

ARTIGO DE REVISÃO

MODELOS TEÓRICOS DE VIDROS SPIN

Aldo TANCREDO*
José Roberto CAMPANHA*

RESUMO: Estudamos e analisamos os principais modelos teóricos de vidros de spin. Apresentamos os resultados mais significativos e também as inconsistências face ao ajuste teórico-experimental, assim como as perspectivas para a solução final.

UNITERMOS: Vidro de spin; ligas magnéticas; magnetismo em sólidos amorfos.

INTRODUÇÃO

Durante as décadas de 50 e 60, as ligas magnéticas onde átomos com momentos magnéticos (Fe, Mn, Cr) estão combinados aleatoriamente com metais não-magnéticos (Au, Ag, Cu) foram bastante estudadas objetivando entender a natureza da estrutura amorfa e o magnetismo resultante, assim como investigar fenômenos críticos e percolação.

Desses estudos surgiu o termo "vidro de spin" (spin glass) que é creditado por alguns autores¹ a Brian R. Coles. Ele usou esse termo para descrever a classe de ligas magnéticas moderadamente diluídas onde, da mesma maneira que os átomos em um vidro ordinário estão distribuídos aleatoriamente sem nenhuma estrutura regular, também os spins dos átomos magnéticos nessas ligas estão diluídos aleatoriamente em uma matriz de átomos não-magnéticos.

O comportamento dessas ligas tem mostrado que os átomos magnéticos estão bastante afastados para possuírem a estrutura de um metal e suficientemente próximos para que as interações de troca dominem sobre outros tipos de interações, como efeito Kondo e aquelas devido aos elétrons livres.

* Departamento de Física — Instituto de Geociências e Ciências Exatas — UNESP — 13500 — Rio Claro — SP.

Em 1971, CANNELLA *et alii*² medindo a susceptibilidade magnética das ligas AuFe (1% a 8% em Fe) observaram uma mudança brusca na susceptibilidade a uma temperatura T_f (Figura 1). Nessa mesma liga estudos do efeito Mossbauer feitos anteriormente indicavam a existência de algum tipo de mudança na ordem magnética na temperatura T_f . Foi somente após a observação desse pico na susceptibilidade magnética (χ) numa temperatura bem definida T_f (temperatura de transição) que aventou-se a possibilidade da ocorrência de uma transição de fase termodinâmica, assunto ainda controverso uma vez que deveria ser verificada uma mudança abrupta numa propriedade termodinâmica da liga, tal como no calor específico. Entretanto, o calor específico de tipos diferentes de ligas que apresentam a fase vidro de spin mostra uma curva contínua, com um máximo ocorrendo a uma temperatura aproximadamente 20% maior que a temperatura de transição T_f .

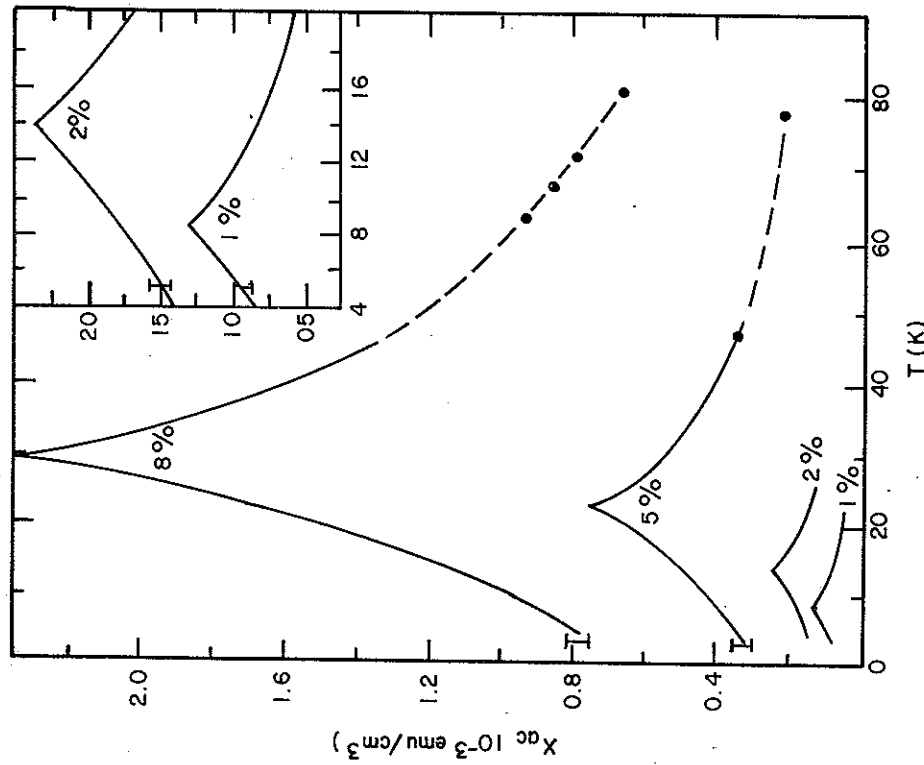


FIG. 1 — Susceptibilidade magnética versus temperatura² em ligas de AuFe para várias concentrações de Fe.

INTERAÇÕES E FRUSTAÇÃO

No interior de uma liga AuFe os átomos de ouro formam uma rede não-magnética na qual estão diluídos os átomos de ferro (1% a 8%) que possuem momento magnético. Nessa faixa de diluição e abaixo de T_f a interação predominante é a interação de troca e a constante de acoplamento entre os spins dos átomos de ferro, J_{ij} , é do tipo RKKY³ na qual J_{ij} é função oscilatória da distância r entre os átomos e é dada por:

$$J_{ij}(R) = -A \cos(K_F R) / (K_F R) \quad (1)$$

Em tal tipo de interação, observamos que dependendo da distância entre os átomos de ferro teremos $J_{ij} > 0$ (interações ferromagnéticas) e $J_{ij} < 0$ (interações antiferromagnéticas). Dessa forma, num vidro de spin teremos aproximadamente metade dos átomos interagindo ferromagneticamente e a outra metade antiferromagneticamente. Em tal situação, uma grande parte dos átomos de ferro do material não consegue satisfazer suas interações com o restante dos átomos de ferro da rede. Vamos exemplificar tomando três átomos de ferro distribuídos aleatoriamente na rede, supondo que o primeiro átomo interage antiferromagneticamente com o segundo, enquanto as interações entre o primeiro e o terceiro e entre o segundo e o terceiro sejam do tipo ferromagnéticas. Observamos que não é possível satisfazer ao conjunto de interações, pois se o spin do primeiro átomo aponta para cima, então o spin do segundo deve apontar na direção contrária, e o terceiro deveria apontar para baixo a fim de satisfazer sua interação com o segundo e para cima a fim de satisfazer com o primeiro. Um sistema no qual todas as suas interações não podem ser simultaneamente satisfeitas é denominado "frustrado"⁴.

A frustração entre as interações causa o aparecimento de um grande número de estados, todos com a mesma energia que é uma característica dos vidros de spin onde surge um novo tipo de ordem magnética.

MODELOS DE VIDROS DE SPIN

Vários modelos foram propostos para explicar o pico observado na susceptibilidade magnética que anunciava o aparecimento de uma nova transição de fase em física. Vamos descrever os principais modelos, que são:

1. Modelo de Edwards e Anderson⁵ (EA)
2. Modelo de Sherrington e Kirkpatrick⁶ (SK)
3. Modelo de Thouless, Anderson e Palmer⁷ (TAP)
4. Modelo de Parisi⁸

1. Modelo de Edwards e Anderson (EA)

No modelo de Edwards-Anderson os spins S_i estão distribuídos numa rede cujo hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2)$$

onde a soma é sobre os pares de vizinhos mais próximos, daí o modelo ser conhecido como de curto-alcance. Os J_{ij} são distribuídos com probabilidade dada por:

$$p(J_{ij}) = \left[\frac{(2\pi)^{1/2}}{J} \right]^{-1} \exp(-J_{ij}^2 / 2J^2) \quad (3)$$

Para derivarmos todas as grandezas termodinâmicas torna-se necessário o cálculo da energia livre do sistema. Para isso Edwards e Anderson introduziram a teoria das réplicas, a qual abordaremos quando tratarmos do modelo de Sherrington e Kirkpatrick.

Um dos resultados mais importantes desse modelo foi a introdução de um parâmetro de ordem temporal definido por:

$$q = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \langle S_i(0) \cdot S_i(t) \rangle \rangle \quad (4)$$

onde o conjunto de chaves interno representa a média térmica, enquanto o conjunto externo representa a média sobre todos os spins.

A definição de q é devida ao fato de que num vidro de spin estão ausentes os parâmetros convencionais que representam correlações espaciais de longo alcance.

Para interpretar fisicamente o parâmetro de ordem q é interessante observarmos a diferença entre as fases paramagnética e de vidro de spin. Na fase paramagnética, quando $T > T_f$, os spins dos átomos estão totalmente desordenados, isso implica que a magnetização é nula, $m = 0$ e $q = 0$. Abaixo da temperatura T_f , na fase de vidro de spin, os mesmos foram congelados em direções fixas, resultando $q \neq 0$ e $m = 0$. Isso é devido ao fato de que, se fosse possível obtermos uma fotografia da fase paramagnética e também da de vidro de spin num instante t_1 , nós não conseguiríamos distinguir uma fase da outra, pois em ambas os spins se encontram desordenados apontando em todas as direções. Mas se obtivéssemos uma segunda fotografia de ambas fases num tempo t_2 , observaríamos que na fase de vidro de spin, os spins conservariam as mesmas orientações enquanto na fase paramagnética eles teriam mudado de direção. Assim podemos afirmar que na fase de vidro de spin existe uma espécie de "memória".

No trabalho de Edwards-Anderson procurou-se, então, encontrar a dependência do parâmetro q com a temperatura e mostrou-se que deve ser máximo e igual a 1 para $T = 0K$ e nulo para $T > T_f$.

Finalmente, a partir da energia livre do sistema, Edwards e Anderson calcularam a susceptibilidade magnética dos vidros de spin que, em concordância com os resultados experimentais, apresentava uma mudança abrupta na temperatura de transição T_f . Entretanto, a intensidade de campo magnético prevista pela teoria era vinte vezes mais intensa do que a observada experimentalmente. Também, o calor específico encontrado pela teoria apresentava um pico na temperatura de transição, fato esse em desacordo com os dados experimentais.

Apesar de ser o primeiro modelo de vidro de spin a obter alguns resultados positivos, o modelo EA foi obscurecido pelo modelo de Sherrington e Kirkpatrick, que trouxe novos desafios à Física Teórica e que será agora abordado mais detalhadamente.

2. Modelo de Sherrington e Kirkpatrick (SK)

No modelo SK, os spins são considerados como spins de Ising, isto é, os únicos valores que podem assumir são $+1$ quando apontam para cima e -1 quando apontam para baixo. O Hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (5)$$

onde a soma é feita sobre todos os pares de spins do sistema, daí o modelo ser de longo-alcance, e a distribuição dos J_{ij} é dada por:

$$p(J_{ij}) = \left[\frac{(2\pi)^{1/2}}{J} \right]^{-1} \exp \left[- \frac{(J_{ij} - J_0)^2}{2J^2} \right] \quad (6)$$

isto é, trata-se de uma distribuição gaussiana de largura J centrada em J_0 . Observe também que no Hamiltoniano temos a inclusão de um campo externo h .

Todas as propriedades termodinâmicas são obtidas através da energia livre do sistema, que é calculada a partir da função de partição, ou

$$f = -T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \langle \ln Z \rangle \quad (7)$$

onde tomamos a constante de Boltzmann $k = 1$ e a função de partição é expressa por:

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta \mathcal{H}) \quad (8)$$

A fim de calcularmos a energia livre devemos achar a média do \ln sobre a distribuição $P(J_{ij})$. É utilizado então um artifício matemático conhecido como teoria das réplicas⁶ que

foi usado pela primeira vez na mecânica estatística por KAC & LIN⁹ e redescoberto independentemente por EDWARDS & ANDERSON⁵, GRINSTEIN & LUTHER¹⁰ e EMERY¹¹.

O procedimento consiste em usar a seguinte identidade matemática:

$$\ln x = \lim_{n \rightarrow \infty} (x^n - 1)/n \quad (9)$$

tomando como x a função de partição Z . Para n inteiro Z^n pode ser expresso por:

$$Z^n = \prod_{\alpha=1}^n Z_{\alpha} \quad (10)$$

onde o índice α varia de $1, \dots, n$ e pode ser interpretado como réplicas do sistema original. Para calcularmos a energia livre do sistema original utilizamos então

$$f = -T \lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{n \rightarrow \infty} N^{-1} (\langle Z^n \rangle - 1)/n \quad (11)$$

e Z^n pode ser obtido por:

$$Z^n = (\text{Tr } e^{\beta \mathcal{H}})^n \quad (12)$$

A interação entre duas réplicas α e β pode ser interpretada como representando o sistema de dois instantes distintos de tempo. Assim a correlação entre duas réplicas do sistema comporta-se de forma idêntica à correlação que define o parâmetro de ordem de Edwards-Anderson. Então podemos calcular q por:

$$q_{\alpha\beta} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle S_i^{\alpha}(0) \cdot S_i^{\beta}(t) \rangle \quad (13)$$

A partir das equações acima e com algum trabalho, demonstra-se que a energia livre por spin é dada por:

$$-\beta f = (\beta^2 J^2/2)(1-q^2) - (\beta^2 J_0)m^2 + (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2/2} \ln [2 \cosh(\beta H(z))] dz \quad (14)$$

com q e m sendo autoconsistentes e expressos por:

$$q = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2/2} \tanh^2 [\beta H(z)] dz \quad (15)$$

$$m = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2/2} \tanh [\beta H(z)] dz \quad (16)$$

e $H(z)$ em função de q e m é dado por:

$$H(z) = Jq^{1/2}z + J_0m + h \quad (17)$$

onde o parâmetro m é a magnetização do sistema e o parâmetro q é o parâmetro de ordem de Edwards-Anderson.

Podemos então, a partir desses parâmetros, caracterizar o sistema em:

- a) fase paramagnética com $m = 0$ e $q = 0$
- b) fase ferromagnética com $m \neq 0$ e $q \neq 0$
- c) fase de vidro de spin com $m = 0$ e $q \neq 0$

e obteremos o diagrama de fase como o da Figura 2.

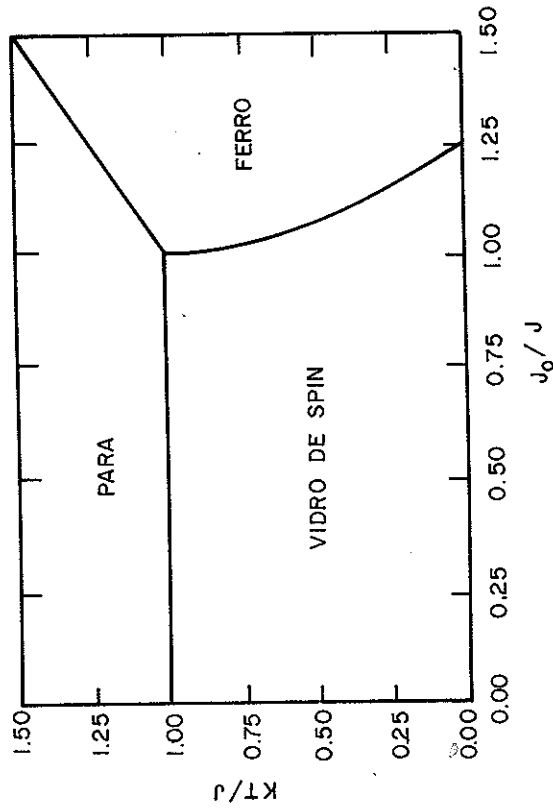


FIG. 2 - Diagrama de fase magnética⁶ para modelo SK.

No modelo SK aparece então um pico na susceptibilidade magnética com campo magnético nulo e também uma descontinuidade no calor específico na transição de fase de vidro de spin para a fase paramagnética. Ao aplicarmos um campo magnético, os picos desaparecem, fato esse de acordo com os resultados experimentais. Porém, a falha principal do modelo consiste num valor negativo para a entropia quando a temperatura do

principal do modelo consiste num valor negativo para a entropia quando a temperatura do sistema tende a zero. Esse fato levou ao desenvolvimento de um novo modelo elaborado por THOULESS *et alii*¹¹ (TAP).

3. Modelo de Thouless, Anderson e Palmer (TAP)

A fim de evitar as dificuldades dos modelos baseados na teoria das réplicas, Thouless, Anderson e Palmer apresentaram um novo modelo sem o uso de réplicas. Esse modelo adaptou um método denominado "cavity-field" de BETHE¹² e ONSAGER¹³ a fim de incluir uma correção de campo local para a resposta de todos os spins afetados pelas flutuações de um dado spin.

No modelo TAP o hamiltoniano é dado por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (18)$$

e a distribuição das interações de troca $P(J_{ij})$ é

$$p(J_{ij}) \propto \exp \left[-Z \frac{J_{ij}^2}{2J^2} \right] \quad (19)$$

onde Z é o número de vizinhos de cada spin de $N \gg 1$.

Ao contrário do método das réplicas, no modelo TAP primeiro calculamos a média térmica e depois fazemos a média sobre a desordem do sistema. Obtemos assim a energia livre:

$$f = f_0 + (1/Z)f_1 \quad (20)$$

com f_0 e f_1 dados por:

$$f_0 = -T \ln 2 - J^2/4T \quad (21)$$

$f_1 = -(1/4) T \ln(1 - \beta^2 J^2) +$ parte não-singular

Observamos da equação acima que quando $T = T_f = J$, ocorre a transição de fase encontrada por Edwards-Anderson e Sherrington-Kirkpatrick. Obtém-se ainda no modelo TAP a magnetização média num local i

$$m_i = \tanh(h_i/2T) \quad (22)$$

onde

$$h_i = \sum_j J_{ij} m_j - (\text{correção do campo local}) \quad (23)$$

No limite para $T \rightarrow 0$ as equações acima ficam:

$$m_i = \text{sign}(h_i) \quad (24)$$

$$h_i = \sum_j J_{ij} m_j \quad (25)$$

Na tentativa de resolver numericamente as equações acima para $T \rightarrow 0$, Palmer e Kirkpatrick¹⁴ observaram que não havia uma única solução, mas um número muito grande de soluções, todas com aproximadamente a mesma energia. Observaram ainda que quando uma solução era encontrada com uma dada energia, ficava muito difícil para o programa computacional passar à outra solução de menor energia. A maneira encontrada para efetuar essa passagem foi elevar a temperatura próxima a T_f e abaixá-la novamente, processo esse denominado por Kirkpatrick de "simulated annealing".

O modelo TAP confirmou as soluções do modelo SK para temperaturas acima e próximas de T_f mas, para temperaturas próximas de zero, apesar de a entropia não dar resultado negativo, encontrou-se um comportamento estranho das soluções que parecia estar relacionado ao fato de que o campo médio num particular spin tem uma distribuição diferente da normal.

Foi mostrado então por ALMEIDA & THOULESS¹⁵ que havia uma instabilidade na solução do modelo SK, seja na presença de um campo magnético ou não, para todas as temperaturas abaixo de T_f . Essa instabilidade sugeria que a simetria entre as réplicas deveria ser quebrada na fase de vidro de spin. Esse fato implicava que havia uma nova estrutura no parâmetro q $\alpha \beta$ definido por (13) que dependia de α e β , isto é, se compararmos uma réplica do nosso sistema com outra réplica do mesmo sistema em tempos diferentes obteremos respostas diferentes.

A quebra da simetria das réplicas conduziu ao modelo de Parisi.

4. Modelo de Parisi

No modelo de Parisi, encontrou-se então uma solução estável e consistente. O significado dessa solução¹⁶ é que, em qualquer temperatura abaixo da temperatura crítica, não ocorre um único estado mas uma quantidade muito grande de estados com muitas características em comum. Cada réplica α corresponde a uma solução diferente das equações do modelo TAP e então, podemos imaginar todas as réplicas do sistema original como um aglomerado de estados num espaço N -dimensional de configuração dos spins. As equações do modelo TAP são então obtidas quando calculamos a média termodinâmica restrita a esses aglomerados.

PARISI¹⁷⁻²⁰ introduziu um esquema hierárquico, com um número infinito de parâmetros de ordem para a fase de vidro de spin que consiste em encontrar uma matriz $n \times n$, q_{nm} . Os elementos fora da diagonal $q_{\alpha\beta}$ representam a sobreposição média entre os estados do aglomerado pertencentes à réplica α e os estados do aglomerado pertencentes à réplica β e constitui uma medida do grau de características comuns entre os aglomerados α e β . Os elementos da diagonal, os quais são todos iguais, representam a sobreposição média dos estados num único aglomerado. Devemos então tomar $n \rightarrow 0$ e teremos uma matriz de dimensão nula!

MEZARD *et alii*²¹ mostraram que as "distâncias" ou a sobreposição entre esses estados possuem uma estrutura ultramétrica, isto é, esses estados podem ser arrançados de uma forma hierárquica como numa árvore genealógica.

A formulação completa de um modelo hierárquico ainda não foi possível. São feitos cálculos numéricos para os casos muito simples de quebra de simetria, com $n = 1, 2$ e os resultados são muito animadores conduzindo a valores não negativos para a entropia.

CONCLUSÕES

Procuramos estabelecer um caminho lógico para o estudo do sistema denominado vidro de spin. Mostramos que no início a fase de vidro de spin foi tomada como uma das outras fases de uma liga magnética aparentemente ingênua, mas a busca dos teóricos de um modelo físico compatível com os resultados experimentais tornou-se dramática. Permanece ainda em aberto a solução completa para os vidros de spin, mas ao longo das investigações muitos conceitos novos foram criados contribuindo dessa forma para o entendimento de outras áreas do conhecimento. Assim, as técnicas e os modelos de vidros de spin estão sendo aplicados em sistemas de rede neurais, problemas de otimização e evolução biológica.

Finalizamos citando uma frase devida a Virasoro: "É mais fácil entender o cérebro usando vidro de spin do que usar o cérebro para entender vidro de spin".

TANCREDO, A. & CAMPANHA, J.R. — Spin glass theoretical models. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 15: 51 — 61, 1990.

ABSTRACT: Important spin glass theoretical models were studied and analysed. The most significant results and the observed inconsistencies within the theoretical - experimental adjustment, as well as, the perspectives to the final solution were presented.

KEY-WORDS: Spin glass; magnetic alloys; amorphous solids magnetism.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHAKRAVARTY, A.S. — *Introduction to the Magnetic Properties of Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
2. CANNELA, V.; MYDOSHI, J.A. & BUDNICK, J.I. — *J. Appl. Phys.*, 42(4), 1689 (1971).
3. RUDERMAN, M.A. & KITTEL, C. — *Phys. Rev.*, 96, 99 (1954).
KATSUYA, T. — *Prog. Theor. Phys.*, 16, 45 (1956).
YOSIDA, K. — *Phys. Rev.*, 106, 893 (1957).
4. TOULOUSE, G. — *Commun. Phys.*, 2(4), 115 (1977).
5. EDWARDS, S.F. & ANDERSON, P.W. — *J. Phys. F. Metal Phys.*, 5, 965 (1975).
6. KIRKPATRICK, S. & SHERRINGTON, D. — *Phys. Rev. B*, 17(11), 4384 (1978).
7. THOULESS, D.J.; ANDERSON, P.W. & PALMER, R.G. — *Phil. Magazine*, 35(3), 593 (1977).
8. MEZARD, M.; PARISI, G. & VIRASORO, M.A. — *Spin Glass Theory and Beyond*, Ed. World Scientific, 1988.
9. KAC, M. & LIN, T.F. — *J. Mat. H. Phys.*, 11, 1584 (1970).
10. GRINSTEIN, G. & LUTHER, A.H. — *Phys. Rev. B*, 13, 1329 (1976).
11. EMERY, V.J. — *Phys. Rev. B*, 11, 239 (1975).
12. BETHE, H. — *Proc. R. Soc. A*, 151, 540 (1935).
13. ONSAGER, L. — *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486 (1936).
14. ANDERSON, P.W. — *Phys. Today*, September (1988).
15. ALMEIDA, J.R.L. & THOULES, D.J. — *J. Phys. A*, 11(5), 983 (1978).
16. ANDERSON, P.W. — *Phys. Today*, July, 9(1989).
17. PARISI, G. — *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1754 (1979).
18. PARISI, G. — *Phys. Rep.*, 67, 25 (1980).
19. PARISI, G. — *J. Phys. A*, 13, 1101 (1980).
20. PARISI, G. — *J. Phys. A*, 13, 1115 (1980).
21. MEZARD, M.; PARISI, G.; SOURLAS, N.; TOULOUSE, G. & VIRASORO, M.A. — *Phys. Rev. Lett.*, 52, 1156 (1984).

Recebido em 16.08.90
Aceito em 03.09.90