random Search*, *Differential Evolution*, entre outros, que já estão implementados no pacote do *Mathematica*.

O *Simulated Annealing* por exemplo, é um método probabilístico que procura o mínimo global de uma função que possui vários mínimos locais. Este método é motivado pelo processo físico de recozimento, em que um objeto de metal é aquecido a uma temperatura elevada e deixado esfriar lentamente. Este processo permite que a estrutura atômica do metal transite a um estado de menor energia tornando, assim, este metal em um metal mais resistente.

A partir de uma condição inicial, o método calcula aleatoriamente uma nova solução no espaço de soluções possíveis do sistema. Se a energia desta nova configuração for menor, esta passa a ser nossa condição atual, se a energia for maior, ainda há uma probabilidade desta configuração ser aceita como nova condição, e esta probabilidade é tão

maior quanto maior for o parâmetro de temperatura definido pelo método ou quanto menor for a diferença de energia entre duas configurações. Esta possibilidade de aceitação é o que permite que o sistema não fique preso em mínimos locais.

Dado que o funcional da energia livre (equação 3.2) depende de vários parâmetros variacionais, e em consequência possui vários mínimos locais, este método é o apropriado para encontrar as soluções termodinâmicas do sistema. Na figura D.1 vemos a linha de comandos usada.

```
Do[NMinimize[{{F[mx, mw, lxy, lwz, lxw, c, kwxy, kzwx, d, J1, J2, h], cons}, vars,
  MaxIterations -> 200, Method -> {"SimulatedAnnealing", "PerturbationScale" -> 3,
  "SearchPoints" -> 250, "RandomSeed" -> RandomInteger[{0, 100}]}], {j, 0, 24}];
```

Figura D.1: Comando utilizado para a minimização da energia livre do modelo $J_1 - J_2$.

Para cada ponto inicial, *InitialPoints*, a rotina do *NMinimize* se repete com uma escala de perturbação *PerturbationScale*, até que se atinge o número máximo de iterações, *searchpoints*, com certa tolerância na probabilidade de aceitação *Tolerance*.

Os parâmetros que permitem adequar a função *NMinimize* de acordo com os requerimentos do problema são

- *PerturbationScale* → define o "tamanho do salto" onde será calculada a nova configuração, ou seja, a escala de perturbação, se for muito pequeno, o sistema fica preso, se for muito grande, podemos perder alguns mínimos.
- *SearchPoints* → define o número de estados a serem visitados em cada iteração.
- *Tolerance* → é a probabilidade de aceitação de uma configuração com energia maior do que a anterior.
- *InicialPoints* → conjunto de pontos iniciais.
- *RandomSeed* → ponto de partida para o gerador de números aleatórios.

REFERÊNCIAS

- [1] SEUL, M.; ANDELMAN, D. Domain shapes and patterns: the phenomenology of modulated phases. *Science*, Washington, v. 267, p. 476–483, 1995.
- [2] STARIOLO, D. A.; BARCI, D. G. Orientational order in systems with competing interactions. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 246, n. 1, p. 012021, 2010.
- [3] PORTMANN, O.; VATERLAUS, A.; PESCIA, D. An inverse transition of magnetic domain patterns in ultrathin films. *Nature*, London, v. 422, p. 701–704, 2003.
- [4] BRAZOVSKII, S. A. *Sov. Phys. JETP*, v. 41, p. 85, Sep 1985.
- [5] ABANOV, A.; KALATSKY, V.; POKROVSKY, V. L.; SASLOW, W. M. Phase diagram of ultrathin ferromagnetic films with perpendicular anisotropy. *Phys. Rev. B*, v. 51, p. 1023–1038, Jan 1995.
- [6] BARCI, D. G.; STARIOLO, D. A. Competing interactions, the renormalization group, and the isotropic-nematic phase transition. *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, p. 200604, May 2007.
- [7] BARCI, D. G.; STARIOLO, D. A. Orientational order in two dimensions from competing interactions at different scales. *Phys. Rev. B*, v. 79, p. 075437, Feb 2009.
- [8] BARCI, D. G.; STARIOLO, D. A. Microscopic approach to orientational order of domain walls. *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 094439, Sep 2011.
- [9] TONER, J.; NELSON, D. R. Smectic, cholesteric, and rayleigh-benard order in two dimensions. *Phys. Rev. B*, v. 23, n. 1, p. 316–334, Jan 1981.
- [10] STARIOLO, D. A.; BARCI, D. G. Orientational order in systems with competing interactions. *J. Phys: Conf. Ser.*, v. 246, p. 012021, 2010.

- [11] NICOLAO, L.; STARIOLO, D. A. Langevin simulations of a model for ultrathin magnetic films. *Phys. Rev. B*, v. 76, p. 054453, Aug 2007.
- [12] BARCI, D. G.; STARIOLO, D. A. Microscopic approach to orientational order of domain walls. *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 094439, Sep 2011.
- [13] KIKUCHI, R. A theory of cooperative phenomena. *Phys. Rev.*, v. 81, p. 988–1003, Mar 1951.
- [14] HIJMANS, J.; DE BOER, J. An approximation method for order-disorder problems i,ii,iii. *Physica*, v. 21, n. 1–5, p. 471, 485, 499, 1955.
- [15] MORITA, T. Cluster Variation Method of cooperative phenomena and its generalization ii. quantum statistics. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 12, n. 10, p. 1060–1063, 1957.
- [16] MORITA, T. General structure of the distribution functions for the Heisenberg model and the Ising model. *Journal of Mathematical Physics*, New York, v. 13, n. 1, p. 115–123, 1972.
- [17] AGGARWAL, S. K.; TANAKA, T. Application of the cluster variation method to the fcc Ising ferromagnet. *Phys. Rev. B*, v. 16, p. 3963–3972, Nov 1977.
- [18] SANCHEZ, J.; DUCASTELLE, F.; GRATIAS, D. Generalized cluster description of multicomponent systems. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 128, n. 1–2, p. 334–350, 1984.
- [19] AN, G. A note on the cluster variation method. *Journal of Statistical Physics*, New York, v. 52, n. 3-4, p. 727–734, 1988.
- [20] CHAIKIN, P. M.; LUBENSKY, T. C. *Principles of Condensed Matter Physics*. Reprint. ed. Cambridge University Press, Oct. 2000.
- [21] CIRILLO, E. N. M.; GONNELLA, G.; TROCCOLI, M.; MARITAN, A. Correlation Functions by Cluster Variation Method for Ising Model with NN, NNN, and Plaquette Interactions. *Journal of Statistical Physics*, New York, v. 94, n. 1, p. 67–89, Jan. 1999.

- [22] BINNEY, J. J.; DOWRICK, N. J.; FISHER, A. J.; NEWMAN, M. E. J. *The theory of critical phenomena*. Oxford, 1992.
- [23] PATHRIA, R. K. *Statistical mechanics*. Second. ed. Oxford, UK: Butterworth Heinemann, 1996.
- [24] SANCHEZ, J. Pair correlations in the cluster variation approximation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 111, n. 1–2, p. 200 – 216, 1982.
- [25] MORÁN-LÓPEZ, J. L.; AGUILERA-GRANJA, F.; SANCHEZ, J. M. First-order phase transitions in the Ising square lattice with first- and second-neighbor interactions. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 3519–3522, Aug 1993.
- [26] JIN, S.; SEN, A.; GUO, W.; SANDVIK, A. W. Phase transitions in the frustrated Ising model on the square lattice. *Phys. Rev. B*, v. 87, p. 144406, Apr 2013.
- [27] DOS ANJOS, R. A.; VIANA, J. R.; DE SOUSA, J. R. Phase diagram of the Ising antiferromagnet with nearest-neighbor and next-nearest-neighbor interactions on a square lattice. *Physics Letters A*, Amsterdam, v. 372, n. 8, p. 1180–1184, 2008.
- [28] KALZ, A.; HONECKER, A.; FUCHS, S.; PRUSCHKE, T. Phase diagram of the Ising square lattice with competing interactions. *The European Physical Journal B*, Les Ulis, v. 65, n. 4, p. 533–537, 2008.
- [29] KALZ, A.; HONECKER, A.; FUCHS, S.; PRUSCHKE, T. Monte Carlo studies of the Ising square lattice with competing interactions. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 145, n. 1, p. 012051, 2009.
- [30] LANDAU, D. P.; BINDER, K. *Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [31] MALAKIS, A.; KALOZOUKIS, P.; TYRASKIS, N. Monte Carlo studies of the square Ising model with next-nearest-neighbor interactions. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, v. 50, n. 1-2, p. 63–67, 2006.
- [32] KALZ, A.; HONECKER, A.; MOLINER, M. Analysis of the phase transition for the Ising model on the frustrated square lattice. *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 174407, Nov 2011.

- [33] MORAN-LOPEZ, J. L.; AGUILERA-GRANJA, F.; SANCHEZ, J. M. Phase transitions in Ising square antiferromagnets with first- and second-neighbour interactions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 6, n. 45, p. 9759, 1994.
- [34] DE QUEIROZ, S. L. A. Scaling behavior of a square-lattice Ising model with competing interactions in a uniform field. *PHYSICAL REVIEW E*, v. 84, Sept. 2011.
- [35] YIN, J.; LANDAU, D. P. Phase diagram and critical behavior of the square-lattice Ising model with competing nearest-neighbor and next-nearest-neighbor interactions. *Phys. Rev. E*, v. 80, p. 051117, Nov. 2009.
- [36] SAGUIA, A.; BOECHAT, B.; FLORENCIO, J.; DE ALCANTARA BONFIM, O. F. Phase transitions in the two-dimensional superantiferromagnetic Ising model with next-nearest-neighbor interactions. *Phys. Rev. E*, v. 87, p. 052140, May 2013.
- [37] BARCI, D. G.; RIBEIRO, L.; STARIOLO, D. A. Nematic phase in two-dimensional frustrated systems with power-law decaying interactions. *Phys. Rev. E*, v. 87, p. 062119, Jun 2013.
- [38] GUERRERO, A. I.; STARIOLO, D. A.; ALMARZA, N. G. Nematic phase in the J_1 - J_2 square-lattice Ising model in an external field. *Phys. Rev. E*, v. 91, p. 052123, May 2015.
- [39] RICCI-TERSENGHI, F. The Bethe approximation for solving the inverse Ising problem: a comparison with other inference methods. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, v. 2012, n. 08, p. P08015, 2012.
- [40] FINEL, A.; FONTAINE, D. The two-dimensional ANNNI model in the CVM approximation. *Journal of Statistical Physics*, New York, v. 43, n. 3-4, p. 645–661, 1986.
- [41] HUANG, K. *Statistical mechanics*. John Wiley & Sons, 2002.
- [42] WEISSTEIN, E. W. Minimization. From MathWorld—A Wolfram Web Resource.