

## Part V

# Quebra de Ergodicidade

Essas notas estão baseadas no capítulo 19 do DG (ref. ) e em artigos que serão mencionados ao longo do texto.

## 1 Sobre a ergodicidade

A hipótese da ergodicidade foi introduzida por Boltzmann no século 19. Gibbs introduziu o conceito de ensemble para substituir a hipótese da ergodicidade. Na prática, não há como provar a ergodicidade do sistema. Do ponto de vista da termodinâmica/física estatística, assumimos uma aproximação mais fraca, da quase-ergodicidade. Com isso, queremos dizer que um sistema de muitos corpos em equilíbrio térmico durante a realização de um experimento, se o tempo do experimento for longo o suficiente, a trajetória no espaço de fase que descreve a evolução no tempo do sistema deve chegar suficientemente perto de qualquer ponto do espaço de fase acessível ao sistema. Essencialmente, estamos dizendo que uma média temporal das propriedades físicas é idêntica a uma média sobre o ensemble do espaço de fase.

Matematicamente, consideremos um sistema que conserva a energia  $E$ . Vamos denominar  $\vec{x}^N(t)$  o conjunto de variáveis dinâmicas que descrevem o sistema de  $N$  partículas em um tempo  $t$  (por exemplo, a posição e o momento das  $N$  partículas, no caso de um fluido). A condição de energia constante estabelece que

$$\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = E$$

Consideremos uma variável dinâmica  $A$  representada por

$$A(t) = A[\vec{r}^N(t)]$$

Um valor observável de  $A$ , medido em um tempo longo, ou, obtido na sua média temporal, pode ser expresso na forma

$$\langle A \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A[\vec{r}^N(t)]$$

Ergodicidade significa que grandezas observáveis são obtidas realizando médias sobre todo o espaço de fase permitido,

$$\langle A \rangle_e = \frac{1}{s(E)} \int_{s(E)} ds_E A(\vec{r}^N)$$

onde  $s(E)$  é a área da superfície de energia constante  $E$ , de dimensão  $2dN - 1$ .

$$s(E) = \int_{s_E} ds_E = \int_{\Gamma} d\vec{r}^N \delta[\mathcal{H}(\vec{r}^N) - E]$$

A hipótese ergódica estabelece que

$$\langle A \rangle_t = \langle A \rangle_s$$

Para um sistema isolado, em equilíbrio, a densidade de probabilidade normalizada é

$$\rho(\vec{r}^N, s_E) = \frac{1}{s(E)}$$

ou seja, qualquer estado na superfície de energia constante tem a mesma probabilidade. Esse é o conhecido ensemble microcanônico o qual é ergódico.

Embora não tenhamos discutido sob esse aspecto, parece evidente que a quebra de simetria do sistema leva a quebra de ergodicidade. As fases dos sistemas físicos que discutimos até agora considerava esse aspecto, em geral. No entanto, podemos ter também quebra de ergodicidade sem quebra de simetria. Vamos examinar essas duas situações, inicialmente com o caso da quebra de

simetria.

## 1.1 Quebra de simetria e quebra de ergodicidade

Vamos considerar o caso da transição líquido-sólido e examiná-la do ponto de vista da quebra de ergodicidade. O sistema físico tem  $N$  partículas e é invariante por translação. O hamiltoniano do sistema é  $\mathcal{H}(\vec{r}_i)$ . Variando a temperatura o sistema passa por uma transição de fase e solidifica-se, no caso, assumindo uma fase cristalina (para simplificar a discussão). O sistema possui simetria por translação, ou seja, considere um vetor de posição  $\vec{a}$ , arbitrário, então

$$\mathcal{H}(\vec{r}_i) = \mathcal{H}(\vec{r}_i + \vec{a})$$

A densidade de partículas é

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Sua componente de Fourier é

$$\rho_i(\vec{q}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

Vamos indexar os microestados por  $m$ . O valor esperado é

$$\langle \rho_i(\vec{q}) \rangle_m = \frac{1}{Z} \sum_m \rho_i(\vec{q}) e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{r}_i)}$$

onde

$$Z = \sum_m e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{r}_i)}$$

Para  $T > T_c$ , onde  $T_c$  é a temperatura crítica da transição líquido-sólido, temos

$$\langle \rho_i(\vec{q}) \rangle_m = 0$$

Para  $T < T_c$ , a densidade assume valores não homogêneos, como uma onda de densidade e

$$\langle \rho_i(\vec{q}) \rangle_m \neq 0$$

No caso cristalino, em específico, uma ordem é estabelecida para as partículas no espaço. Discutimos exaustivamente esse caso no curso I. Temos uma quebra espontânea de simetria translacional e rotacional, apesar do hamiltoniano permanecer invariante para essas simetrias.

A simetria por invariância translacional pode ser expressa na forma

$$\langle \rho_i(\vec{q}) \rangle_m = e^{i\vec{q}\cdot\vec{a}} \langle \rho_i(\vec{q}) \rangle_m$$

Esse resultado mostra que  $\langle \rho_i(\vec{q}) \rangle_m = 0$  para qualquer valor da temperatura  $T$ . Para que tenhamos  $\langle \rho_i(\vec{q}) \rangle_m \neq 0$ , é necessário restringir os microestados no qual a média sobre o ensemble é realizada. No entanto, essa restrição não pode ser qualquer. Caso os microestados resultantes ainda mantenham a simetria por invariância translacional, então a média ainda resultará em um valor nulo. Para que tenhamos um valor não nulo é necessário que a restrição limite os microestados de tal forma a não serem invariantes sob o grupo de simetria de  $\mathcal{H}(\vec{r}_i)$ . Dessa forma, o valor médio terá valores não nulos. No caso do sólido (qualquer), a restrição do subconjunto de microestados pode ser representada por aqueles microestados para os quais o centro de massa do sistema está fixo no espaço. Para cada posição (infinitesimalmente separada) do centro de massa teremos um subconjunto diferente de microestados. Nesse caso, o valor médio da densidade será não nulo.

Vamos examinar a questão de quebra de ergodicidade/quebra de simetria analisando a escala temporal dos eventos que ocorrem no sistema físico. Em outras palavras, o sistema pode ser ergódico em uma escala infinita de tempo mas para tempos realistas ele é não ergódico, ou seja, o

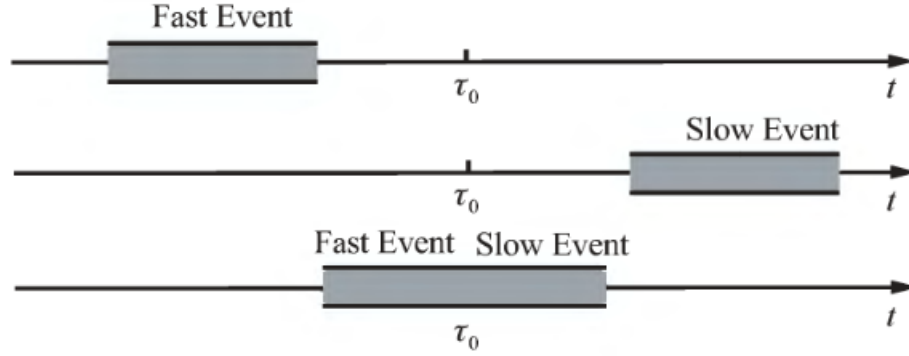


Figure 1: Escalas de tempo e ergodicidade. Extraído de DG.

espaço de fase acessível é restrito. Nesse caso, considerando escalas de tempo fisicamente razoáveis, temos

$$\langle A \rangle_T = \langle A \rangle_{s(\text{parcial})} \neq \langle A \rangle_s$$

Vamos definir uma escala de tempo como representada na figura .  $\tau_0$  é o tempo de observação e que caracteriza a escala. Vamos considerar  $\tau$  a escala de tempo para os processos lentos. Definimos então o equilíbrio térmico quando os processos rápidos já ocorreram mas os processos lentos ainda não. Consideremos o caso de um ferromagnético de Ising, para simplificar a nossa discussão.

Consideremos que inicialmente o sistema está no estado caracterizado por

$$\left\langle \sum_i s_i \right\rangle = M$$

e assumimos  $M > 0$ .

Flutuações no sistema fazem aparecer clusters com spin negativo. Esses clusters tem probabilidade

$$P \propto e^{-\beta \Delta F}$$

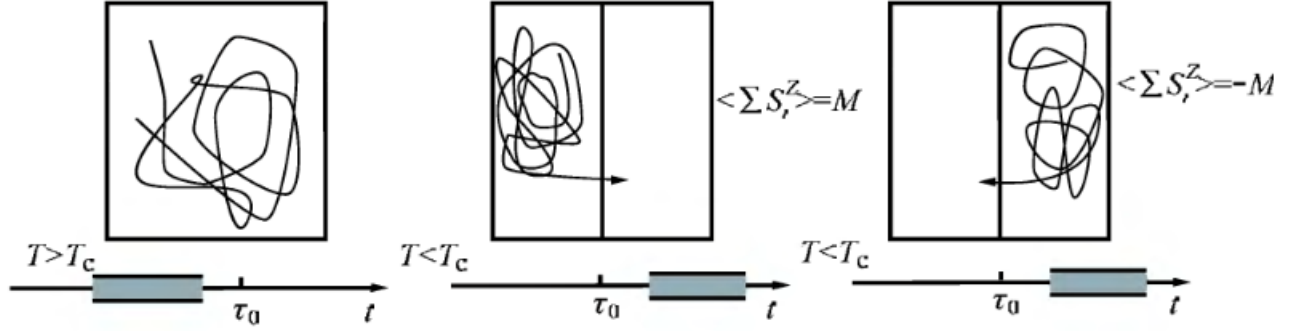


Figure 2: Transição de fase do modelo de Ising e ergodicidade. Extraído de DG.

onde  $\Delta F$  é a energia livre de formação do cluster de spin negativo. Se o cluster for maior que um certo tamanho crítico, então ele pode crescer dentro do sistema e esse evoluir para  $\langle \sum_i s_i \rangle = -M$ . A energia livre é proporcional a área da superfície do cluster. Logo, podemos escrever

$$\Delta F \propto N^{(d-1)/d} J$$

O tempo de vida do cluster é

$$\tau \propto \frac{1}{P} \propto \exp \left[ \beta J N^{(d-1)/d} \right]$$

Para  $d > 1$ , temos no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ) que  $\tau \gg 1$ . Com isso, um subconjunto do espaço de fase referente a existência desses clusters não é alcançado e o sistema permanece com a magnetização inicial. *A ergodicidade do sistema foi quebrada.* A figura ilustra essa situação.

Essencialmente, a escala de tempo  $\tau$  muito maior que  $\tau_0$  leva a quebra de ergodicidade e redefine a forma de calcular os valores médios no hamiltoniano de Ising para obtermos o resultado físico. Na ausência de campo magnético, o hamiltoniano de Ising necessariamente indica  $\langle s_i \rangle = 0$  por simetria. Na situação física em que  $\tau_0 < \tau$ , isso não é correto. Logo, a existência dessas escalas temporais implica na decomposição do espaço de fase  $\Gamma$  em duas partes (ou compartimentos),  $\Gamma^+$  e

$\Gamma^-$ ,

$$\Gamma = \Gamma^+ \cup \Gamma^-$$

Isso significa que não há possibilidades de um ponto do espaço de fase mover-se para outro compartimento no tempo  $\tau_0$ . Ou seja, o sistema deve ser considerado como se o espaço de fase seja  $\Gamma^+$  ou  $\Gamma^-$ , mas não  $\Gamma$ . Os processos físicos lentos, que permitem a passagem de um compartimento para outro, não são permitidos na prática ou efetivamente na análise do sistema físico. Como isso ocorre fisicamente? Essencialmente, o sistema apresenta barreiras de energia física que “cercam” o compartimento no qual ele se encontra no espaço de fase, impedindo que ele possa escapar para outro compartimento (*superfície de energia* ou “landscape energy”). Essas barreiras criam regiões de “vales” e “colinas” de energia, desconectando os compartimentos que formam o espaço de fase (no caso do modelo de Ising, dois compartimentos). Nesse caso, a hipótese de ergodicidade deve ser aplicada no espaço de fase do compartimento no qual o sistema se encontra. Cada compartimento atua como se fosse um sistema físico próprio. No nosso caso,

$$\begin{aligned}\langle A_+ \rangle_s &= \langle A_+ \rangle_t \\ \langle A_- \rangle_s &= \langle A_- \rangle_t\end{aligned}$$

De uma forma geral, vamos considerar um compartimento  $\alpha$ . Nesse caso, o que calculamos pode ser expresso como

$$F^\alpha = -k_B T \ln Z^\alpha = -k_B T \ln \text{Tr}^\alpha e^{-\beta \mathcal{H}}$$

onde  $\text{Tr}^\alpha$  significa que o traço é restrito aos microestados pertencendo ao compartimento  $\Gamma^\alpha$ . Um observável é calculado na forma

$$\langle A \rangle_\alpha = \frac{1}{Z} \text{Tr}^\alpha A e^{-\beta \mathcal{H}}$$

Quando utilizamos a aproximação do campo médio, como por exemplo na teoria de Landau, essencialmente é esse procedimento que adotamos. Definindo um parâmetro de ordem, fixamos uma variável e com isso restringimos o espaço de fase a um compartimento. No caso usual, o parâmetro de ordem está associado a quebra de simetria. É possível, no entanto, estender o conceito e trabalhar com a restrição no espaço de fase devido a quebra de ergodicidade apenas.

## 2 Quebra de ergodicidade: vidros

Os casos mais comuns, talvez, de quebra de ergodicidade levando a fases diferentes sem quebra de simetria é a transição gás-líquido e a transição líquido-sólido amorfo. Discutimos o caso da transição gás-líquido por ocasião do curso I. Por ocasião da discussão, também no curso I, da transição líquido-sólido, discutimos um pouco sobre a transição líquido-sólido amorfo. Vamos retomar essa discussão aqui. O outro caso que abordaremos, um pouco mais em detalhe, é o caso do vidro de spin.

### 2.1 Conceitos básicos de desordem

Antes de discutirmos os dois exemplos, de desordem estrutural (vidro ou sólido amorfo) e desordem (vidro de spin), é interessante discutir o conceito de *desordem*, os quais estão diretamente associados a esses sistemas e a quebra de ergodicidade que eles apresentam, isto é, responsável pela geração da “planície de energia”.

Existem essencialmente dois tipos de sistemas desordenados. A desordem *congelada* (“*quenched disorder*”) e a desordem *auto-gerada* (*self-generated disorder*). No primeiro caso, ao qual pertencem os vidros de spin, a desordem está explícita no hamiltoniano. Ela aparece, em geral, como um termo de acoplamento aleatório,  $J$ , entre os graus de liberdade do sistema,  $\sigma$ :



$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\sigma; J)$$

A desordem  $J$  é completamente especificada pela sua distribuição de probabilidade  $p(J)dJ$  a qual é a mesma para cada constante diferente de acoplamento do sistema.

Em outros sistemas, a desordem não está presente no hamiltoniano mas é auto-gerada. Tipicamente, o hamiltoniano tem a forma

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

onde os graus de liberdade  $\vec{r}_i$  são as posições das partículas. O potencial de Lennard-Jones é um exemplo. Não há desordem congelada mas a *baixas temperaturas*, em uma configuração vítrea congelada do sistema, cada partícula vê um ambiente desordenado diferente, gerando uma desordem auto-gerada. A origem dessa desordem está no grande número de mínimos locais não-cristalinos do hamiltoniano.

Esses dois tipos de desordem compartilham algumas propriedades em comum, com os vidros de spin tendo descrição fenomenológica similar aos vidros estruturais.

## 2.2 Sólido amorfo: desordem estrutural

Os líquidos, em geral, podem formar vidros sob resfriamento. A questão básica está na sua história, isto é, no processo de resfriamento. Se ele é realizado suficientemente lento, de forma que o sistema permaneça em quase-equilíbrio, o líquido tem tempo de percorrer o espaço de fase e buscar a configuração de menor energia livre total, levando ao estado ordenado, cristalino. A cristalização ocorre na temperatura de fusão,  $T_f$ . Quando o líquido é resfriado abruptamente (“quenched”) o sistema torna-se viscoso na medida que a temperatura diminui, formando um vidro. As mudanças de volume com a temperatura permitem caracterizar a transição vítrea. A figura mostra esquematicamente a variação do volume com a temperatura para o processo de cristalização

e o processo de vitrificação. A cristalização é caracterizada pela variação abrupta de volume a temperatura de fusão ( $T_f$ ,  $T_m$  de “melting” na figura) enquanto que no processo de vitrificação a transição é suave, apresentando uma mudança de taxa a uma temperatura de transição para a vitrificação,  $T_g$ . Sendo uma transição contínua, essa temperatura não é bem definida.

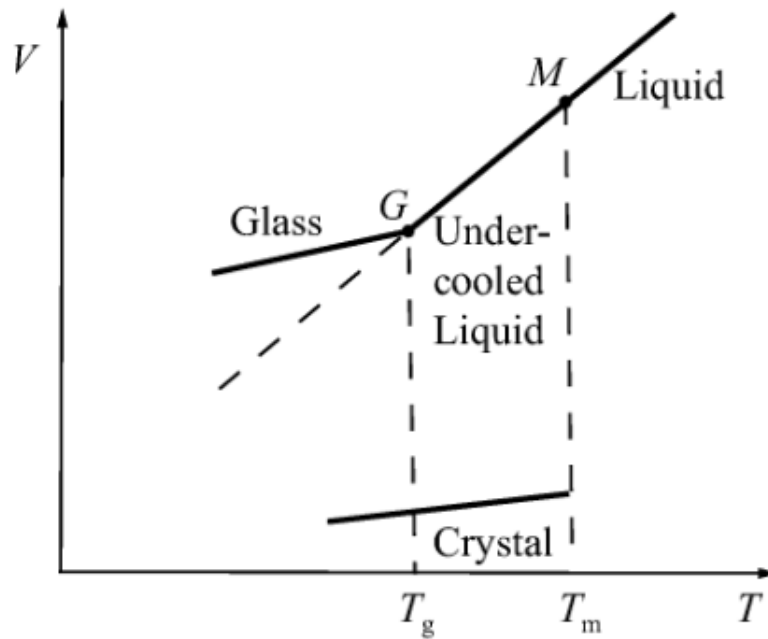


Figure 3: Transição vítrea esquemática. Extraído de DG.

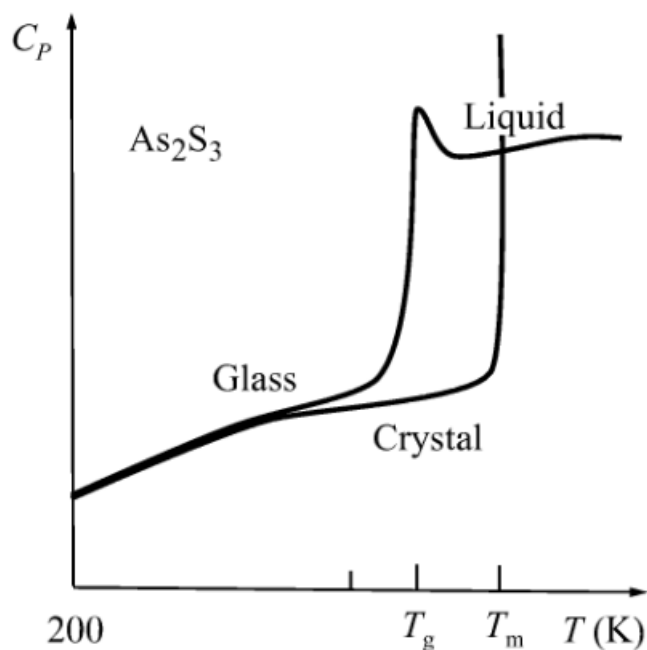


Figure 4: Calor específico em função da temperatura para o  $As_2S_3$  próximo da transição vítrea. Extraído de DG .

Não é possível precisar o tipo de transição é a vítrea. Ela aproxima-se da transição contínua de segunda ordem. A figura ilustra esse aspecto. No entanto, várias derivadas termodinâmicas não são contínuas na transição, como por exemplo,

$$\alpha_T = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P$$

$$\kappa_T = - \left( \frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T$$

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

A transição vítrea, como a transição gás-líquido, não apresenta quebra de simetria mas sim a quebra de ergodicidade. Uma representação esquemática está na figura , onde a energia potencial  $V(X)$  é apresentada para diferentes configurações  $X$ .  $V$  é uma superfície multidimensional com vales e colinas. O processo de resfriamento abrupto faz com que o sistema congele em uma das

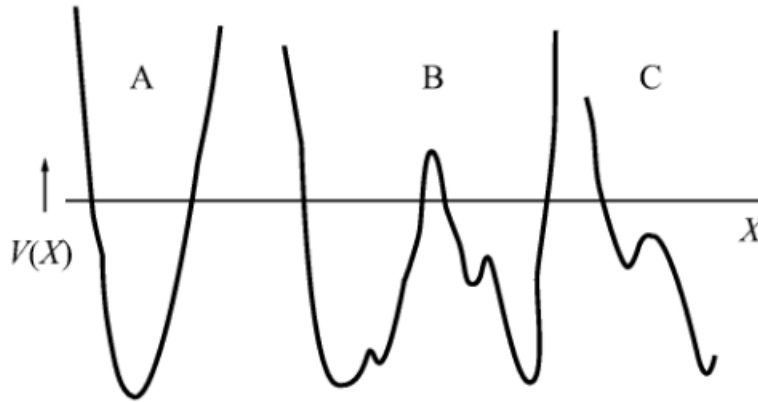


Figure 5: Configurações de energia para o estado vítreo.

configurações, podendo evoluir no espaço de fase restrito a  $A$  (ou  $B$  ou  $C$ , etc...) mas não consegue tunelar da configuração  $A$  para a  $B$ . Na medida que a temperatura diminui o sistema adquire uma viscosidade crescente (ou  $\tau$  aumenta).

O principal problema em aberto na transição vítrea está na da transição: se ela é uma transição de fase ou algum tipo de fenômeno puramente dinâmico.

## 2.3 Vidros de spin

O vidro de spin [é uma estrutura desordenada magneticamente, em uma rede cristalina que mantém sua estrutura preservada. Ela é uma fase clássica (do ponto de vista termodinâmico), com os spins congelados em uma estrutura vítrea. Ela aparece em ligas magnéticas diluídas, como o  $CuMn$  ou o  $AuFe$ , com o componente magnético variando entre 0,1 e 10%. Nesse caso, os átomos magnéticos encontram-se em sítios aleatórios. Os momentos magnéticos aparecem congelados aleatoriamente, como se vê na representação esquemática da figura 6 superior. A desordem pode também estar na dependência aleatória das ligações, como representado na figura 6 inferior. [É o caso das ligas  $Rb_2Cu_{1-x}Co_xF_4$ ,  $Fe_{1-x}Mn_xTiO_3$ ,  $URh_2Ge_2$ .

A origem desse efeito está na interação de troca entre os momentos no metal que tem uma dependência espacial oscilatória. A desordem pode estar na posição aleatória dos sítios (ou nas

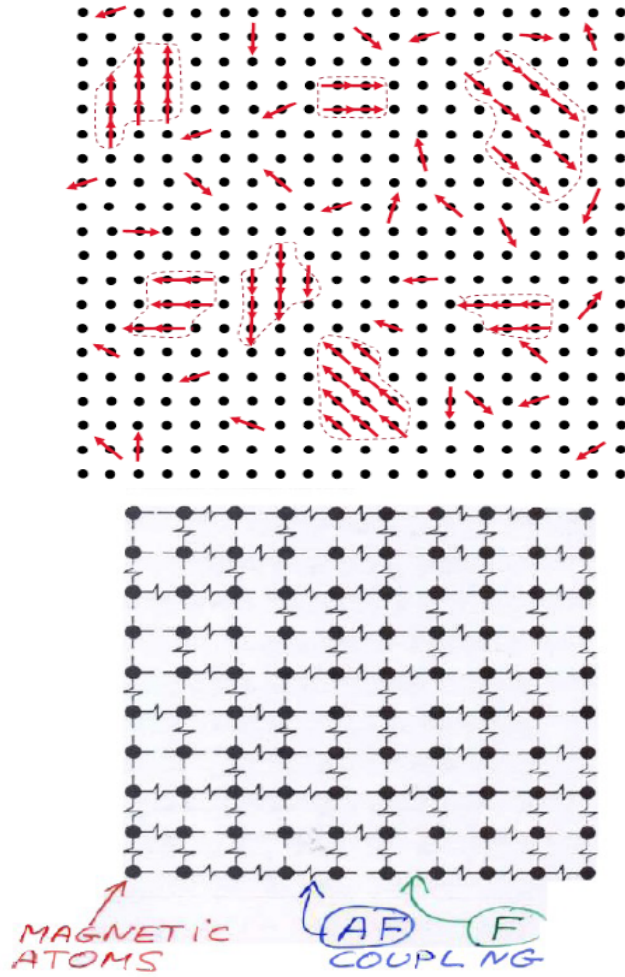


Figure 6: (Superior) Momentos magnéticos congelados em uma rede metálica não-magnética com sítios aleatórios e (inferior) rede com ligações aleatórias.

ligações aleatórias Ele tem uma desordem do tipo “quenched”,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\sigma; J)$$

O modelo mais conhecido é o de Edwards-Anderson (EA - ref. ),

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

onde  $J_{ij}$  são variáveis aleatórias gaussianas. A soma é sobre os primeiros vizinhos e o modelo

tem dimensão finita. A desordem é quenched, ou seja, os  $J$  são constantes na escala de tempo na qual  $\sigma$  flutua.

Os estados fundamentais do sistema podem ter três classes diferentes, de acordo com a temperatura e sua história:

- líquido de spin
- vidro de spin
- ordem de longo alcance

O primeiro e o último já discutimos amplamente por meio da teoria de Landau e está representado na fig. . Em processos de rápido congelamento (“quenching”), o sistema físico apresenta uma planície de energia “rugosa”, com vários vales e colinas, representado esquematicamente na fig. , e que dão origem a fase de vidro de spin, similar a discussão dos vidros estruturais. Para  $T \leq T_f$ , existe um número infinito de estados de equilíbrio diferentes, no qual o sistema pode resfriar (fig. ). Cada estado é separado dos outros por uma barreira de energia livre. Para  $T < T_f$ , os vales são separados por barreiras quase infinitas de energia livre, tornando impossível para o sistema, se resfriado rapidamente, uma vez “caíndo” em um dos vales, procurar uma região de menor energia livre, congelando em um estado meta-estável. Na prática, sua ergodicidade é quebrada, com o sistema formando vários compartimentos (congruentes) do espaço de fase.

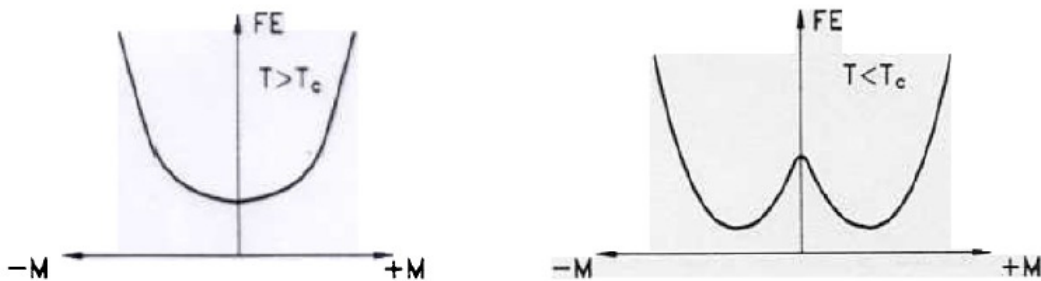


Figure 7: Energia livre em função da magnetização (parâmetro de ordem) para um ferromagnético acima e abaixo da temperatura de Curie  $T_c$ .

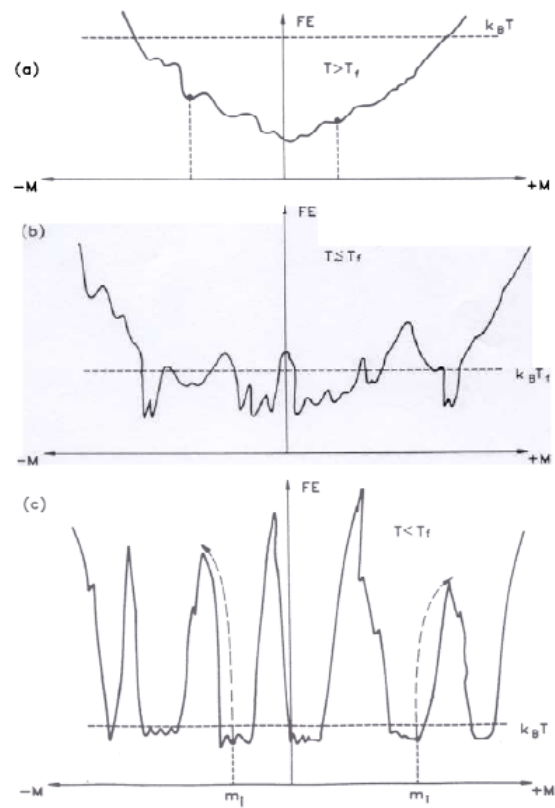


Figure 8: Esquema de uma planície de energia livre com múltiplos vales em função da temperatura do vidro de spin.

Os estados magnéticos possuem vários regimes, dependendo da concentração das impurezas magnéticas. A figura representa esquematicamente essa situação. Para concentrações muito baixas, a interação é desprezível e o que temos é uma impureza magnética em um gás de elétrons (matriz metálica), que é o regime Kondo. Aumentando as impurezas, temos um regime de interação magnética não homogênea, que é a fase de vidro de spin, a qual pode apresentar diferentes regimes. Finalmente, para concentrações maiores, mesmo não homogênea, a interação é direta e temos ordem de longo alcance e a liga pode ser ferromagnética ou antiferromagnética.

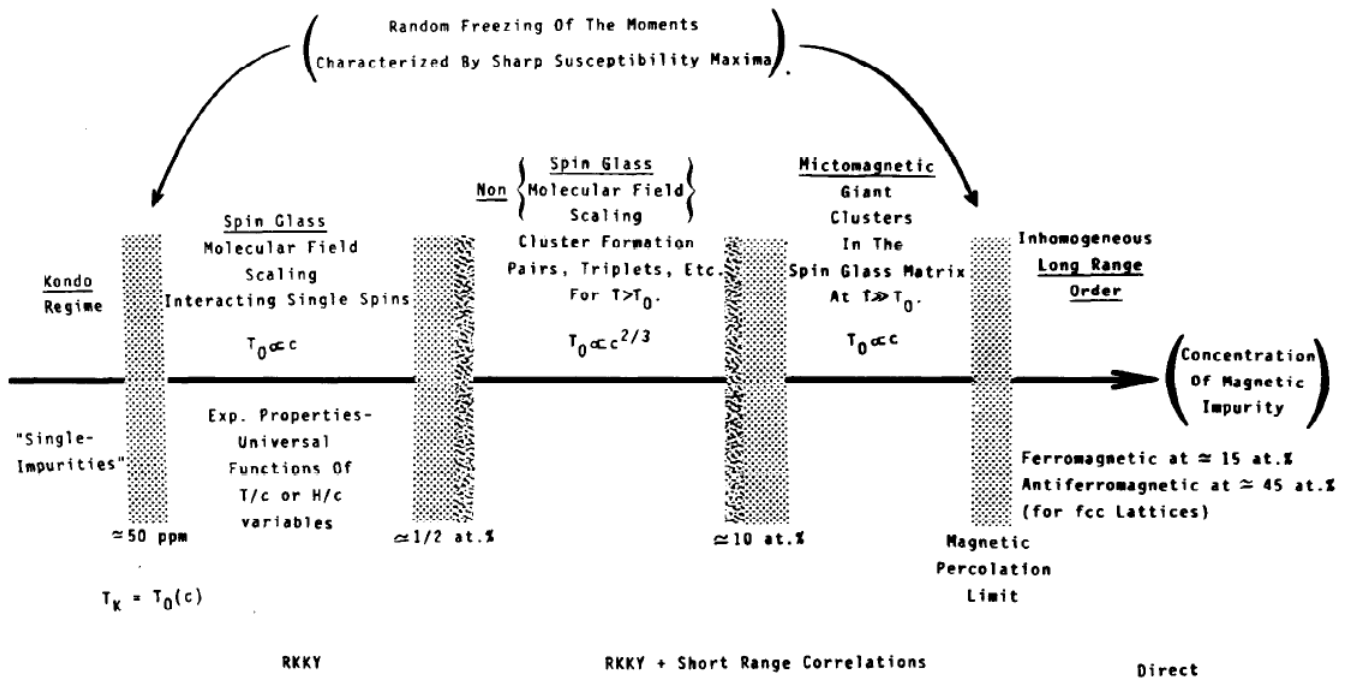


Figure 9: Regimes de magnetismo de ligas magnéticas para várias concentrações. Figura extraída de J.A. Mydosh, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 7, 237 (1978).

Os íons magnéticos são acoplados pela interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) e é intermediada por elétrons de condução. Ela tem a forma

$$J(R) = J_0 \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3}$$

onde  $k_F$  é o vetor de onda de Fermi e  $R = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$  é a distância entre dois íons magnéticos. A interação apresenta um caráter oscilatório com período  $\pi/k_F$ , podendo ser ferromagnética ou



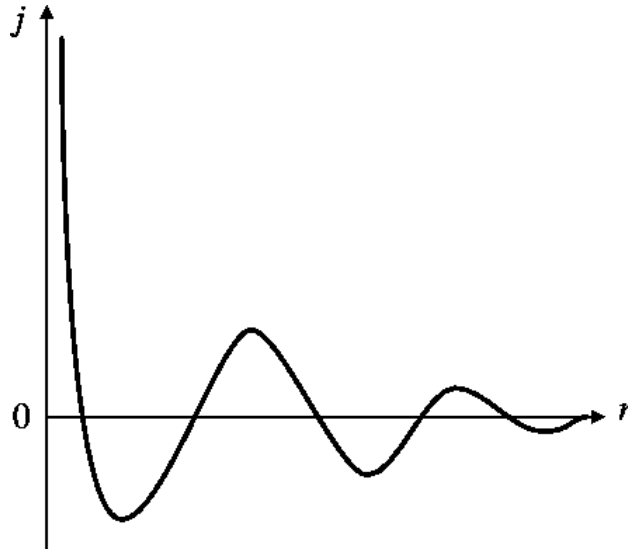


Figure 10: Interação RKKY esquematizada.

antiferromagnética, dependendo da distância entre os íons (ver fig. 10).

A competição entre as interações leva a *frustração*: as interações entre os íons são conflitantes e não é possível satisfazer todas as interações simultaneamente. Os pares de spins sofrem interações diferentes dependendo dos vários caminhos que ligam  $i$  a  $j$ , podendo ser direta ou indiretamente. Um exemplo para o modelo de Ising com quatro átomos em uma rede quadrada pode ser visto na figura , onde as interações são do tipo  $+J$  ou  $-J$ . Para a configuração (a) nós temos duas interações com  $+J$  e duas com  $-J$  e é possível satisfazer todas as interações (entre primeiros vizinhos). No caso (b), onde temos três interações do tipo  $+J$  e uma  $-J$  não é possível satisfazer todas as interações simultaneamente e o sistema é frustrado. Podemos definir uma *função de frustração*,  $\Phi$ ,

$$\Phi = \prod_{\langle ij \rangle} \text{sign}(J_{ij}) = \pm 1$$

sendo que o sinal positivo significa que o sistema não é frustrado e o sinal negativo ele é frustrado. É fácil verificar que em (a) temos  $\Phi = +1$  e em (b)  $\Phi = -1$ .

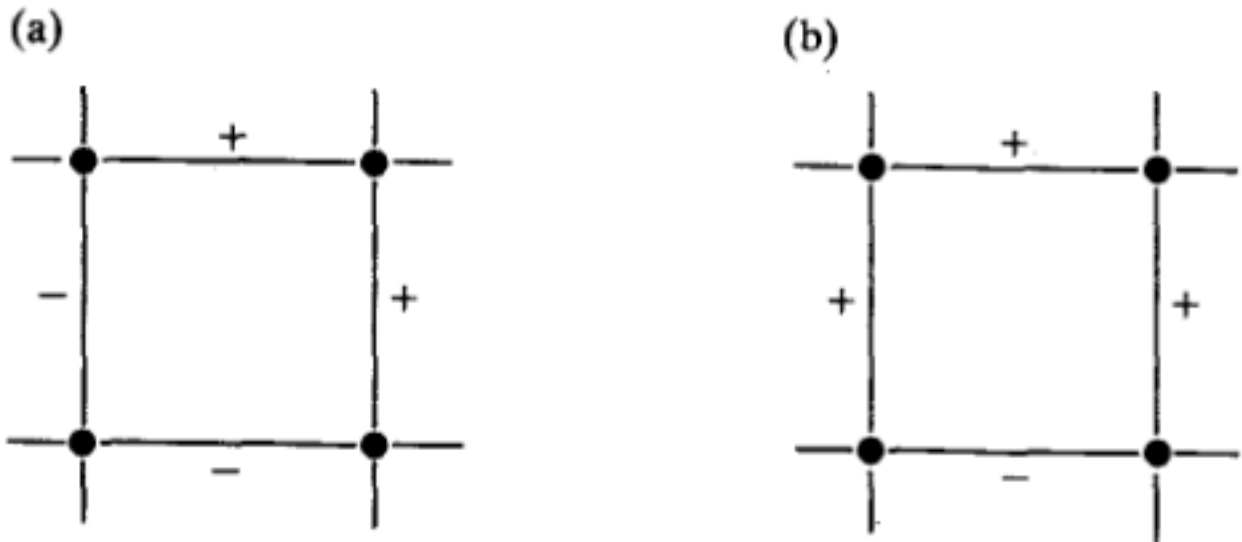


Figure 11: Frustração em uma rede quadrada: (a) não frustrada e (b) frustrada. Extraído da ref. 13.

A história dos vidros de spin começa em 1972 com o trabalho experimental de Cannella e Mydosh (ref. 2). Os primeiros modelos teóricos surgem em 1975, com Edwards e Anderson (ref. 3), Fischer (ref. 4) e Sherrington e Kirkpatrick (ref. 5). As dificuldades desses modelos é superada em 1979 com Parisi (refs. 6). Aqui vamos nos limitar a apresentar os resultados experimentais que iniciaram essa área e as principais idéias por trás dos modelos e suas soluções. Uma referência mais recente para os resultados experimentais é de Campbell e Petit (ref. 7) e para teoria Kawamura (ref. 8).

### Resultados Experimentais

Os primeiros resultados experimentais obtidos por Cannella e Mydosh em medidas térmicas e de susceptibilidade em ligas de  $AuFe$ . A figura mostra os resultados para a susceptibilidade em função da temperatura para baixas concentrações de  $Fe$ . As medidas são realizadas em AC (50-155 Hz) e com um campo de 5 Gauss. Podemos observar que o pico, característico da transição de fase, aumenta e desloca-se para temperaturas maiores na medida que a concentração de  $Fe$  aumenta. A figura mostra os resultados obtidos para diferentes campos magnéticos (100 e 200

Gauss), mostrando a dependência da fase de vidro de spin com as condições nas quais o sistema é resfriado. Nagata et al. (ref. ) observaram também a dependência com o campo magnético para ligas de  $CuMn$  (fig. ).

Esses resultados mostram que a história da formação do material altera suas propriedades ou, em outras palavras, sua fase. A interpretação é que a presença do campo magnético modifica a planície de energias, alterando os metaestados nos quais o sistema pode cair após o processo de quenching, resultando em fases diferentes.

Os resultados de Canella e Mydosh indicaram que para concentrações acima de 12% a liga de  $AuFe$  apresenta um comportamento de ordem de longo alcance enquanto que para concentrações inferiores apresenta uma ordem tipo de vidro de spin. A figura resume os dados experimentais conhecidos na época.

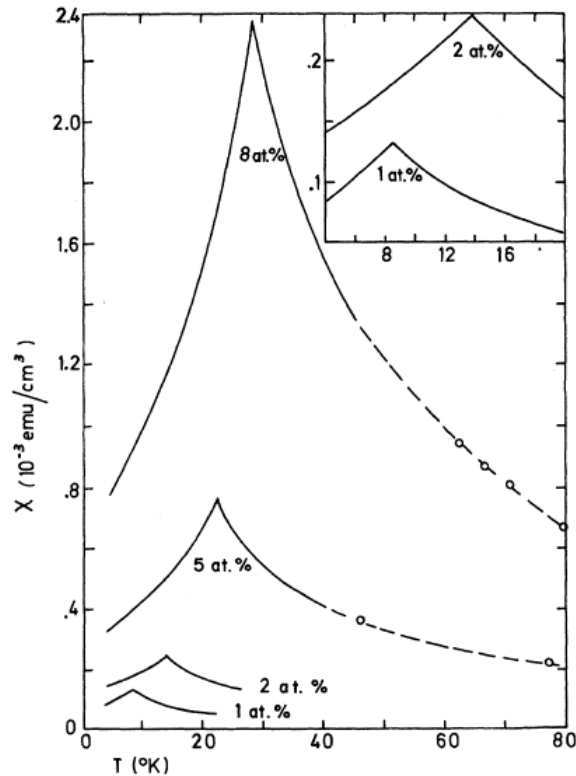


Figure 12: Susceptibilidade em campo baixo (5 Gauss) de ligas de  $AuFe$ . Extraído da ref. 2.

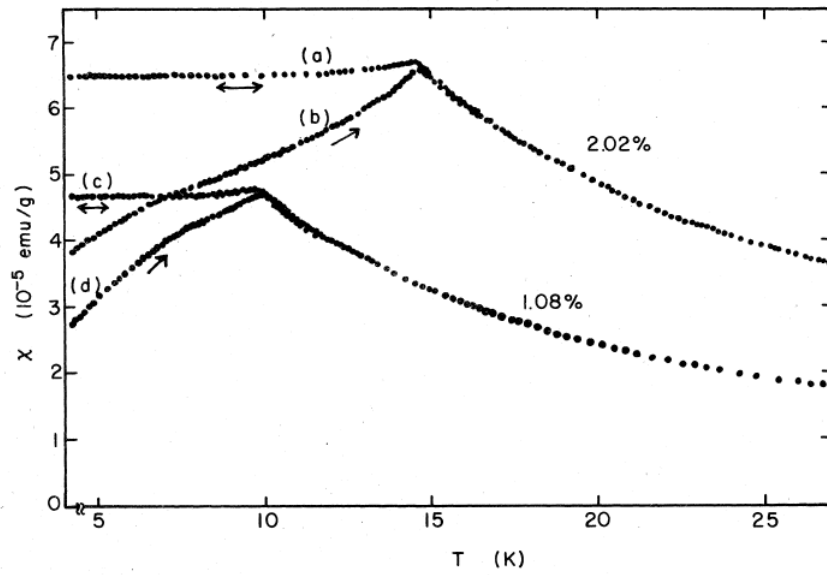


Figure 14: Susceptibilidade de ligas de  $\text{CuMn}$  para diferentes concentrações (a) (c) na presença de campo magnético (5,9 Gauss) e (b) e (d) na ausência de campo magnético (< 0,05 Gauss) no processo de resfriamento. Extraído da ref. 9.

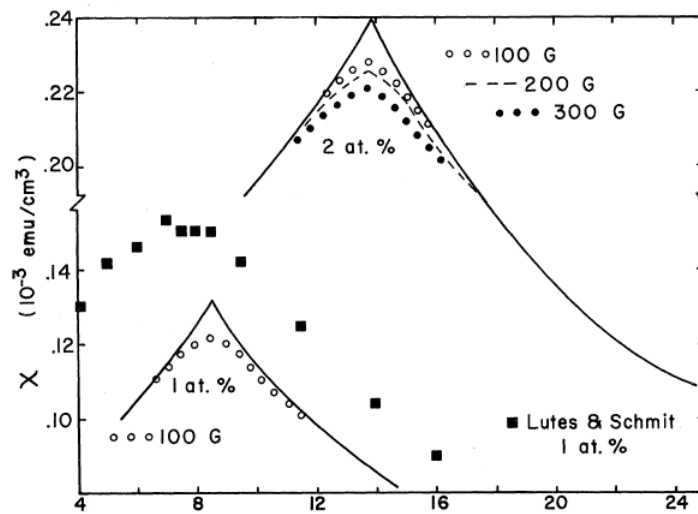


Figure 13: Susceptibilidade para diferentes valores de campo magnético para ligas de  $\text{AuFe}$ . Extraído da ref. 2.

## Teoria

O model de Edwards-Anderson propõe um hamiltoniano do tipo

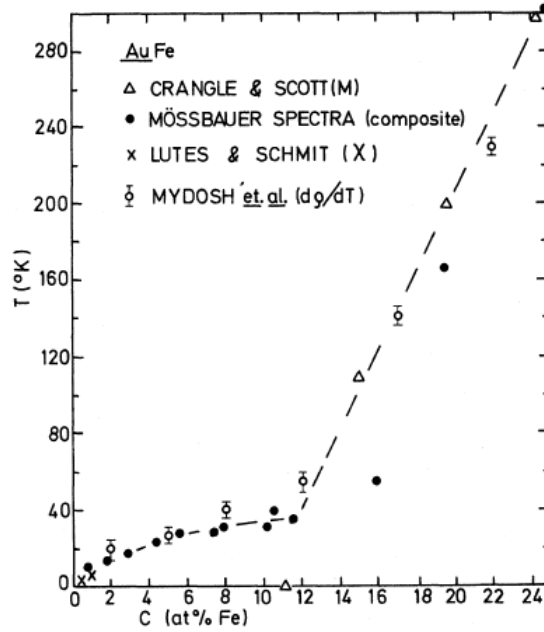


Figure 15: Dependência da temperatura crítica em função da concentração de  $Fe$  em ligas de  $AuFe$ . Extraído da ref. 2.

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} s_i s_j$$

onde os acoplamentos tem valores distribuídos aleatoriamente por uma gaussiana centrada em  $J_0$ ,

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left(-\frac{(J_{ij} - J_0)^2}{2\Delta^2}\right)$$

onde  $\Delta$  é a variância.

Para baixas temperaturas, os spins devem congelar em uma certa distribuição, irregular no espaço, que minimiza sua energia livre. A configuração típica do vidro de spin é similar aquela que obtemos a altas temperaturas se fizéssemos uma foto em um certo instante de tempo  $t$ . A diferença fundamental é que para tempos diferentes, essa foto mostraria configurações completamente diferentes, não correlacionadas, enquanto que no vidro de spin as fotos apresentariam

configurações fortemente correlacionadas, independente do tempo no qual elas foram tiradas. Precisamos encontrar um parâmetro de ordem que caracteriza essa situação. O vidro de spin deve ter uma magnetização local não nula,  $m_i = \langle s_i \rangle$ . No entanto, se tomarmos a média da magnetização sobre diferentes sítios, a magnetização será nula uma vez que não há regularidade na configuração. Edwards-Anderson sugerem então o parâmetro de ordem na forma

$$q = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \langle \vec{s}_i(0) \vec{s}_i(t) \rangle_T \rangle_C$$

onde  $T$  e  $C$  referem-se a médias térmicas e configuracionais, respectivamente. Para  $T > T_f$ ,  $q = 0$ , que é o estado paramagnético. Para  $T < T_f$ ,  $q \neq 0$ , e temos o estado de vidro de spin. Podemos classificar as fases da seguinte forma:

- fase paramagnética:  $\langle \langle s_i \rangle_T \rangle_C = 0$ ,  $q = 0$ .
- fase ferromagnética (p.ex.):  $\langle \langle s_i \rangle_T \rangle_C \neq 0$ ,  $q \neq 0$ .
- fase de vidro de spin:  $\langle \langle s_i \rangle_T \rangle_C = 0$ ,  $q \neq 0$ .

Utilizando a distribuição gaussiana para as interações, Edwards e Anderson mostraram que a média sobre o tempo pode ser substituída por uma média sobre ensemble e podemos escrever

$$q = \langle \langle \vec{s}_i \rangle_T^2 \rangle_C = \bar{m}_i^2$$

onde a primeira média agora é uma média sobre ensemble e a segunda uma média sobre configurações. Esse é o *parâmetro de ordem de Edwards-Anderson*.

Sherrington e Kirpatrick (SK) desenvolveram uma teoria de campo médio para esse hamiltoniano. Para isso, eles não restringiram  $J_{ij}$  aos primeiros vizinhos mas consideraram todos os pares possíveis, ou seja, as interações tornaram-se de longo alcance, com os  $J_{ij}$  obedecendo uma distribuição gaussiana. Vamos considerar uma solução heurística do problema. Seguindo passos similares a teoria de campo médio de Curie-Weiss, escrevemos

$$m_i = \langle s_i \rangle_T = \tanh(\beta h_i)$$

onde

$$h_i = \sum_j J_{ij} m_j + h_i^{ext}$$

Vamos aplicar o teorema do limite central ao primeiro termo, considerando que a variável é gaussiana e tem uma variância

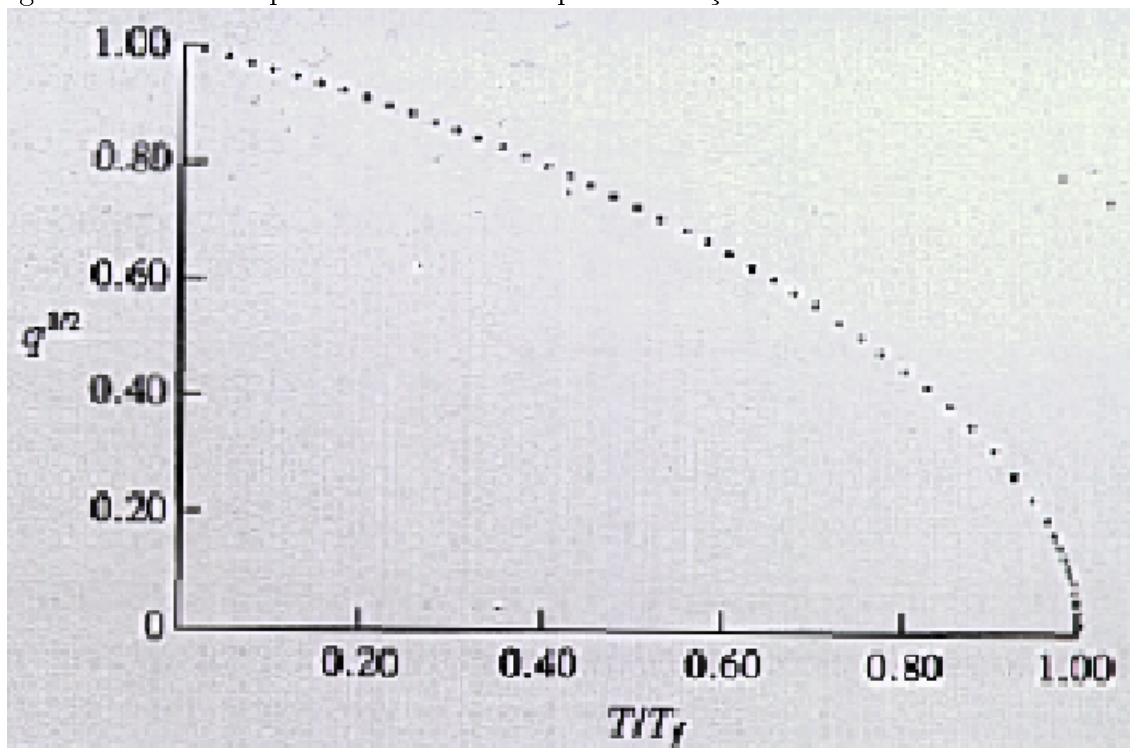
$$h^2 = \sum_j \sum_k \langle J_{ij} J_{ik} m_i m_k \rangle = \sum_j \sum_k \langle J_{ij}^2 \rangle \langle m_j^2 \rangle = J^2 q$$

Podemos agora calcular o parâmetro de ordem (na ausência de campo externo),

$$\begin{aligned} q &= \int \frac{dh}{\sqrt{2\pi J^2 q}} e^{-h^2/2J^2 q} \tanh^2(\beta h) \\ &= \int \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} \tanh^2(\beta J \sqrt{q} x) \end{aligned}$$

Essa equação auto-consistente no parâmetro de ordem é a equação de SK. A figura mostra o valor do parâmetro de ordem obtido dessa equação em função da temperatura crítica.

Figure 16: Valor do parâmetro de ordem para a solução heurística do modelo de SK.



Essa solução produz um resultado que está de acordo com o que esperamos. Expandindo o lado direito, vemos que acima de uma temperatura crítica  $T_g = J$  temos  $q = 0$ . Abaixo de  $T_g$ , temos  $q \propto (T_g - T)$ . Para  $T \rightarrow 0$ , temos  $q \rightarrow 1$ , e a magnetização aproxima-se de um resultado semelhante ao que temos no ferromagnetismo. Essa solução, no entanto, tem problemas quando olhamos para as flutuações. Elas apresentam instabilidades denominadas Almeida-Thouless (ref. 10). Voltaremos a elas mais tarde. Antes, vamos examinar o cálculo das grandezas termodinâmicas.

Para calcular as grandezas termodinâmicas, temos que calcular a função de partição. Por exemplo, a energia livre média do sistema desordenado magneticamente é

$$\langle F \rangle_c = -k_B T \langle \ln Z \rangle_c$$

onde a função de partição é

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}}$$



As grandezas termodinâmicas são encontradas a partir do valor da energia livre média, ou seja, derivadas de médias de logaritmos. Ou seja, temos que calcular grandezas do tipo

$$\langle \ln Z[J] \rangle = \int dP[J] \ln Z[J]$$

Consideremos o valor de  $Z$  como sendo

$$Z[J] = \text{Tr}_S \exp[-\beta(\sum_{ij} J_{ij} s_i s_j + \sum_i h_i^{ext} s_i)]$$

Dentro de cada traço,  $J_{ij}$  aparece linearmente no expoente. Se quiséssemos calcular a média de  $Z[J]$  não teríamos problemas, em particular para uma distribuição gaussiana (bastaria completar o quadrado no expoente). No entanto, queremos calcular a média do logaritmo.

Para resolvermos esse problema, utilizamos a *teoria de replica*. Introduzimos a identidade

$$\ln x = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{x^n - 1}{n}$$

ou seja,

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

onde

$$Z^n = \text{Tr}_{s^1 s^2 \dots s^n} \exp\left(-\sum_{\alpha=1}^n \beta \mathcal{H}^\alpha\right)$$

Nesse caso, fazer a média sobre  $Z^n$  é quase tão fácil quanto fazer a média sobre  $Z$ . Para isso, vamos examinar o caso de um spin e uma distribuição aleatória gaussiana com variância  $\Delta^2$ . Temos

$$Z^n[h] = \text{Tr}_{s^1 \dots s^n} \exp[-\beta h \sum_{\alpha=1}^n s^\alpha]$$

Nós *replicamos* o sistema  $n$  vezes e  $\alpha$  é o índice da réplica. A média é

$$\begin{aligned}\langle Z^n \rangle &= \text{Tr}_n \int \frac{dh}{\sqrt{2\pi\Delta}} \exp\left[-\frac{1}{2}h^2/\Delta - \beta h \sum_{\alpha=1}^n s^\alpha\right] \\ &= \text{Tr}_n \exp\left[\beta^2 \Delta \sum_{\alpha\beta} s^\alpha s^\beta\right]\end{aligned}$$

onde abreviamos  $n \equiv s^1 \dots s^n$ .

O resultado é que a desordem foi integrada e ficamos com uma interação efetiva, não-aleatória, entre réplicas.

Aplicando para o modelo SK,

$$Z^n[J] = \text{Tr}_n \exp\left[-\beta \sum_{\alpha=1}^n \sum_{ij} J_{ij} s_i^\alpha s_j^\alpha + \beta \sum_{i\alpha} h_i^{ext} s_i^\alpha\right]$$

Calculando a média, temos,

$$\begin{aligned}\langle Z^n \rangle &= \text{Tr}_n \exp\left[\sum_{ij} \left(\beta \tilde{J}_0 \sum_{\alpha=1}^n s_i^\alpha s_j^\alpha + \beta^2 \tilde{J}^2 \sum_{\alpha,\beta=1}^n s_i^\alpha s_i^\beta s_j^\alpha s_j^\beta\right)\right] \\ &= \text{Tr}_n \exp[-\beta \mathcal{H}_{eff}(\vec{S})]\end{aligned}$$

De onde podemos calcular a energia livre média,

$$\langle F \rangle_c = -k_B \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} \left\{ \exp[-\beta \mathcal{H}_{eff}(\vec{S})] - 1 \right\}$$

O resultado é a substituição do hamiltoniano com desordem por um hamiltoniano efetivo periódico dependente da temperatura,  $\mathcal{H}_{eff}(\vec{S})$ .

Para calcular a média, retomamos uma aproximação do tipo campo-médio para a réplica,

$$\sum_{ij} s_i^\alpha s_j^\alpha \rightarrow \sum_{ij} (2s_i^\alpha m_j^\alpha - m_i^\alpha m_j^\alpha)$$

e

$$\sum_{ij} s_i^\alpha s_i^\beta s_j^\alpha s_j^\beta \rightarrow \sum_{ij} (2s_i^\alpha s_i^\beta q_j^{\alpha\beta} - q_i^{\alpha\beta} q_j^{\alpha\beta})$$

onde

$$q_i^{\alpha\beta} = \langle s_i^\alpha s_i^\beta \rangle_T, \quad \alpha \neq \beta$$

onde a média  $\langle \dots \rangle_T$  é feita sobre o hamiltoniano efetivo.

Para avançar é necessário utilizar o *ansatz de simetria da réplica*, ou seja,

$$\begin{aligned} m^\alpha &\rightarrow m \\ q^{\alpha\beta} &\rightarrow q, \quad \alpha \neq \beta \end{aligned}$$

Após algumas operações (para detalhes ver a ref. ), e fazendo  $n \rightarrow 0$ , temos como resultado

$$\begin{aligned} \langle F \rangle_c &= N \left[ \frac{J_0 m^2}{2} - \frac{\beta J^2}{4} (1 - q)^2 - k_B T \int \frac{dh}{\sqrt{2\pi J^2 q}} e^{-h^2/2J^2 q} \ln(2 \cosh(\beta h)) \right] \\ m &= \int \frac{dh}{\sqrt{2\pi J^2 q}} e^{-h^2/2J^2 q} \tanh(\beta h) \\ q &= \int \frac{dh}{\sqrt{2\pi J^2 q}} e^{-h^2/2J^2 q} \tanh^2(\beta h) \end{aligned}$$

que é similar ao resultado obtido para um spin em um campo médio aleatório com variância  $\Delta = J^2 q$ .

A figura mostra os valores de  $m$  e  $q$  em função da temperatura para diferentes valores de  $J_0$  e  $J$ . Observamos um comportamento similar ao obtido no ferromagnetismo na teoria de campo médio. A energia livre está apresentada na figura , onde observamos a formação das fases de líquido de spin ou paramagnética (PM), ferromagnética (FM) e de vidro de spin (SG). Resultados

experimentais estão mostrados na figura , extraídos da ref. 12, para o  $Eu_xSr_{1-x}S$ , que mostram a concordância qualitativa.

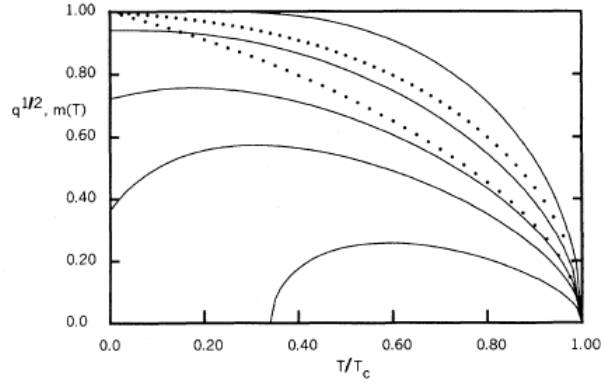


Figure 17:  $m(T)$  (linhas sólidas) para valores de  $J_0/J = \infty, 2.0, 1.5, 1.3, 1.1$  e  $q^{1/2}(T)$  (linhas tracejadas) para valores de  $J_0/J = 2.0$  (linha superior) e  $0.0$  (linha inferior). Extraído da ref. 5.

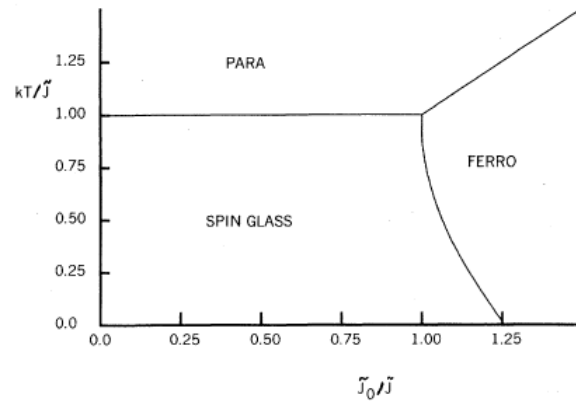


Figure 18: Diagrama de fase para o vidro de spin. Extraído da ref. 5.

A susceptibilidade AC pode ser calculada a campo nulo em termos da correlação de flutuação,

$$\chi(T) = \frac{1}{k_B T} \sum_{ij} [\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle]$$

No modelo de SK, temos

$$\chi(T) = \frac{\chi_0(T)}{1 - J_0 \chi_0(T)}$$

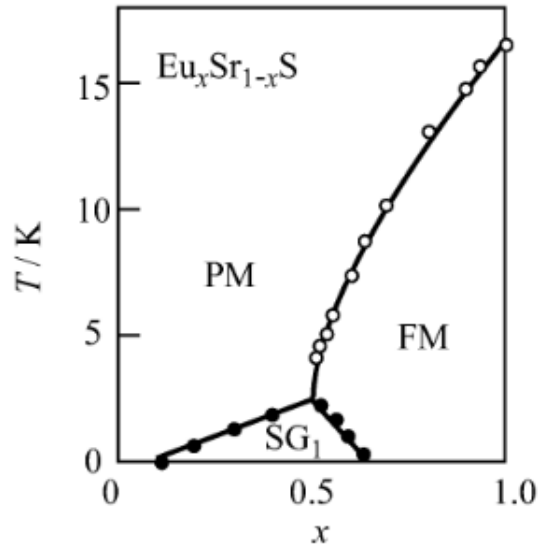


Figure 19: Resultado experimental para o  $Eu_xSr_{1-x}S$ . Extraído da ref. 12.

onde,

$$\chi_0(T) = \frac{1 - q(T)}{k_B T}$$

A figura mostra a suscetibilidade para  $J_0/\Delta = 0$  e  $0,5$  com e sem um campo magnético externo  $H = 0, 1\Delta$ . Os resultados mostram a transição bem definida a campo nulo e o arredondamento e o deslocamento para baixo na presença do campo DC. Esses resultados concordam com dados experimentais.

A teoria de SK parece resolver o problema. No entanto, Almeida e Thouless (ref. 10) mostraram que ela é instável, dando resultados incorretos, para baixas temperaturas tanto acima como abaixo da temperatura crítica. A figura mostra a região de estabilidade e instabilidade das soluções do modelo de SK. A origem das instabilidades está no ansatz de simetria das réplicas, o qual trata todas as réplicas como indistinguíveis. O modelo de SK, no entanto, dá bons resultados na região de estabilidade para a susceptibilidade. Ele falha, no entanto, para outras medidas.

O problema foi resolvido em 1979 por Parisi (ref. 6), introduzindo uma quebra de simetria da réplica, que foi incorporado na teoria. Nesse modelo, o parâmetro de ordem é contínuo ( $q(x)$ ), ou

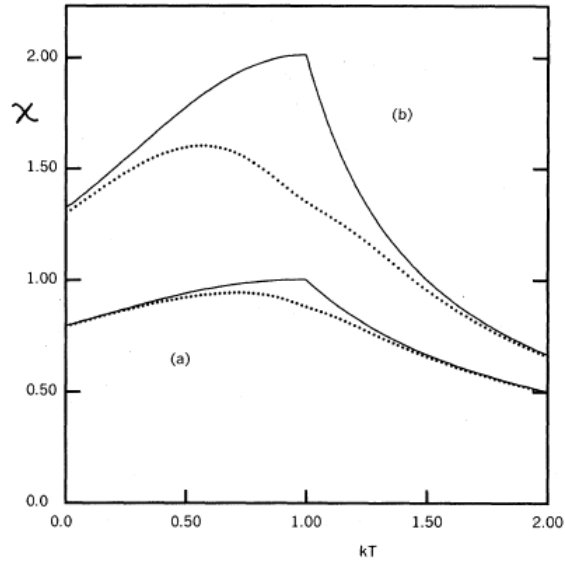


Figure 20: Susceptibilidade em função da temperatura no modelo SK .  $H = 0$  (curvas sólidas) e  $H = 0,1J_0$  (curvas tracejadas),  $J_0/\Delta = 0$  (curvas inferiores) e  $J_0/\Delta = 0,5$  (curvas superiores). Extraído da ref. 5.

seja, vários estados de equilíbrio estão relacionados a distribuição de probabilidade da magnetização em diferentes estados. Ele prevê uma fase de vidro de spin também na presença de campo magnético. Não temos condições de entrar nesse nível de detalhe aqui, mas a ref. 11 discutem os detalhes desses modelos (e outros).

Outros modelos tem sido discutidos para tratar o problem de vidros de spin. Em 1988 Fisher e Huse (ref. 4) introduziram o modelo de gotas. Essencialmente, clusters de spins coerentemente flipados. O campo magnético destói a fase de vidro de spin, restando apenas efeitos dinâmicos. O modelo de campo médio do spin- $p$  esférico (PSM - “ $p$ -spin spherical model”) procura tratar as aproximações estáticas e dinâmicas da física desses sistemas de forma unificada. Para detalhes, ver a ref. 14.

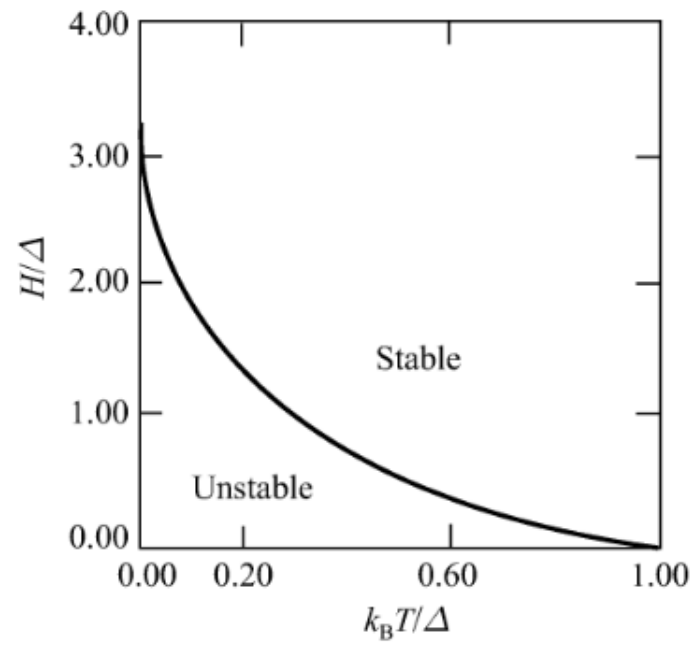


Figure 21: Diagrama  $H - T$  ilustrando as regiões de estabilidade e instabilidade do modelo de SK. Extraído da ref. 10.

## References

- [1] Feng Duan e Jin Guojun, **Introducton do Condensed Matter Physics**, vol. 1, World Scientific, 2005.
- [2] V. Cannella e J.A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **6**, 4220 (1972).
- [3] S.F. Edwards e P.W. anderson, *J. Phys. F* **5**, 965 (1975).
- [4] K.H. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1438 (1975).
- [5] D. Sherrington e S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792 (1979).
- [6] G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1754 (1979) e *ibid* **50**, 1946 (1983).
- [7] I.A. Campbell e D.C.M.C. Petit, *J. Phys. Soc. Jpn.* **798**, 011006 (2010).
- [8] H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 011007 (2010).
- [9] S. Nagata, P.H. Keeson e H.R. Harrison, *Phys. Rev. B* **19**, 1633 (1979).
- [10] J.R. Almeida e D.J. Thouless, *J. Phys. A: Math. Gen.* **11**, 983 (1978).
- [11] K.H. Fischer e J.A. Hertz, **Spin glasses**, Cambridge University Press, 1991, e J. Hertz, *Spin glass physics*, Nordita Seminar (1998).
- [12] H. Maletta e P. Convert, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 108 (1979).
- [13] D. Fisher e D. Huse, *Phys. Rev. B* **38**, 386 (1988).
- [14] T. Castellani e A. Cavagna, *J. Stat. Mech.* P05012 (2005) ou (<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0505032>).