JOSÉ R. NOVAES CHIAPPIN

SBI-IFUSP
305M810T0436

TRANSIÇÃO DE FASE NO MODELO DE ISING COM CAMPO TRANSVERSO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
436
INSTITUTO DE FÍSICA

SÃO PAULO
1979

A meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao Silvio Salinas pela orientação, respeito profissional e apoio.

Ao Departamento de Filosofia que com seu apoio tornou possível a apresentação desta tese.

Ao Porchat pelo estímulo e confiança.

Ao Perez e ao Ivan Ventura que, como professores, despertaram meu interêsse pela física.

Ao Plascak pelo trabalho de computação.

Aos meus colegas pelas conversas e discussões compartilhadas.

Aos meus sobrinhos Fábio e Daniela pelas alegrias e travessuras.

A Yvone pela datilografia.

Estudei com ardor tanta Filosofia,
Direito e Medicina,
E infelizmente até muita Teologia,
A tudo investiguei com esforço e disciplina,
E assim me encontro eu, qual pobre tolo, agora,
Tão sábio e tão instruído quanto fora outrora!
Primeiro fui Assistente e em seguida Doutor,
Dez anos a ensinar, autêntico impostor
A subir e a descer por todos os lados
Estudantes à volta em mim sempre grudados
E chego ao fim de tudo ignorante em tudo!
Coração a ferver! Para que tanto estudo!
Não tenho mais saber que os tolos e doutores,
Nem sei mais do que os Mestres, padres e escritores.
...

GOETHE (FAUSTO)

RESUMO

Utilizamos um formalismo variacional, juntamente com técnicas diagramáticas, para estudar o comportamento termodinâmico do modelo de Ising com campo transverso na presença de interações de longo alcance. Obtivemos uma expressão para a suscetibilidade acima da temperatura crítica T_c. Também obtivemos uma forma analítica para a temperatura crítica, que nos permite traçar gráficos de kT_c/J em função de Γ/J - onde J é a constante de troca das interações de curto alcance e Γ é o campo transverso - para valores fixos do número de coordenação da rede e da razão η entre as interações de longo e de curto alcance. Os nossos resultados aproximados para a suscetibilidade foram comparados com a expansão exata em série de altas temperaturas.

ABSTRACT

We use a variational formalism, together with diagrammatic technique, to study the thermodynamic behaviour of the Ising model in a transverse field with the addition of long range interactions. We obtain an expression for the susceptibility above the transition temperature. Also, we obtain an analytic expression for the critical temperature, which allows the construction of kT_c/J versus Γ/J curves (where J is the exchange parameter of the short range interactions and Γ is the transverse field) for fixed values of the coordination number of the lattice and of the ratio η between long and short range interactions. Our approximate results for the susceptibility are compared with the exact expansion in a high temperature series.

ÍNDICE

Pág.

AVANT-PROPOS 1

CAPÍTULO I. ASPECTOS GERAIS DO FENÔMENO CRÍTICO ... 4

Introdução 4

Seção 1. Tarefa da Mecânica Estatística 4

Seção 2. Pontos e Expoentes Críticos 7

Seção 3. Teorias Clássicas da Transição de Fase: Teoria de Weiss. Teoria de Van Der Waals e Teoria de Landau 12

Seção 4. Modelo de Ising 25

Seção 5. Ferroeletricidade - Mecanismo de Ordem-Desordem 28

CAPÍTULO II. 31

Introdução..... 31

Parte A: Teoria Fenomenológica e de Modelos... 31

Parte B: Aspectos Gerais dos Modelos a Serem Discutidos 32

Seção 1. Teoria de Devonshire (1954) 35

Seção 2. Teoria de Slater (1941) 41

Seção 3. Teoria de Pirenne (1949) 47

Seção 4. Teoria de Blinc (1959) 50

Seção 5. O Modelo Microscópico dos Ferroelétricos de De Gennes (1963) 55

Seção 6. Um Modelo Teórico para o $PbHPO_4$..... 57

CAPÍTULO III

Seção 1. Aplicação da Metodologia Variacional: Caso do modelo I, para $\eta=0$, na aproximação de campo médio 65

Pág.

Seção 2. Modelo Esférico Médio Anisotrópico 72
Seção 3. Análogo Esférico do Modelo de Ising com Campo Transverso 82

CAPÍTULO IV 86

Seção 1. Descrição do Procedimento de Expansão 87
Seção 2. A Expansão em Série da Suscetibilidade. A Determinação dos Coeficientes da Expansão 90
Seção 3. Espaço dos Estados 96
Seção 4. As Técnicas Diagramáticas 98
Seção 5. Os coeficientes da expansão da susceptibilidade 129
Seção 6. A expansão para o calor específico..... 135
Seção 7. As Expressões da Energia Livre e da Suscetibilidade 143

CAPÍTULO V. ANÁLISE DO MODELO I 146

Seção 1. Caso em que $\eta=0$, $E=0$ e que $T>T_c$ 151
Seção 2. Modelo I 156
Seção 3. Análise da Expressão da Suscetibilidade do Modelo I e Seu Domínio de Validade... 167

CONCLUSÕES 170

APÊNDICE A 172
APÊNDICE B..... 173
APÊNDICE C 175
APÊNDICE D 179

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 182

AVANT-PROPOS

Algumas considerações devem ser feitas quanto ao propósito e à exposição desta dissertação.

Com respeito ao propósito, podemos dizer que é duplo.

O primeiro é o de resolver um problema que, para muitos, não é senão a única e verdadeira atividade científica.

Como em toda solução de problemas, devemos fazer uso de uma metodologia ou se quiser de um conjunto de regras ou procedimentos que governam a busca desta solução.

Tanto o problema, quanto a metodologia utilizada, encontram-se definidos no domínio da Mecânica Estatística em equilíbrio.

Do ponto de vista matemático, o problema consiste em calcular a função de partição, e deste modo as funções termodinâmicas, associadas com o chamado modelo de Ising na presença de um campo transverso

Através da polarização e da suscetibilidade a campo nulo estudaremos os pontos não analíticos do modelo, isto é, a transição de fase apresentada por ele.

Do ponto de vista físico, o modelo matemático representa os traços essenciais da estrutura do cristal $PbHPO_4$ e seus isomorfos e deste modo proporciona

um estudo das propriedades de transição de fase destes cristais.

A metodologia da qual faremos uso para resolvê-lo é a do formalismo variacional baseado na chamada desigualdade de Bogoliubov, juntamente com certas técnicas de expansão exata em série.

O segundo propósito, apenas esboçado, é o de estabelecer o contexto do problema e sua origem, procurando, nesta tarefa, descrever e distinguir os diferentes procedimentos de abordagens, frisando os pressupostos de cada um, reclamados para a solução do problema.

No que diz respeito à exposição, ela é conduzida segundo o aperfeiçoamento dos modelos e técnicas utilizadas na abordagem do problema.

O esquema de apresentação da nossa dissertação é o seguinte.

No capítulo I fazemos uma descrição rápida dos aspectos gerais da teoria dos fenômenos críticos em equilíbrio.

No capítulo II expomos o problema através da descrição das diversas teorias construídas para discutí-lo.

No capítulo III descrevemos e fazemos uso tanto do procedimento variacional, quanto do modelo esférico para estudar o nosso modelo.

O capítulo IV é dedicado ao estudo e à análise da técnica de expansão em séries a altas temperaturas.

Finalmente, no capítulo V, a metodologia variacional e a técnica de expansão em séries, são aplicadas ao nosso modelo, proporcionando uma solução analítica aproximada e possibilitando o estudo do comportamento crítico do cristal ferroelétrico $PbHPO_4$.

C A P Í T U L O I

ASPECTOS GERAIS DO FENÔMENO CRÍTICO

INTRODUÇÃO

O propósito deste capítulo é o de apresentar a linguagem, algumas relações e as primeiras teorias dos fenômenos críticos, juntamente com os elementos mais estreitamente ligados ao problema em estudo, como é o caso da transição de fase, do tipo ordem desordem, no domínio da ferroeletricidade em materiais contendo ligações de hidrogênio.

SEÇÃO 1. TAREFA DA MECÂNICA ESTATÍSTICA

A tarefa da Mecânica Estatística consiste em derivar as propriedades macroscópicas da matéria a partir das leis que governam o comportamento das partículas individuais [1], sendo que essas propriedades são expressas pelas grandezas termodinâmicas como o calor específico, energia, suscetibilidade, compressibilidade, etc.

Dado um sistema de N partículas de massa M confinado num domínio Ω de volume $V(\Omega)$, todas as grandezas termodinâmicas podem ser obtidas desde que se conheça a função termodinâmica entropia $S(U,V,N)$ ou a função energia interna $U(S,V,N)$, do sistema.

Contudo, trabalhamos frequentemente na representação dos potenciais termodinâmicos de Helmholtz

ou de Gibbs em lugar da energia ou entropia, uma vez que por meio deles se torna mais cômodo estabelecer conexões com as funções que descrevem o comportamento microscópico da matéria. Essas representações são vinculadas por certas transformações conhecidas como transformações de Legendre.

A descrição do comportamento microscópico da matéria é dado pela função de partição canônica, relação fundamental da Mecânica Estatística, que se define, no caso clássico, do seguinte modo:

$$Z(T,V(\Omega),N) = \frac{1}{N!}\int_{\Omega} dr_1 --- \int dr_N \int dp_1 -- \int dp_N \, e^{-\beta H} \qquad (I.1.1)$$

onde H é o hamiltoniano do sistema $\beta = \frac{1}{kT}$, sendo k a constante de Boltzmmann e T a temperatura absoluta.

No caso de um sistema quântico, a expressão anterior é substituída por:

$$Z(T,V(\Omega),N) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} \qquad (I.1.2)$$

onde H é agora um operador.

Definidas as grandezas que descrevem os aspectos macroscópicos e aquelas vinculadas aos aspectos microscópicos da matéria a conexão entre elas é estabelecida pela relação:

$$\psi(T,V(\Omega),N) = -\frac{1}{\beta}\,\ell n\, Z \qquad (I.1.3)$$

onde ψ é o potencial de Helmholtz.

As definições descritas anteriormente, como é o caso da função de partição, referem-se a um ensemble conhecido como ensemble canônico o qual se caracteriza por considerar no sistema as grandezas N, V e T fixas e a energia E variável. No caso de um sistema que contém as grandezas T e V fixas, enquanto que N e V são variáveis, o ensemble adequado é o grande canônico cuja função de partição define-se de modo diferente

$$\Xi(T,z,V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(V,N,T) \qquad (I.1.4)$$

onde a variável z é chamada atividade ou fugacidade.

Neste caso a conexão entre as grandezas que descrevem o aspecto macroscópico e aquelas vinculadas ao microscópico é estabelecida por:

$$\Phi(T,z,V) = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi(T,z,V) \qquad (I.1.5)$$

Com estas especificações a respeito dos ensembles canônico e grande canônico e das definições de suas respectivas funções de partição pretendemos, apenas, que se reconheça que as propriedades termodinâmicas computadas por meio destas expressões dependem[2]:

a) do volume $V(\Omega)$ do sistema;

b) para um dado domínio Ω, de sua forma;

c) para um dado domínio Ω, do tipo de ensemble empregado.

Além disto, como N e V são finitos, a função de partição $Z(T,V(\Omega),N)$ ou $\Xi(T, z, N)$ são funções completamente analíticas de T, uma vez que o integrando de (I.1.1) é uma função analítica de $\beta = \frac{1}{kT}$ e a integral é efetuada sobre um domínio finito.

Deste ponto de vista, o limite termodinâmico é essencial, tanto no caso de obtermos representações diferentes das mesmas propriedades termodinâmicas do sistema, quanto no caso de uma discussão rigorosa das transições de fase, que consiste num dos problemas mais interessantes da Mecânica Estatística em equilíbrio e constitue o domínio de interesse nesta dissertação.

SEÇÃO 2 - PONTOS E EXPOENTES CRÍTICOS

A primeira noção com a qual mais rapidamente nos familiarizamos é a de ponto crítico, que aparece tão logo percebemos que na maioria dos casos, as fases da matéria são bastante diferentes e separadas uma da outra e que variando a temperatura ou outros parâmetros termodinâmicos podemos, freqüentemente, eliminar essas diferenças até fazê-las, neste ponto crítico, desaparecer por completo.

Na teoria dos fenômenos críticos são muitos os exemplos de pontos críticos. Os mais familiares são:

a) o ponto de Curie ou ponto crítico de um cristal ferromagnético no qual a magnetização espontâ

nea e, portanto, a diferença entre dois domínios magnéticos diferentemente orientados vai continuamente a zero;

b) aquele no qual termina a curva de coexistência de um líquido e seu vapor. Existem contudo, muitos outros exemplos menos familiares de pontos críticos tal como,

c) o ponto de uma liga binária metálica, o qual marca a temperatura acima da qual os componentes misturam-se homogeneamente em todas as proporções;

d) o ponto crítico de um supercondutor metálico abaixo do qual a resistência elétrica desaparece e várias correntes permanentes podem fluir, mas acima do qual sempre ocorre dissipação.

Formalmente, um ponto crítico ou ponto de transição de fase é definido como qualquer ponto não analítico da energia livre canônica ou energia de Helmholtz:

$$\psi(v,T) = \lim_{\substack{v = \frac{V}{N} \\ N,V \to \infty}} \frac{1}{N} \ln Z(T,V,N)$$

ou do potencial grande canônico ocorrendo para T e v reais e positivos.

Por ponto não analítico entende-se que a função não pode ser expandida em série de Taylor em torno do ponto considerado. Não é necessário, portanto, que

alguma derivada de $\psi(T,v)$ tenha uma descontinuidade ou torne-se infinita, mas normalmente é isto que ocorre[1].

As transições de fase são classificadas em dois tipos de acordo com o comportamento das derivadas da energia livre.

Aquelas transições onde uma ou mais primeiras derivadas dos potenciais termodinâmicos relevantes mudam descontínuamente, como função de suas variáveis, são chamadas transições de primeira ordem. Tais transições são acompanhadas da presença de calor latente. (A teoria de Slater fornece este tipo de transição a respeito do fenômeno de ferroeletricidade no KH_2PO_4)[3].

Por outro lado, transições onde as primeiras derivadas dos potenciais termodinâmicos permanecem contínuas enquanto somente as segundas derivadas, tal como a compressibilidade, o calor específico e a suscetibilidade, são divergentes ou mudam descontínuamente no ponto de transição são denominadas transições de segunda ordem ou transições contínuas. É para tais transições que usamos propriamente o termo ponto crítico.

Um problema de grande interesse no estudo dos fenômenos críticos, seja experimental ou teoricamente, é a determinação das leis assintóticas governando a aproximação ao ponto crítico.

Há vários motivos que chamaram a atenção dos físicos para o estudo do comportamento das funções termodinâmicas nas vizinhanças dos pontos críticos, dentre eles um dos mais importantes é o da existência de certas re

lações entre os expoentes críticos que, originando-se das considerações termodinâmicas e da Mecânica Estatística, adquirem características gerais válidas para qualquer sistema[4].

O expoente crítico λ correspondente ao ponto crítico $x = 0_+$ de uma função $f(x)$ é definido por[1].

$$\lambda = \lim_{x \to 0_+} \frac{\ln f(x)}{\ln x} \qquad (I.2.2)$$

Escrevemos $f(x) \sim x^{\lambda}$ quando $x \to 0_+$ se o limite acima existe.

O caso em que λ é zero não corresponde a um único tipo de comportamento, podendo ser uma descontinuidade ou uma divergência logarítmica.

As definições padrão dos expoentes críticos para as funções termodinâmicas associadas com o fenômeno da magnetização, por exemplo, são os seguintes:

a) a magnetização espontânea

$$M \sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta} \qquad (I.2.3)$$

quando: $T \to T_c^-$ e

$H = 0$

onde o sinal $\sim$ indica a forma assintótica da dependência com a temperatura.

b) A suscetibilidade

$$\chi \sim \left|1 - \frac{T}{T_c}\right|^{-\gamma} \qquad (I.2.4)$$

para $H = 0$ e

$T \to T_c^+$

c) O calor específico

$$C_{H=0} \sim \left|1 - \frac{T}{T_c}\right|^{-\alpha} \qquad (I.2.5)$$

para $H = 0$

$T \to T_c^+$

E os expoentes α' e γ' são usados para designar o comportamento abaixo de T_c.

Como veremos na próxima seção, as teorias clássicas atribuem os seguintes valores a estes expoentes:

$$\beta = \frac{1}{2} \qquad \gamma = \gamma' = 1 \qquad \alpha = \alpha' = 0 \qquad (I.2.6)$$

(sem divergência)

Em 1963 Rushbrooke provou a partir de considerações termodinâmicas a seguinte desigualdade entre expoentes críticos[1].

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \qquad (I.2.7)$$

A partir daí surgiram outros expoentes e correspondentemente desigualdades entre eles.

Stanley[4] ao se referir a uma demarcação entre a era clássica e a moderna do estudo dos fenômenos críticos enfatiza as investigações dos expoentes críticos como o elemento principal nesta provável demarcação.

SEÇÃO 3 - TEORIAS CLÁSSICAS DA TRANSIÇÃO DE FASE: TEORIA DE WEISS, TEORIA DE VAN DER WAALS E TEORIA DE LANDAU

Discutiremos em detalhe apenas a teoria de Weiss e a de Landau.

Num sentido todas estas teorias, pelo menos em suas origens, são fenomenológicas.

Fenomenológicas enquanto compreendemos por tal termo as teorias que fazem uso unicamente de variáveis termodinâmicas para dar conta das diferentes propriedades da matéria.

Fenomenológicas enquanto não fazem uso de conjecturas acerca do tipo de interações microscópicas responsáveis pelas mudanças de fase, mas apenas tentam relacionar as várias propriedades macroscópicas da matéria e descrevê-las em termos de uns poucos parâmetros.

Poder-se-ia objetar à afirmação anterior recordando que Weiss como Van der Waals conjecturaram a respeito das interaçoes entre as moléculas constituintes da matéria.

Dos artigos de Weiss[5,6] como das referências sobre Van der Waals, podemos perceber claramente a

presença de tais conjecturas; contudo, o que importa e invalida a objeção é que tais hipóteses eram expressas por uma grandeza macroscópica no caso de Weiss, a imantação ou magnetização, e no de Van der Waals a pressão interior. É exatamente, pelo fato de a natureza do campo molecular não ter sido discutida em detalhes, isto é, em termos microscópicos, que a formulação estatística das transições de fase foi protelada para depois dos trabalhos de Heisenberg acerca do acoplamento de troca.

Num outro sentido, porém, as teorias de Weiss e Van der Waals não são fenomenológicas, cabendo este nome propriamente à teoria de Landau, enquanto as duas anteriores fazem parte do que se convencionou chamar de tratamento de campo médio.

O tratamento de campo médio caracteriza-se por assumir como pressuposto fundamental a hipótese de Weiss "*Eu suponho que cada molécula experimenta da parte do conjunto das moléculas que a envolvem uma ação igual àquela de um campo uniforme NI proporcional à intensidade da imantação I e da mesma orientação que ele*"(5). Em termos atuais significa assumir que as forças flutuantes agindo sobre um único elemento do sistema podem ser substituidas por um campo médio uniforme devido ao restante do sistema.

O tratamento fenomenológico assenta-se no pressuposto de que o potencial termodinâmico relevante pode ser expandido em série de Taylor acerca do ponto crítico. Assim, a distinção entre os dois tratamentos torna-se mais clara e podemos precisar o alcance das objeções das teorias

modernas a estas teorias. É flagrante, por exemplo, a incompatibilidade entre a definição de ponto de transição de fase (I.2.1) e o pressuposto do tratamento fenomenológico.

A) Teoria de Weiss - Tratamento de Campo Médio

A idéia de um campo médio (molecular para usar a expressão original) no estudo dos fenômenos cooperativos é mais familiar no âmbito do magnetismo onde foi introduzida pela primeira vez, em 1907, por P. Weiss.

No artigo de Weiss[5] encontramos inicialmente, uma exposição suscinta da teoria cinética do paramagnetismo de Langevin a partir do qual o autor desenvolve uma teoria do ferromagnetismo.

Segundo esta teoria de Langevin*, cada molécula de um gas paramagnético tem um momento magnético diferente de zero. Um campo magnético exterior agindo sobre as moléculas tende a orientá-las, enquanto a agitação térmica e os choques que as acompanham tendem a restabelecer constantemente o estado de desordem primitivo.

Resulta, então, um equilíbrio estático pelo qual a intensidade de imantação I é função do quociente do campo pela temperatura absoluta T.

Tal equilíbrio é dado pela expressão:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\text{cha}}{\text{sha}} - \frac{1}{a} \qquad (I.3.1)$$

* Mantivemos a notação e os termos usados por P. Weiss.

onde $a = \frac{\mu H}{rT}$ (I.3.2), μ é o momento magnético da molécula, H o campo magnético e r uma constante.

Weiss comenta que tanto Langevin como Curie estavam bastante surpreendidos com a grande semelhança das curvas representando a intensidade da imantação em função do campo e da temperatura com aquelas que representam a densidade de um fluído em função da pressão e da temperatura.

Resulta desta comparação que o estado paramagnético é análogo ao estado gasoso e o estado ferromagnético ao estado líquido.

A constatação desta semelhança leva Langevin a indicar o caminho a seguir para estender às substâncias ferromagnéticas a sua teoria dos corpos paramagnéticos.

O caminho é o de levar em conta as interações entre as moléculas.

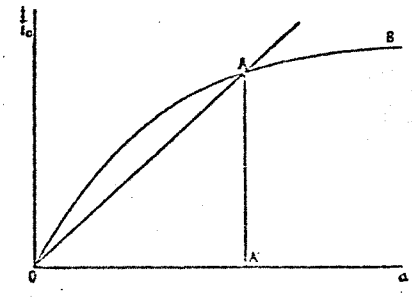
Weiss em lugar de fazer um estudo detalhado e microscópico destas interações, aventou uma hipótese extremamente simples a respeito delas: supõe que cada molécula experimenta por parte das demais uma ação proporcional à intensidade de imantação, isto é,

$$H = NI \qquad (I.3.3)$$

Fazendo uso da hipótese (I.3.3) e assumindo que o campo externo é nulo a expressão (I.3.2) torna-se

$$\frac{I}{I_o} = \frac{a\ r\ T}{\mu\ N\ I_o} \qquad (I.3.4)$$

A solução gráfica das expressões (I.3.1) e (I.3.4) é mostrada na figura 2, onde a curva representa a expressão (I.3.1) e a reta (I.3.4).



A intersecção da curva e da reta fornecerá os valores de I que satisfazem as duas expressões.

É fácil perceber pela expressão (I.3.4) que quando a temperatura se eleva o coeficiente angular da reta OA aumenta proporcionalmente a T e por consequência a intensidade da imantação diminue.

A imantação vai se anular quando a reta for tangente à curva no ponto O determinando assim uma temperatura θ, denominada temperatura crítica.

Weiss obtem este valor de θ calculando a expressão da imantação nas proximidades de a=0; para isso expande a equação (I.3.1) até terceira ordem em a, obtendo:

$$\frac{I}{I_0} \quad \frac{1}{a} = \frac{1}{3} \qquad (I.3.5)$$

fazendo uso das expressões (I.3.4) e (I.3.5) encontramos pa

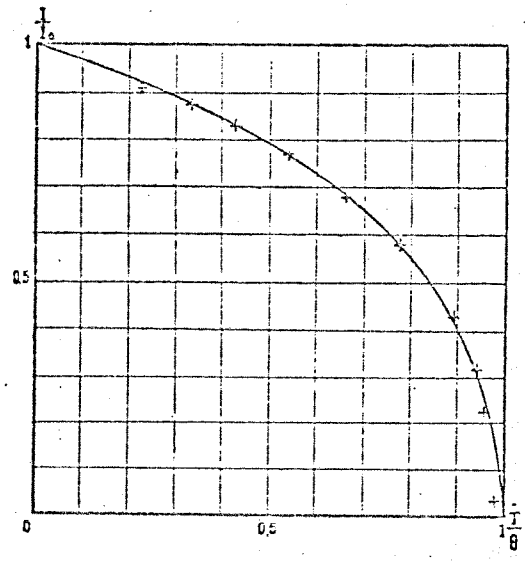
ra θ o valor

$$\theta = \frac{\mu N I_o}{3r} \qquad (I.3.6)$$

e finalmente de (I.3.2) e (I.3.6):

$$\frac{T}{\theta} = \frac{3}{a} \frac{I}{I_o} \qquad (I.3.7)$$

obtendo assim, uma lei de variação da intensidade da imantação com a temperatura, representada pela curva da figura



Contudo, apesar da abordagem de campo médio proposta por Weiss ser fenomenológica no primeiro sentido discutido anteriormente, no final do seu artigo de 1907 encontram-se os traços da sua linha de pesquisa a partir de então, isto é, que os resultados adversos encontrados pela teoria desenvolvida "*devem ser considerados menos uma objeção do que um estímulo à investigações sobre novas hipóteses da estrutura atômica*".

Posteriormente, em 1914, surgem os resultados desta proposta de pesquisa. Num artigo cujo título é "Sur la nature du champ molêculaire"[6], Weiss se propõe a "*mostrar que as ações mútuas entre os átomos não podem ser nem magnéticas nem eletrostáticas, se entendemos por estas últimas aquelas que obedecem a lei de Coulomb*".

Vale a pena relembrar que o trabalho de Weiss colocava-o em franca oposição com uma escola, seguramente forte nesta época, denominada Energética, da qual participavam grandes personalidades da ciência, dentre elas Ernst Mach, ferrenho opositor dos trabalhos de Boltzmman e Pierre Duhem, em França, crítico exasperado dos trabalhos de Maxwell[7]. Segundo esta escola o objetivo de uma teoria física não é o de explicar os fenômenos físicos mas sim de representar as leis empíricas.

Explicar, para eles, significava conjecturar a respeito da natureza do fenômeno, procurar formular hipóteses não observáveis diretamente, manifestar-se através de modelos acerca da natureza da matéria. Deste modo, toda linha de pesquisa voltada para a conjectura, para o conhecimento da estrutura atômica, estava fora dos limites da ciência, segundo a Energética, pois não trabalhava com observáveis[8]. Deste modo, as oposições que Weiss enfrentava não decorriam apenas do confronto entre a experiência e a teoria (em termos quantitativos) mas também acerca de sua concepção de ciência, isto é, de qual era o objetivo da ciência.

Apesar do fracasso em termos quantitativos, a teoria do campo médio era capaz de reproduzir as propriedades físicas mais importantes de um ferromagneto, a saber, a existência de uma magnetização espontanea, a sua dependência da temperatura e a forma da curva da suscetibilidade (o comportamento) acima da temperatura de Curie.

Além do mais, a teoria de Weiss era a primeira a dar uma exposição matemática de uma transição de fase de segunda ordem. Nas palavras de Weiss "*Enfim a teoria de campo molecular tem permitido reconhecer que a anomalia térmica no ponto de Curie não é um valor de transformação se desenvolvendo a uma temperatura determinada como era geralmente admitido, mas uma descontinuidade do calor específico verdadeiro*"[5].

Veio a ser confirmado, em 1928, por Heisenberg, a impossibilidade das interações magnéticas e eletrostáticas de explicarem a natureza do campo molecular, ao mostrar que as interações eram "quantum" mecânicas e consequência direta das restrições colocadas sobre as funções de onda pelo Princípio de Pauli[9].

B. Teoria de Landau - Tratamento fenomenológico

Como já nos referimos anteriormente, o pressuposto fundamental desta teoria é que o potencial termodinâmico pode ser expandido em série de Taylor acerca do ponto crítico.

A teoria de Landau é uma das especulações mais elegantes e simples a respeito da forma possível de um potencial termodinâmico próximo ao ponto crítico.

Podemos dizer que as etapas principais deste procedimento são as seguintes[2]:

a) escolher as variáveis termodinâmicas (por exemplo, temperatura T e polarização P, no caso dos ferroelétricos) e considerar o potencial termodinâmico apropriado (Energia livre ψ);

b) expandir esta energia livre em potências de P com coeficientes $L_j(T)$;

c) expandir os coeficientes $L_j(T)$ em potencias de $T-T_c$. Estes coeficientes estão sujeitos à condição de tornar a compressibilidade ou a suscetibilidade em T_c infinita;

d) fazer uso do princípio de minimização da Energia livre para obter os valores do parâmetro de ordem (Ex. P) que caracterizam a transição de fase.

Não só pretendemos ilustrar tal teoria, discutindo o caso mais simples da ferroeletricidade, onde o parâmetro de ordem é a polarização espontânea P ao longo do eixo ferroelétrico[10], como também pretendemos antecipar o procedimento usado por Devonshire[11] para discutir a transição de fase no KH_2PO_4 ao qual nos referiremos no próximo capítulo.

a) Escolhemos as variáveis termodinâmicas P,T e a Energia livre como o potencial apropriado.

b) Escrevemos

$$\psi(T,P)=\sum_{j=0}^{\infty} L_j(T)\ P^j= L_o(T)+L_1(T)P + \frac{L_2(T)P^2}{2} + \frac{L_3(T)P^3}{3}$$

$$+ \frac{L_4(T)\ P^4}{4} + \frac{L_5(T)\ P^5}{5} + \frac{L_6(T)\ P^6}{6}$$

(I.3.8)

Como a energia livre deve ser simétrica com respeito à inversão da polarização ($P \to -P$) na fase paraelétrica a nossa expansão contém apenas os termos pares, assim

$$\psi(T,P) = L_0(T) + \frac{L_2(T)\ P^2}{2} + \frac{L_4(T)\ P^4}{4} + \frac{L_6(T)\ P^6}{6} + \ldots.$$

(I.3.9)

c) Expandindo $L_j(T)$ em potenciais de $T-T_c$ obtemos:

$$L_j(T)= \sum_{k=0}^{\infty} \ell_{jk}(T-T_0)^k = \ell_{j0} + \ell_{j1}(T-T_0) + \ldots \qquad (I.3.10)$$

Derivando a expressão (I.3.9) em relação à polarização, obtemos a variável conjugada E

$$E(T,P) = \frac{\partial\psi}{\partial P} = L_2(T)P + L_4(T)P^3 + L_6(T)P^5 + \ldots \qquad (I.3.11)$$

O valor de equilíbrio da polarização espontânea P_0 na temperatura T é o valor de P para o qual a energia livre é mínima.

Na ausência de campo externo a condição

tal que a Energia livre é estacionária é dada por:

$$L_2(T)P + L_4(T)P^3 + L_6(T)P^5 = 0 \qquad (I.3.12)$$

e para que as soluções sejam estáveis

$$\chi_T^{-1} = \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial P^2}\right)_{P_0} = L_2(T)+3L_4(T)P^3+5L_6(T)P^4 > 0 \qquad (I.3.13)$$

Temos duas soluções. Uma solução da equação (I.3.12) é sempre $P_0=0$, correspondendo à fase paraelétrica.

A outra solução $P_0 \neq 0$ correspondendo à fase ferroelétrica, existe sob certas condições.

a) Análise da solução $P_0=0$, fase paraelétrica

De (I.3.13) temos:

$$\chi_T^{-1} = L_2(T) \qquad (I.3.14)$$

e de (I.3.10) juntamente com o fato de que no limite de estabilidade T_0 da fase paraelétrica χ_T^{-1} deve tornar-se nulo, obtemos

$$L_2(T) = \ell_{21}(T-T_0) \qquad (I.3.15)$$

Assim $\chi_T^{-1} = \dfrac{C}{T-T_0}$ onde $C = \dfrac{1}{\ell_{21}}$; $T > T_0$

que é a lei de Curie Weiss para a suscetibilidade dielétrica da fase paraelétrica.

Assumindo que os coeficientes $L_4(T)$ e $L_6(T)$ variam muito pouco com a temperatura nas proximidades do ponto crítico. vamos colocá-los como constantes e assumir que L_6 é positivo:

$$L_4(T) = L_4 \qquad L_6(T) = L_6 > 0 \qquad (I.3.16)$$

Dependendo do fato de L_4 ser positivo ou negativo teremos uma transiçao de segunda ou primeira ordem respectivamente.

Caso em que $L_4>0$, temos duas soluções:

a) $P_0=0$, o qual já discutimos:

b) $P_0 \neq 0$

$$P_0 = \pm \left| - \frac{L_4}{2L_6}\left(1-\left(1-\frac{4\,\ell_{21}L_6}{L_4^2}(T-T_0)\right)^{1/2}\right)\right|^{1/2} \qquad (I.3.17)$$

Neste caso, a solução só existe para o caso em que $T<T_0$, pois é real.

Analisando a suscetibilidade χ_T^{-1} expressa pela relação (I.3.13) verifica-se que se trata de uma transição de segunda ordem.

Caso em que $L_4<0$

Novamente pela análise da expressão (I.3.13), conclui-se por uma transição, agora, de primeira ordem.

No caso de uma transição de segunda ordem, isto é, $L_4>0$, assumimos nas expressçoes anteriores que $L_6=0$.

Obtemos então, que a expressão (I.3.12) fornece como solução:

$$P_0 = \pm \left| - \frac{\ell_{21}(T-T_0)}{L_4} \right|^{1/2} \quad \text{e} \quad P_0 = 0 \qquad (I.3.18)$$

A solução $P_0=0$ minimiza a energia quando $X_T^{-1} = \ell_{21}(T-T_0) > 0$, isto é, quando $T>T_0$ (I.3.19)

Enquanto as outras duas minimizam a energia para $\ell_{21}(T-T_0)<0$, ou seja, quando $T<T_0$.

Deste modo

$$X_T^{-1} = \frac{1}{\ell_{21}(T-T_0)} = \frac{C}{T-T_0} \qquad (I.3.20)$$

onde $C = \frac{1}{\ell_{21}}$ $T>T_0$

então o expoente crítico $\gamma= -1$ e $P_0 \alpha (T_0-T)^{1/2}$ da expressão (I.3.18) de onde $\beta= \frac{1}{2}$.

SEÇÃO 4 - MODELO DE ISING

O modelo de Ising foi originalmente proposto como um modelo para o ferromagnetismo; os spins são escalares capazes de apenas duas orientações: para cima (+) e para baixo (-).

Este modelo foi inventado por Lenz em 1925 e solucionado exatamente em uma dimensão por Ising como tese de doutoramento.

Wannier e Kramers (1941) formularam o método da matriz de transferência pelo qual o modelo é facilmente solúvel (em uma dimensão) para todo o campo magnético H e temperatura absoluta T. Em uma dimensão ele não exibe nenhuma transição de fase, exceto no ponto H=T=0 que não é analítico e pode ser interpretado como um tipo de ponto crítico, pois nele as correlações se tornam de alcance infinito.

Podemos definir o modelo de Ising da seguinte maneira [1]:

Seja uma rede com spins p capazes de dois valores, +1 (para cima) e -1 (para baixo), localizados nos vértices P da rede.

Com N vértices há um total de 2^N configurações de spins na rede, uma configuração $\{\sigma\}$ sendo especificada por N variáveis de spin, isto é,

$$\{\sigma\} = (\sigma_P : P \text{ um ponto da rede})$$

Numa configuração $\{\sigma\}$ a Energia de interação é definida por:

$$E\{\sigma\} = - \sum_{P,Q} J \sigma_P \sigma_Q - H \sum_P \sigma_P \qquad (I.4.1)$$

onde P e Q são vizinhos mais próximos, J é a constante de acoplamento e H o campo externo magnético.

O primeiro termo representa a energia de interação entre os spins e o segundo termo a interação entre os spins individuais e o campo externo. Dependendo do sinal de J teremos ferromagnetismo ou antiferromagnetismo. Ao primeiro corresponde o fato de $J>0$ e ao segundo $J<0$. Eles apresentam configurações diferentes para o estado fundamental.

Numa dimensão a rede torna-se uma cadeia de N spins e a expressão (I.4.1) fica:

$$E\{\sigma\} = - J \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \qquad (I.4.2)$$

Fazendo uso do procedimento de matriz de transferência podemos obter o valor da função de partição definido por:

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta E\{\sigma\}} \qquad (I.4.3)$$

Apesar de aparentemente os sistemas lineares unidimensionais não apresentarem significado real, isto na verdade não ocorre, uma vez que eles servem como uma razoável aproximação a alguns sistemas físicos especiais. Vamos verificar que o cristal para o qual estamos com as atenções voltadas nesta dissertação, o $PbHPO_4$, pode ser considerado como uma

coleção de cadeias lineares com fortes interações ao longo das cadeias e fracas entre as cadeias.

Estes são motivos suficientemente fortes para tornar os modelos unidimensionais objetos de preocupações tanto teóricas quanto experimentais.

Além destes, outro motivo pode ser apresentado - é que suas soluções frequentemente nos ajudam a julgar a validade de técnicas de aproximação que são usadas para outros modelos não solúveis exatamente.

O modelo ferromagnético de Ising em duas dimensões exibe uma transição de fase em campo zero. O ponto de transição foi primeiramente localizado por Kramers e Wannier; contudo, o cálculo exato da função de partição em campo zero foi feito por Onsager (1944) [12].

A expressão da Energia livre obtida é:

$$-\frac{\psi(T)}{kT} = \frac{1}{2}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{d\theta_1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{d\theta_2}{2\pi}\,\ell n\,(\mathrm{ch}\,2k_x\,\mathrm{ch}\,2k_y$$

$$-\ \mathrm{sh}\,2k_x\cos\theta_1 - \mathrm{sen}\,2k_y\cos\theta_2) \qquad (I.4.4)$$

onde $k_x = \frac{J_x}{kT}$ e $k_y = \frac{J_y}{kT}$ e J_x, J_y são as constantes de troca horizontais e verticais, respectivamente.

O motivo de apresentarmos a solução, aqui, é que ao fazermos a expansão da Energia livre em torno do ponto crítico T_c, obtemos a seguinte expressão:

$$\psi(T) = \psi_c + \ell_{21}(T-T_c) + L_4(T-T_c)^2\,\ell n|T-T_c| + \text{--} \qquad (I.4.5)$$

onde ℓ_{21} e L_4 são constantes (dependendo de J_x/J_y).

O aparecimento do fator logarítmico no termo de segunda ordem prova que, contrariamente ao tratamento clássico (seção anterior), a Energia livre a campo zero não tem expansão em série de Taylor acerca de $T-T_c$.

SEÇÃO 5 - FERROELETRICIDADE - MECANISMO DE ORDEM-DESORDEM

Dentre os muitos materiais que apresentam transição de fase serão objeto de nosso estudo aqueles conhecidos como ferroelétricos.

Ferroelétricos são materiais que possuem uma Polarização elétrica espontânea P_0 a qual pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico adequado E. Este processo é acompanhado por histerese[13].

É desta analogia com o "loop" de histerese de um ferromagneto que a ferroeletricidade adquire seu nome. Contudo, não há ferro nos ferroelétricos como o prefixo "ferro" pode parecer implicar.

Os ferroelétricos são todos sólidos. A descoberta do fenômeno de ferroeletricidade ocorreu em 1921 por Valasek na investigação do sal de Rochelle.

O efeito descoberto por Valasek era uma histerese dielétrica.

E a existência em qualquer substância de uma "loop" de histerese implica que a substância possue uma polarização espontânea.

Embora o sal de Rochelle permanecesse por alguns anos o único exemplo conhecido de ferroeletricidade, outros foram descobertos mais tarde. Entre eles o cristal de KH_2PO_4 (KDP) descoberto por Bush em 1935 [14]. Em temperatura normal ele é tetragonal, a magnitude de seus efeitos ferroelétricos é mais pronunciada do que no Sal de Rochelle e a sua estrutura cristalina muito mais simples. Esses constituem motivos suficientes para torná-lo mais interessante de ser investigado.

Do ponto de vista do mecanismo de transição de fase, os cristais ferroelétricos podem ser classificados em dois grupos principais [15].

a) os de ordem-desordem e

b) os de deslocamento, de acordo com o fato da transição estar associada com um ordenamento dos íons ou com o deslocamento de toda uma subrêde de íons de um tipo relativamente a uma outra subrede de íons de outro tipo.

O cristal KH_2PO_4 é um exemplo do grupo ordem-desordem, que inclui, na verdade, todos os cristais com ligação de hidrogênio, nos quais os movimentos dos prótons desempenham um papel fundamental.

Isto é sugerido pelo fato de que a substituição de hidrogênio por deutérios altera substancialmente a temperatura crítica.

Um ponto muito importante quanto ao fenômeno de ferroeletricidade é a discussão acerca do mecanis-

mo de transição de fase. O capítulo a seguir terá a finalidade de colocar esta discussão por meio da exposição das diversas teorias que se propuseram a explicar este fenômeno no cristal KH_2PO_4.

C A P Í T U L O II

INTRODUÇÃO

PARTE A: TEORIA FENOMENOLÓGICA E DE MODELOS

A demarcação estabelecida, no capítulo anterior, entre o tratamento de campo médio e o tratamento fenomenológico é naturalmente ampliada, melhor ainda, redefinida, para incluir outras teorias, quando nos posicionamos acerca do objetivo de uma teoria, da tarefa da teoria. Esta distinção é sugerida pela posição de Fisher[2]. De acordo com ele, o principal objetivo de uma teoria dos fenômenos críticos consiste em elucidar quais traços do Hamiltoniano do sistema conduzem às propriedades mais relevantes e típicas observadas. Para alcançar tal objetivo a teoria de modelos é a melhor opção metodológica.

O uso do procedimento por meio de modelos deve se sujeitar a duas condições:

a) Deve providenciar uma descrição tão realista quanto possível daqueles traços, de um sistema físico, considerados importantes para o fenômeno em estudo.

b) Deve ser, ao mesmo tempo, tratável matemáticamente.

Fisher comentando a importância das condições anteriores afirma que sem a solução matemáti-

ca a discussão teórica pouco adiciona ao entendimento do fenômeno além do que pode ser ganho diretamente da experiência. Inversamente, deve-se tentar sempre refinar um modelo, enquanto uma descrição microscópica verdadeira, a fim de verificar quão longe seus defeitos afetam as conclusões extraídas.

Podemos, então, distinguir duas espécies de teorias quanto aos seus propósitos e pressupostos:

- a teoria fenomenológica e a
- teoria de modelos.

A teoria fenomenológica, já suficientemente discutida, se propõe a obter expressões formais conectando todas as propriedades da matéria as quais são relevantes para o fenômeno investigado. As relações são obtidas das leis fundamentais e independentes de qualquer modelo particular.

PARTE B: ASPECTOS GERAIS DOS MODELOS A SEREM DISCUTIDOS

Sabemos ser impraticável estudar um modelo representando adequadamente um cristal completo. Deste modo, a teoria dos modelos começa por tentar achar uma divisão satisfatória do cristal em unidades, as quais podem ser estudadas independentemente e discutir como estas unidades interagem umas com as outras [16].

O cristal pode ser considerado como uma estrutura formada desta unidade por meio dos mecanismos de interação a serem discutidos.

Vamos supor que esta estrutura consista de um conjunto de pequenos dipolos (as unidades) fixos num arranjo regular.

Estes dipolos podem ser de magnitude fixa (dipolos permanentes) e a variação da polarização sendo devida a uma mudança em sua orientação relativa; uma orientação caótica, dando naturalmente uma polarização total zero[11].

O outro tipo são os dipolos de direção fixa, onde a separação das cargas é sempre numa dada direção, e a variação na polarização total decorre da mudança em sua magnitude. Eles incluem dipolos induzidos, os quais são sempre paralelos ao campo de indução.

Desde que a maior parte dos ferroelétricos são espontaneamente polarizados deve haver um balanço entre as forças que tendem a produzir um arranjo ordenado de dipolos e movimento térmico o qual tende a destruir este arranjo ordenado.

As forças que tendem a conservar o arranjo dos dipolos em formação ordenada, ou a força de interação entre as unidades (dipolos) da estrutura que tendem a ordená-los são de duas espécies:

a) existem sempre forças eletrostáticas entre os dipolos, originadas (provindas) dos campos dos próprios dipolos: são forças de longo alcance;

b) as forças estruturais (decorrentes da estrutura do cristal -Ex.:Slater[3], devido à interação

entre vizinhos mais próximos que não são de origem dipolar mas tendem a produzir um arranjo dipolar; são denominadas forças de curto alcance.

As unidades da estrutura podem existir em diferentes estados tendo energias diferentes. Então os estados correspondendo a cada valor possível da energia devem ser enumerados. Nisto,os tratamentos para forças de longo alcance e de curto alcance diferem.

Para forças de longo alcance o estado de cada unidade é independente de seus vizinhos exceto através do efeito do campo médio.

O cálculo da energia envolve uma pressuposição acerca do fator do campo interno; se o modelo postula diferentes espécies de dipolos, pode haver um fator separado para cada espécie de dipolo (Teoria de Devonshire).

Com forças de curto alcance, o estado de cada unidade é afetado tão fortemente pelo estado de seus vizinhos, que não podemos considerá-los independentes, mas temos que considerar os possíveis estados do cristal como um todo.

Quando os estados das energias possíveis das unidades independentes tiverem sido enumeradas, a função de partição é construída e a energia livre obtida (Teoria de Slater). E assim, a partir dela, várias outras quantidades termodinâmicas são obtidas como a polarização, a suscetibilidade, etc.

Vamos procurar, então, examinar algumas teorias utilizadas para explicar o fenômeno de ferroeletricidade apresentada pelo KH_2PO_4. A exposição não seguirá uma ordem cronológica, mas didática, isto é, começaremos pela abordagem de Devonshire, por ser feita através das duas teorias mencionadas.

Devonshire, inicialmente, procede por meio do tratamento fenomenológico, extraindo certas expressões termodinâmicas que por comparação com resultados experimentais lhe permitem decidir do tipo de transição que o cristal em questão apresenta. Depois propõe um modelo atômico para explicar tal transição.

SEÇÃO 1. TEORIA DE DEVONSHIRE (1954)

A teoria de Devonshire[11] sobre o KH_2PO_4 é um exemplo padrão de aplicação da teoria fenomenológica no estudo dos materiais ferroelétricos.

Ele considera uma expressão para o potencial termodinâmico do cristal, como uma função da temperatura e polarização.

Simplificando, assume que a polarização é ao longo de um único eixo (x).

Deste modo podemos expandir o potencial termodinâmico em potências da polarização onde os coeficientes são funções da temperatura.

Devonshire escreve:

$$G_1 - G_{10} = \frac{1}{2}\chi^x P^2 + \frac{1}{4}\xi^x P^4 + \frac{1}{6}\Phi^x P^6 \qquad (II.1.1)$$

onde G_{10} é a energia livre para a polarização zero.

O campo E é dado por:

$$E = \frac{\partial G_1}{\partial P} = \chi^x P + \xi^x P^3 + \Phi^x P^5 \qquad (II.1.2)$$

e

$$\chi^x = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{P=0} \qquad (II.1.3)$$

é o recíproco da susceptibilidade.

Devonshire procede, então, uma análise das expressões acima, para concluir sob que condições os coeficientes devem estar sujeitos para obtermos transições de primeira e de segunda ordem.

A análise conduzida por ele é a mesma exposta por nós na Seção 3 do capítulo anterior, diferindo apenas na notação. Preferimos, contudo, manter a notação do autor e optamos por um vocabulário a fim de eliminarmos as dificuldades decorrentes desta mudança de notação. Assim temos a correspondência

$$\begin{aligned} \psi &\rightarrow G_1 - G_0 \\ L_2 &\longleftrightarrow \chi^x \\ L_4 &\longleftrightarrow \xi^x \\ L_6 &\longleftrightarrow \Phi^x \end{aligned} \qquad (II.1.4)$$

As medidas de que Devonshire dispõe acerca da constante dielétrica (Baumgartner, 1950, Helv.

Phys.acta, 23, 651), indicam que os coeficientes da equação (II.1.1) são todos positivos, exceto χ^x. Da discussão que fizemos, isto implica numa transição de segunda ordem. Contudo, diz ele, *estas medidas confirmam que a transição, embora de segunda ordem, é muito aguda.* Porém, além de um tratamento fenomenológico Devonshire fornece também uma teoria de modelo do KH_2PO_4 que explique o mecanismo desta transição.

Desde que a energia livre de um modelo atômico pode em princípio sempre ser calculada pelos métodos da mecânica estatística, podemos relacionar as propriedades discutidas fenomenologicamente, com o modelo proposto decidindo de sua qualidade.

Devonshire associa com o KH_2PO_4 um modelo de dipolos com duas posições de equilíbrio.

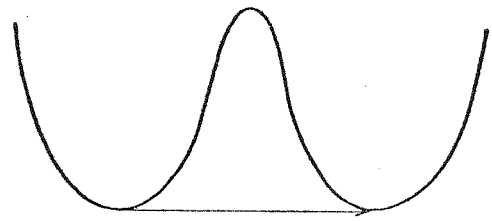
O modelo consiste em supor:

a) a existência de dipolos permanentes de magnitude fixa com duas posições de equilíbrio (com o dipolo apontando em direções opostas);

b) a existência de polarizibilidade eletrônica;

c) que cada dipolo tem a mesma energia em suas duas posições.

Esses dipolos podem ser fornecidos por íons que possuem duas posições (semelhantes) de equilíbrio como indica a figura



A descrição dada é aquela de uma unidade do cristal(contendo dipolos permanentes e polarizibilidade eletrônica).

Para calcular o efeito sobre uma unidade de todas as unidades restantes do cristal, Devonshire assume como aproximação que todas as unidades restantes serão substituídas por um "continuum", cuja polarização é $P = Pe + Pd$. O efeito daquele "continuum" na unidade sob consideração, será representada pela contribuição ao campo local atuando sobre a unidade.

A contribuição é proporcional à polarização (aproximação de campo médio).

Assim definimos o campo local F como:

$$F = E + \lambda P \qquad (II.1.5)$$

onde E é o campo externo e λ a constante de proporcionalidade.

A energia associada a este campo é dada por:

$$-\frac{1}{2}\gamma_{dd}\,Pd^2 - \gamma_{de}\,Pd\,Pe + \frac{1}{2}\gamma_{ee}\,Pe^2 \qquad (II.1.6)$$

onde γ_{dd}, γ_{de} e γ_{ee} são valores de proporcionalidade.

O terceiro termo é a diferença entre a energia eletrostática mútua da polarização eletrônica e o trabalho exigido para produzir os deslocamentos eletrônicos. Ele é positivo.

A entropia do sistema é a entropia configuracional que é proporcional ao logarítmo do número de arranjos dos dipolos.

Devonshire supõe que existem N dipolos por unidade de volume, cada um de momento μ, e que uma fração $\frac{1}{2}(1+x)$ deles estão apontando na direção positiva. Então $\frac{1}{2}(1-x)$ apontam na outra direção e a polarização de dipolo Pd é a diferença e igual a $N\mu x$.

Assim, a entropia pode ser escrita como:

$$S = k\,\ell n\left\{\frac{N!}{\frac{1}{2}N(1+x)!\;\frac{1}{2}N(1-x)!}\right\} \qquad (II.1.7)$$

A energia livre do sistema é dada por:

$$A = U - TS$$

onde U é dado pela expressão (II.1.6) e S por (II.1.7).

Fazendo uso da fórmula de Stirling, da minimização da energia e de que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial Pe}\right)_{Pd} = \left(\frac{\partial A}{\partial Pd}\right)_{Pe} = \frac{\partial A}{\partial P} = E \qquad (II.1.8)$$

Encontramos que

$$\frac{P}{P_o} = \text{tagh}\ \frac{P}{P_o}\ \frac{T_o}{T} \qquad (II.1.9)$$

onde $P_o = N\mu\ \dfrac{(\gamma_{de} + \gamma_{ee})}{\gamma_{ee}}$ (II.1.10) é a polarização de saturação

e

$$T_o = \frac{N\mu^2}{k}\ \frac{\gamma_{dd}\gamma_{ee} + \gamma_{de}^2}{\gamma_{ee}} \qquad (II.1.11)$$

a temperatura de transição

O que nos mostra tratar-se de uma transição de segunda ordem.

Segundo Devonshire as quantidades γ_{dd} e γ_{de} dependem da estrutura atômica particular mas serão da ordem de $\frac{4\pi}{3}$. Os valores dados para a suscetibilidade não são bons. Além disso, a fórmula obtida (II.1.11) é inconsistente com o fato que KH_2PO_4 e KD_2PO_4 têm diferentes temperaturas de transição (120^oK e 210^oK). Contudo, ele acredita não ser uma falha do modelo, mas um fracasso da mecânica clássica.

Devonshire aponta a atitude de Pirenne a ser seguida, isto é, o emprego da Mecânica Quântica na abordagem do fenômeno e o uso de forças de longo alcance, e ainda, confirmando a sua tendência em aceitar como sendo uma transição de segunda ordem a transição observada, comenta

de modo negativo o fato da teoria de Slater fornecer uma transição de primeira ordem.

SEÇÃO 2 - TEORIA DE SLATER (1941)

O procedimento escolhido por Slater [3] para investigar o cristal KH_2PO_4 é o da teoria de modelos.

Para construir seu modelo, Slater parte da estrutura já estabelecida do cristal e dos trabalhos de Pauling sobre o gelo [17].

Os elementos da estrutura do cristal que interessam são os grupos fosfatos $(PO_4)^{-3}$ e os íons de hidrogênio. O potássio K^+ tem suas posições fixadas no cristal.

Um grupo de fosfato consiste de um fósforo P envolvido tetraedricamente por quatro oxigênios. Os tetraedros são arranjados em camadas.

Cada grupo fosfato é envolvido tetraédricamente por quatro outros grupos de fosfatos.

A posição do hidrogênio não era (em 1941), mostrado por análise de raios-X. Mas dos trabalhos de Pauling sabia-se que os hidrogênios estavam entre dois oxigênios; cada um destes oxigênios pertencentes a um grupo fosfato.

A teoria de Slater difere da maioria das outras teorias dos ferroelétricos, ao colocar em ênfase as forças de curto alcance negligenciando as forças

de longo alcance (proposto por Lorentz, e posteriormente Devonshire como já pudemos ver).

Conhecida a estrutura do cristal, Slater começa por assumir na construção do modelo (onde as unidades são os grupos fosfatos com quatro ligações de hidrogênio), que:

a) em toda ligação de hidrogênio há duas posições de equilíbrio (simétricas) que o hidrogênio pode ocupar (um poço de potencial de dois mínimos simétricos). Slater atribui um momento de dipolo ao deslocamento do hidrogênio na ligação;

b) a distribuição dos hidrogênios nestas ligações está sujeita a duas condições:

b1 - há um e somente um hidrogênio em cada ligação;

b2 - há apenas dois hidrogênios atados em cada grupo fosfato.

Essas duas condições são conhecidas como "regras do gelo" e foram estabelecidas por Pauling no estudo da entropia residual do gelo [17].

Da regra b2, segue-se que há seis (6) configurações possíveis para cada grupo PO_4.

Todas as outras configurações que poderiam ser obtidas desprezando a regra b2, isto é, configurações nas quais o número de hidrogênios atados ao grupo fosfato é maior ou menor do que dois, são descartados porque devem ter

uma energia muito alta.

Enquanto há uma grande semelhança entre o problema de Slater e aquele do gelo, há também, uma grande diferença.

No gelo, todas as seis configurações permitidas dos hidrogênios acerca de um grupo fosfato são equivalentes cristalograficamente (tem a mesma energia). No KH_2PO_4 duas das configurações são diferentes das outras quatro e pode-se esperar que venham a ter uma diferença de energia.

Postulando que um grupo ou unidade cujo dipolo é paralelo ao eixo cristalográfico tem uma energia mais baixa do que aquela perpendicular a ele, podemos estabelecer a diferença de energia entre as duas unidades como sendo ε.

No seu artigo Slater faz uma crítica da teoria de Lorentz sobre os ferroelétricos que é análoga à teoria ferromagnética de Weiss.

A teoria de Lorentz assenta-se no fato de que a estrutura cristalina compõe-se de dipolos permanentes de orientação variável.

O procedimento de abordagem é o do campo médio; consequentemente assume a independência das unidades em relação aos seus vizinhos mais próximos, exceto pela presença de um campo médio. As forças envolvidas são de longo alcance(interações eletrostáticas dipolos-dipolos). Tal teoria prediz uma transição de fase de segunda ordem nos

ferroelétricos.

As magnitudes fornecidas por tal teoria são tais que materiais tendo moléculas dipolares, como o gelo, teriam pontos de Curie e polarização espontânea e a polarização deveria ocorrer a altas temperaturas, da ordem de muitos centenas de grau.

Tal situação tem sido chamada a catástrofe do $\frac{4\pi}{3}$ (fator de proporcionalidade do campo molecular).

A teoria de Slater evita tais problemas negligenciando as forças de longo alcance e prestigiando as forças de curto alcance, onde temos uma dependência de vizinhos mais próximos.

As regras do gelo mencionadas anteriormente implicam que a orientação de qualquer unidade não pode ser independente da orientação de seus vizinhos.

O esquema da solução apresentado por Slater é o seguinte:

- temos N grupos fosfatos e portanto, 2N hidrogênios.

Devemos computar a função de partição (I.4.3), isto é,

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\frac{E\{\sigma\}}{kT}} \qquad (II.2.1)$$

onde $\{\sigma\}$ é a configuração do cristal e $E\{\sigma\}$ a energia associada a ela.

Procuramos obter o número de configurações com energia $j\varepsilon$, onde j é um número inteiro. Este número vem a ser

$$F(j) = \left(\frac{1}{2}\right)^N 2^j \frac{N!}{j!(N-j)!} \qquad (II.2.2)$$

Este mesmo número de configurações é obtido numa teoria elementar (simplificada) onde foi assumido que as unidades eram independentes.

É fácil de observar as falhas da expressão acima (II.2.2).

i) Ela fornece números fracionários para um grande número de j's. O que não pode acontecer, pois o número de configurações é sempre um número inteiro;

ii) para j=1 não existe nenhuma configuração com energia ε, isto porque neste caso há uma violação da regra bl do gelo e, no entanto,

$$F(1) = \left(\frac{1}{2}\right)^N .2N$$

iii) Sabemos que F(0) deveria ser 2, pois temos apenas duas configurações com energia zero e no entanto

$$F(0) = \left(\frac{1}{2}\right)^N .$$

Num cálculo mais acurado (como ele mesmo diz) onde não usa a pressuposição de que os diferentes grupos fosfatos são independentes estatísticamente, Slater aperfeiçoa a validade de seus argumentos, mas não a sua teo

ria de transição. Portanto, discutiremos apenas a sua teoria elementar.

Então, dos resultados da contagem do número de configurações dados pela expressão (II.2.2), ele calcula a função de partição (II.2.1) obtendo:

$$Z = \left(\frac{1}{2} + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^N \qquad \text{(II.2.3)}$$

Levando em conta as considerações(i-iii) podemos esperar que uma melhor expressão para a função de partição seria:

$$Z' = 2 + Z \qquad \text{(II.2.4)}$$

pois sabemos que a função de partição Z é incorreta em baixas temperaturas para a qual teríamos duas configurações com energia zero e Z é um número infinitesimal; mas em altas temperaturas ela pode ser considerada razoável e fornece um valor perante o qual o número 2 pode ser considerado negligenciável.

Assim, a expressão (II.2.4) tem o comportamento correto em altas e baixas temperaturas.

A transição de uma destas regiões para a outra vem quando

$$2 = \left(\frac{1}{2} + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^N \qquad \text{(II.2.5)}$$

ou

$$\left(\frac{1}{2} + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) = 2^{\frac{1}{N}} = 1 \quad \text{para } N \to \infty \qquad \text{(II.2.6)}$$

Assim obtemos a temperatura crítica θ dada por

$$\varepsilon = k\theta \ \ell n \ 2 \qquad (II.2.7)$$

Assim temos uma transição, a temperatura dada por (II.2.7), entre duas fases: uma de energia livre zero isto é,

$$A = 0$$

e a outra

$$A = - NkT \ \ell n \ (\frac{1}{2} + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}})$$

onde $T = \theta$.

Trata-se, então, de uma transição de primeira ordem.

SEÇÃO 3 - TEORIA DE PIRENNE (1949)

Pirenne[18,19] critica a teoria de Slater nos seguintes pontos:

a) Por não explicar o efeito isotópico.

De acordo com a teoria de Slater $\varepsilon = k\theta \ \ell n \ 2$. ε sendo a diferença de energia entre os dipolos apontando nas duas direções possíveis (paralelo ao eixo de polarização e perpendicular a ele), mas nenhuma razão é dada por que ε deve ser quase dobrado quando substituimos o hidrogênio por deutério.

b) Por niglegenciar as forças de longo alcance, isto é, negligenciar a energia de interação eletrostática dipolo-dipolo, uma vez que ε dá conta somente

de forças de curto alcance entre vizinhos mais próximos.

Ele aponta o fato de que, em baixas temperaturas a energia de interação dipolar é $\frac{1}{2}\gamma P^2$ e se γ é da ordem de magnitude do fator de Lorentz, $\frac{4}{3}\pi$, a energia eletrostática vem a ser muitas vezes maior do que ε.

c) A transição predita é de primeira ordem, embora, segundo ele, os experimentos parecem indicar ser de segunda ordem.

Diante destas incorreções da teoria de Slater ele propõe outro modelo baseado nos seguintes traços:

a_1) não introduzir dipolos permanentes (como fizeram as teorias de Slater,e Devonshire posteriormente) mas considerar os protons livres para se mover num certo poço de potencial V (por questões de simplicidade matemática ele aproxima este poço por um poço quadrado), representando suas interações com os vizinhas mais próximos.

A quantização deste movimento dá níveis de energias diferentes quando o hidrogênio é substituído por deutério e isto é a razão do efeito isotópico[20].

b_1) A energia de interação dipolo-dipolo não é negligenciada mas introduzida pela aproximação de campo molecular sendo, então, expressa por

$$-\frac{1}{2}\ fP^2$$

onde P é a polarização e f um fator de proporcionalidade da ordem de grandeza do fator de Lorentz.

c_1) A polarização pode ser dividida em duas partes. A primeira é a parte protônica Pp devido aos deslocamentos do proton. A segunda parte é a "polarização de base" Pg incluindo todos os outros efeitos, tal como a polarização eletrônica e iônica.

Supõe-se, também que a polarização de base é proporcional à polarização protônica.

Deste modelo obtem-se certos resultados numéricos para os parâmetros.

Ele deduz a mudança de energia na transição e acha ser da mesma ordem de grandeza que os valores observados. Contudo, as curvas teóricas no gráfico $\frac{P}{P_S}$, onde P_S é a polarização de saturação, e $\frac{T}{T_S}$, onde T_S é a temperatura crítica, estão muito abaixo das curvas experimentais.

Pirenne considera ser esta a primeira discordância entre a teoria e a experiência, sugerindo que esta discordância esteja indicando a necessidade de mudar a forma do poço de potencial dos protons.

Os trabalhos de Blinc, De Gennes e Brout [21,22,23] cuidaram de explicar tais discordâncias, por tratar quanticamente um poço de potencial com dois mínimos simétricos.

SEÇÃO 4. TEORIA DE BLINC (1959)

O modelo proposto por Blinc[21] consiste num aperfeiçoamento em relação aos seus predecessores.

Com relação aos tratamentos de Slater e de Devonshire acerca da ferroeletricidade no KH_2PO_4, os quais eram clássicas, Blinc como Pirenne, introduz a abordagem quântica.

Com respeito a Pirenne, cujo tratamento era quântico, Blinc assume que as funções potenciais protônicas tem duplo mínimo, enquanto Pirenne fazia uso de uma função potencial de um único mínimo (aproximando-a por um poço quadrado, facilitando o tratamento matemático.

E também, diferentemente de Slater, mas como Devonshire, ele usa somente forças eletrostáticas de longo alcance e não introduz as forças de curto alcance expressas pelas regras do gelo.

A teoria de Blinc, como aquela de Devonshire, consiste num acoplamento do tratamento fenomenológico com o tratamento de modelo, isto é, primeiramente ele faz uso de um modelo atômico por meio do qual calcula a energia livre e depois assume que tal função pode ser expandida, em série de Taylor, em termos de seu parâmetro de ordem, no caso a polarização.

Obtem, assim, todas as funções termodinâmicas relevantes para o estudo do mecanismo de tran

sição de fase do KH_2PO_4, a polarização, a suscetiblidade e a entropia.

O modelo proposto por Blinc baseia-se na pressuposição de que os protons na ligação O-H-O estão tunelando num campo potencial de duplo mínimo.

Os mínimos são de igual profundidade na fase paraelétrica e assimétricas devido às interações dipolo-dipolo, na fase ferroelétrica.

É evidente que o movimento de tunelamento do proton opõe à tendência para atingir a configuração de menor energia, e que quanto mais leve a partícula mais fácilmente ela pode tunelar, inibindo, desta forma, a transição de fase. Desta forma, podemos esperar uma temperatura de Curie mais alta para o caso deuterado.

Do mesmo modo como Pirenne e Devonshire (18,11) Blinc acredita ser a polarização protônica (decorrente da interação eletrostática dipolo-dipolo, portanto, forças de longo alcance) quem engatilha, ou seja, o principal responsável pela polarização espontânea.

A polarização total do cristal sendo a soma da polarização protônica Pd e da polarização de base (γF), é dado por

$$P = Pd + \gamma F \qquad (II.4.1)$$

Fazendo uso de técnicas de perturbação, Blinc obtem os autovalores (próximos do estado fundamental, da equação de onda associada com o potencial assumido (duplo mínimo).

A partir deles calcula a função de partição na presença do campo local F:

$$Z = 2\ ch\left(\frac{\lambda_o \beta_o}{kT}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\bar{E}_n}{kT}} \cdot 2\ ch\ \frac{\lambda_n \beta_n}{kT} \qquad (II.4.2)$$

onde $\beta_n = \psi_{1,n}\ H\ \psi_{2,n}\ d_x$, $\lambda_n = \left|1 + \frac{\mu^2 F^2}{\beta_n^2}\right|^{1/2}$ e $\bar{E}_n = (E_1^o + E_2^o)$

H é o hamiltoniano do sistema, μ o momento de dipolo na direção do campo local F:

$$F = E + fP \qquad (II.4.3)$$

onde f é uma constante de proporcionalidade.

A partir da função de partição, ele calcula a energia livre e, do mesmo modo que Devonshire, a expande em potências de P:

$$A_E = \frac{1}{2}\ a\ P^2 + \frac{1}{4}\ b\ P^4 \qquad (II.4.4)$$

Como $Pd = -\left(\frac{\partial A_E}{\partial F}\right)$ (II.4.5)

e $E = (1-f\gamma)F - fPd$ (II.4.6)

portanto

$$a = \frac{(1-f\gamma)F + f\left(\frac{\partial A_E}{\partial F}\right)}{(\gamma F - \left(\frac{\partial A_E}{\partial F}\right)} \qquad (II.4.7)$$

Da condição a=0, Blinc obteve a temperatura crítica T_c.

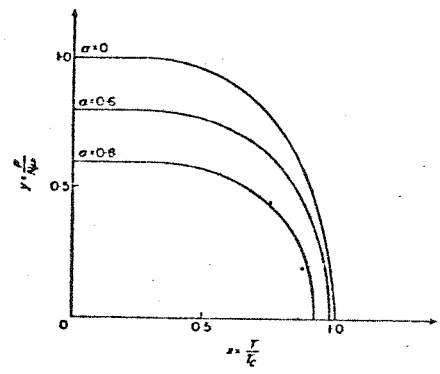
Depois de algum cálculo encontra a equação da polarização espontânea dependente da temperatura dada por

$$(\alpha^2+y^2)^{1/2} = \text{tagh}\left|\frac{(\alpha^2+y^2)^{1/2}}{x(1-\frac{1}{3}\alpha^2)}\right| \qquad (II.4.8)$$

onde $x = \frac{T}{T_c}$, $y = \frac{Pd}{N\mu}$ e $\alpha = \frac{\beta}{f\mu^2 N}$

para $\alpha=0$, o comportamento é clássico e idêntico àquele de Devonshire, isto é

$$y = \text{tagh}\,\frac{y}{x} \qquad (II.4.9)$$



Polarização expontânea normalizada em função da temperatura reduzida de acordo com a equação (II.4.8).

O modelo proposto por Blinc é capaz de explicar muitas propriedades relevantes, segundo as experiências, do fenômeno de transição de fase no KH_2PO_4, e segundo suas próprias palavras "*Como resultado da quantização do movimento protônico, as curvas de polarização para valo-*

res diferentes de α são distintamente separadas. Desde que α diminui na deuteração, a curva do KD_2PO_4 encontra-se acima da curva para KH_2PO_4, como revelado por Zwicker e Scherrer. Pela mesma razão o valor da polarização espontânea no zero absoluto é maior para o deutério do que para o hidrogênio.

Ao derivar nosso modelo, nos temos, seguindo Devonshire e Mason, considerado somente forças de longo alcance. O modelo verdadeiro, o qual deve levar em conta também interações de curto alcance, deve dar, em concordância com experimentos, transições mais agudas".

Fizemos questão de frisar tal trecho do artigo que discutimos, onde se destaca os dados de Zwicker e Scherrer[24] e os resultados teóricos obtidos por Blinc, porque tais resultados e dados foram recentemente contestados, como veremos no capítulo III.

SEÇÃO 5. O MODELO MICROSCÓPICO DOS FERROELÉTRICOS DE DE GENNES (1963)

De Gennes[22] segue a idéia de Slater de que as propriedades ferroelétricas do KH_2PO_4 podem ser inteiramente determinadas pela configuração dos protons.

Ele assume que cada proton move-se num poço de potencial fortemente anharmônico com dois mínimos. Cada proton i pode ocupar um dos dois estados $\phi_{\ell i}$, ϕ_{ri} (correspondendo aos dois mínimos do poço de potencial).

De Gennes, então, atribui um spin fictício $S_i = \frac{1}{2}$ ao i-ésimo proton, tal que $S_i^z = +\frac{1}{2}$ corresponde ao estado $\phi_{\ell i}$ e $S_i^z = -\frac{1}{2}$ ao estado ϕ_{ri}.

A energia do sistema de protons pode ser expressa na forma

$$H_{proton} = \sum_i H_1(i) + \sum_{i,j} H_2(i,j) + \cdots \qquad (II.5.1)$$

onde $H_1(i)$ representa a parte da energia que depende somente da configuração do i-ésimo proton, $H_2(i,j)$ a parte que depende da configuração par do i-ésimo e j-ésimo protons e assim por diante. São negligenciadas todas as interações de ordem superior a H_2.

Fazendo uso dos operadores descritos acima, a expressão da energia do sistema adquire a forma

$$H = -(\frac{\Gamma}{2}) \sum_i S_i^x - \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z \qquad (II.5.2)$$

onde $H(i) = -\frac{\Gamma}{2} S_i^x$

e $H_2(i,j) = J_{ij} S_i^z S_j^z$

onde $(\frac{\Gamma}{2})$ é a integral de tunelamento e J_{ij} descreve as interações entre os protons i e j.

O significado físico de cada termo no hamiltoniano (II.5.2), é o seguinte: as duas possíveis direções do i-ésimo spin S_i^z corresponde obviamente às duas posições de equilíbrio do i-ésimo proton e a componente x do i-ésimo spin S_i^x representa o pulo do i-ésimo proton do lado ϕ_{ri} para o lado $\phi_{\ell i}$ e vice-versa. Portanto, o primeiro termo de (II.5.2) representa a energia cinética enquanto o segundo termo é a energia de interação entre os protons.

O modelo é ampliado introduzindo-se o efeito de um campo externo elétrico E sobre o sistema de protons, o qual é expresso pelo termo $-\sum_i(\frac{\mu}{2}) E S_i^z$ onde μ é o momento de dipolo, encontrando-se, então, o hamiltoniano

$$H = -(\frac{\Gamma}{2}) \sum_i S_i^x - \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_i (\frac{\mu}{2}) E S_i^z \qquad (II.5.3)$$

Se assumirmos no hamiltoniano (II.5.3) que J_{ij} é interação de curto alcance (vizinhos mais próximos) entre protons e a representação de Pauli, obtemos

$$H = -J \sum_{i,j} \sigma_i^z \sigma_j^z - \sum_i (\frac{\Gamma}{2}) \sigma_i^x - \sum_i (\frac{\mu}{2}) E \sigma_i^z \qquad (II:5.4)$$

SEÇÃO 6. UM MODELO TEÓRICO PARA O $PbHPO_4$

Consiste nosso objetivo do ponto de vista físico, como já afirmado no "Avant-Propos", o estudo das propriedades termodinâmicas apresentadas pelo cristal $PbHPO_4$.

É preciso, contudo, descrever, antes de mais nada, o modelo associado a este cristal, uma vez que o procedimento utilizado consiste num tratamento por meio de modelos.

O $PbHPO_4$ bem como seu análogo deuterado são cristais com ligações de hidrogênio apresentando propriedades ferroelétricas.

Medidas de polarização e constante dielétrica para o $PbHPO_4$ e seu análogo deuterado mostraram a existência de uma transição de fase de segunda ordem (ferroelétrica-paraelétrica) em 330K e 452 K respectivamente [25].

O traço essencial da estrutura deste cristal é a existência de cadeias de tetraedros PO_4 conectados por ligações de hidrogênio sem contudo, apresentar esses contatos protônicos entre as cadeias.

Essa estrutura sugere naturalmente um modelo protônico básico na linha dos modelos de Slater-Takagi para o KH_2PO_4. Supomos que há apenas um hidrogênio por ligação mas que é permitida a formação de íons em torno de cada grupo PO_4, isto é, admitindo apenas a primeira (b1) das duas regras do gêlo afirmadas na seção 2 do capí-

tulo II. Pode-se, então, associar aos prótons dessas ligações de hidrogênio um potencial com duplo mínimo.

O estado fundamental do modelo corresponderia a uma situação onde todos os protons estariam localizados numa das posições de mínimo do duplo poço de potencial associado às ligações de hidrogênio, sem a possibilidade da existência de íons.

Contudo, além da configuração do estado fundamental, que corresponde à presença de apenas um próton próximo de cada grupo fosfato e à qual atribuímos uma energia configuracional - J por grupo PO_4, existem duas outras configurações correspondendo a presença de nenhum ou dois protons (íons positivos ou negativos) acerca de cada grupo fosfato cuja energia configuracional será dada por J.

Designando as posições protônicas por meio de uma variável de spin σ^z as energias configuracionais, decorrentes da interação entre os protons, ficam adequadamente expressas pelo termo

$$H_2 = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z \qquad \text{(II.6.1)}$$

ao longo das linhas

onde os índices referem-se ao i-ésimo e ao j-ésimo protons ao longo da cadeia, levando em conta apenas interações entre vizinhos mais próximos.

Segundo as propostas de Blinc e de Gennes, ainda deve existir uma energia associada ao tunelamento ou movimento dos protons de um mínimo do poço ao outro, movimento este responsável pela formação dos íons. Essa energia cinética pode ser expressa por

$$H_1 = \left(\frac{\Gamma}{2}\right) \sum_i \sigma_i^x \qquad \text{(II.6.2)}$$

Podemos então escrever o seguinte hamiltoniano de spin para cada uma das cadeias de ligações de hidrogênio, na presença de uma campo elétrico externo E ao longo da direção de polarização

$$H = -J \sum_{\substack{<i,j> \\ \text{ao longo} \\ \text{da cadeia}}} \sigma_i^z \sigma_j^z - \left(\frac{\Gamma}{2}\right) \sum_i \sigma_i^x - E\left(\frac{\mu}{2}\right) \sum_i \sigma_i^z \qquad \text{(II.6.3)}$$

onde $\left(\frac{\mu}{2}\right)$ é o momento de dipolo microscópico.

Vamos sofisticar, ainda mais, nosso modelo admitindo que existe uma interação fraca e de longo alcance entre as cadeias deste cristal[26].

A admissão da presença de uma interação de longo alcance no nosso cristal é equivalente à modificação no modelo protônico básico de Slater-Takagi proposto por Silsbee, Uehling e Schmidt pela inclusão de efeitos de longo alcance[26.1].

Com essa modificação, a admissão de uma interação de longo alcance, o resultado é um modelo contendo forças de longo e curto alcance. Como sabemos, efeitos de longo alcance podem ser representados num modelo microscópico pela aproximação de campo médio [1].

Deste modo, para representar adequadamente o comportamento termodinâmico do nosso cristal $PbHPO_4$, acrescentamos ao modelo acima (II.6.3) uma interação entre cadeias na aproximação de campo médio, obtendo o seguinte hamiltoniano efetivo

$$H = -J \sum_{\substack{(i,j) \\ \text{ao longo das cadeias}}} \sigma_i^z \sigma_j^z - \sum_i \left(\frac{\Gamma}{2}\right) \sigma_i^x - \sum_i \left(\frac{\mu}{2}\right) E\, \sigma_i^z - \eta J \sum_{\substack{i,j \\ \text{entre as cadeias}}} \langle \sigma_i^z \rangle \sigma_j^z \qquad \text{(II.6.4)}$$

onde η e J e Γ são parâmetros teóricos que devem ser ajustados com os dados experimentais.

Os hamiltoniano (II.6.4), que representa o modelo mais geral para os cristais em que estamos interessados, já foi considerado por de Carvalho e Salinas e por Plascak [45] na ausência do termo de tunelamento. Portanto, a contribuição do nosso trabalho consiste na consideração expressa deste termo, de acordo com as idéias de Blinc e de Gennes. Para $\Gamma=0$, Plascak mostrou que era possível obter exatamente a energia livre correspondente ao hamiltoniano (II.6.4) através de um esquema variacional baseado

na desigualdade de Bogoliubov. Entretanto, na presença do termo de tunelamento, não é possível obter uma solução exata (porque na há solução exata para o modelo unidimensional de Ising na presença de campos transversais e longitudinais). Neste trabalho vamos então utilizar uma solução aproximada que será desenvolvido no capítulo V.

Ao invés de trabalhar diretamente com o hamiltoniano (II.6.4), vamos na maior parte deste trabalho considerar um hamiltoniano mais geral dado por

$$H= -J \sum_{(i,j)} \sigma_i^z \sigma_j^z - \eta J \sum_{i,j} \sigma_i^z \sigma_j^z - (\frac{\Gamma}{2}) \sum_i \sigma_i^x - E(\frac{\mu}{2}) \sum_i \sigma_i^z \tag{II.6.5}$$

onde a primeira soma deve ser realizada sobre os vizinhos mais próximos.

Quando $\eta=0$, este é o hamiltoniano do modelo de Ising na presença de um campo transverso. Quando a primeira soma envolver interações apenas dentro de linhas do cristal (isto é, quando o número de coordenação for $z=2$) e a segunda soma for tratada na aproximação de campo molecular, vamos obter o hamiltoniano(II.6.4) que corresponde ao modelo do cristal $PbHPO_4$.

Ao longo do nosso trabalho o hamiltoniano (II.6.5) será denominado de modelo I. O nosso interesse em estudá-lo na situação em que $\eta=0$ prende-se ao fato de precisávamos testar as aproximações que seriam utiliza

das no caso do hamiltoniano (II.6.4). Não devemos esquecer que o modelo do $PbHPO_4$ é um caso particular do modelo I.

C A P Í T U L O III

Neste capítulo vamos inicialmente tratar o modelo I no caso $\eta=0$, na aproximação de campo médio fazendo uso da metodologia variacional [27,28].

Sabe-se, como vimos no capítulo I, que os resultados obtidos na aproximação de campo médio, dão pelo menos uma idéia qualitativa do comportamento termodinâmico de modelos estatísticos. Por isso e devido, ainda, à sua simplicidade matemática, a aproximação de campo médio deve sempre ser utilizada em primeiro lugar para estudar quaisquer modelos de fenômenos cooperativos.

A seguir vamos modificar o modelo, no sentido de abandonar completamente os efeitos quânticos e apresentar uma solução rigorosa para um "modelo esférico na presença de campo transversal".

O modelo esférico é na realidade uma corruptela do nosso modelo original.

No entanto, sua solução também pode ser fácilmente obtida e muitas vezes oferece indicações qualitativas sobre o comportamento do modelo mais realista.

Como o procedimento a ser utilizado para resolver o modelo na aproximação de campo médio é o da metodologia variacional vamos, antes de tudo, descrevê-lo.

O método variacional se baseia na chamada desigualdade de Bogoliubov[28].

$$\psi(H) \leq \psi(H_0(h)) + \langle H-H_0 \rangle_0 = \phi(h) \qquad \text{(III.1)}$$

$\psi(H)$ é a energia livre associada ao nosso modelo de hamiltoniano H. $\psi(H_0(h))$ é a energia livre associada com o hamiltoniano de tentativa $H_0(h)$ e $\langle H-H_0 \rangle_0$ significa uma média estatística tomada com relação ao hamiltoniano de tentativa $H_0(h)$ e h é uma parâmetro teórico variacional.

O uso desta metodologia variacional assenta-se num pressuposto fundamental, a saber: o de que a energia livre real do sistema $\psi(H)$ coincide com o valor mínimo do membro direito da desigualdade (III.1).

É fácil ver que o cálculo deste valor mínimo depende de maneira direta da escolha do hamiltoniano H_0, o qual, necessariamente, deve ser mais simples do que H, condição de aplicabilidade do próprio método.

Em suma, a metodologia consiste em escolher uma forma, adequada, parametrizada de H_0, minimizar $\psi(h)$ em relação aos parâmetros de H_0, no caso h, e identificar o valor de $\psi(H)$ com o mínimo de $\phi(h)$, isto é,

$$\psi(H) = \phi(h_0) \qquad \text{(III.2)}$$

onde

$$\left| \frac{\partial \phi(h)}{\partial h} \right|_{h=h_0} = 0 \qquad \text{(III.3)}$$

SEÇÃO 1 - APLICAÇÃO DA METODOLOGIA VARIACIONAL: Caso do modelo I, para $\eta=0$, na aproximação de campo médio.

Assumindo que $\eta=0$ em I, o modelo resultante desta simplificação é dado por

$$H= -J \sum_{<i,j>} \sigma_i^z \sigma_j^z - (\frac{\mu}{2})E \sum_{i=1}^{N} \sigma_i^z - (\frac{\Gamma}{2}) \sum_{i=1}^{N} \sigma_i^x \qquad (III.1.1)$$

A aplicação, aqui, da metodologia variacional assenta-se em supor um hamiltoniano de tentativa dado por

$$H_o(h) = - h\sigma_1^z - (\frac{\Gamma}{2}) \sigma_1^x \qquad (III.1.2)$$

A energia livre $\psi(H_o(h))$ associada ao hamiltoniano de tentativa (III.1.2) é dada por:

$$\psi(H_o(h)) = - NkT \ \ell n \ Z_1 \qquad (III.1.4)$$

onde

$$Z_1 = Tr \ e^{-\beta H_o(h)} = 2 \cos h \ \beta \bar{H}_o(h) \qquad (III.1.5)$$

e

$$\overline{H}_o(h) = ((h)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2)^{1/2} \qquad (III.1.6)$$

Enquanto que a média estatística é

$$< H-H_o >_o = - J N \frac{z}{2} R^2 - (\frac{\mu}{2}) E N R + h N R \qquad (III.1.7)$$

onde

$$R = <\sigma_i z> = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ell n Z_1 \qquad (III.1.8)$$

e z é o número de coordenação da rede.

Fazendo uso das relações (III.1.4) e (III.1.7), a expressão (III.1) pode ser escrita como:

$$\phi(h) = - N kT \ell n Z_1 - J N \frac{z}{2} R^2 - (\frac{\mu}{2}) E N R + h N R$$

$$(III.1.9)$$

Utilizando esta expressão, segundo a relação (III.3),obtemos para h_o o valor

$$h_o = ((\frac{\mu}{2}) E + JzR) \qquad (III.1.10)$$

Deste modo a relação (III.1.8) fica totalmente determinada; como a polarização é definida por

$$P = N(\frac{\mu}{2}) < \sigma_i z> , \qquad (III.1.11)$$

escrevemos

$$P = N\left(\frac{\mu}{2}\right) . \frac{\text{tagh}\ \beta\ \overline{H}_0}{\overline{H}_0}\left(\left(\frac{\mu}{2}\right) E + J\ z\ \langle\sigma_1^z\rangle\right) \qquad \text{(III.1.12)}$$

A suscetibilidade isotérmica a campo zero é definida por

$$\chi_T = \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{E=0} \qquad \text{(III.1.13)}$$

Levando em conta a relação (III.1.12) e lembrando que na fase paraelétrica a campo nulo a polarização é nula, isto é, $\langle\sigma_i^z\rangle = 0$, obtemos para a suscetibilidade que

$$\chi_T = \frac{N\left(\frac{\mu}{2}\right)^2 \text{tag h}\ \beta\ \frac{\Gamma}{2}}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right) - J\ z\ \text{tagh}\ \beta\ \frac{\Gamma}{2}} \qquad \text{(III.1.14)}$$

A transição de fase ocorre numa temperatura crítica T_c onde $\chi_T^{-1} = 0$, ou seja [10],

$$\left(\frac{\Gamma}{2}\right) = J\ z\ \text{tagh}\ \frac{1}{2}\beta_c\Gamma \qquad \text{(III.1.15)}$$

Expandindo a expressão da suscetibilidade, isto é, (III.1.14) em potências de (βJ), encontramos que

$$\chi_T = N\beta\left(\frac{\mu}{2}\right)^2 \left| \frac{2}{(\beta\Gamma)}\ \text{tagh}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma + \frac{4z}{(\beta\Gamma)^2}\ \text{tagh}^2\ \frac{1}{2}\beta\Gamma\ (\beta J) + \right.$$

$$\left. + \frac{8\ z^2}{(\beta\Gamma)^3}\ \text{tagh}^3\ \frac{1}{2}\beta\Gamma\ (\beta J)^2 + \cdots \right| \qquad \text{(III.1.16)}$$

Comparando tal expressão com a expansão exata em séries de suscetibilidade para o nosso modelo (η=0), obtida no capítulo IV, podemos constatar que a aproximação de campo médio proporciona um domínio de validade até primeira ordem em (βJ).

A polarização de saturação é obtida quando T→0 na expressão

$$\bar{H}_0 = z\,J\ \mathrm{tagh}\ \frac{1}{2}\bar{H}_0 \qquad \text{(III.1.17)}$$

Deste modo obtemos

$$\langle\sigma^z\rangle = \left(1-\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \frac{1}{(zJ)^2}\right)^{1/2} \qquad \text{(III.1.18)}$$

de onde verificamos a dependência da polarização com a integral de tunelamento e por conseguinte com a massa de partícula que tunela manifestando assim um efeito isotópico.

Expandindo a expressão da suscetibilidade (III.1.14) próxima a temperatura crítica, obtemos a lei de Curie-Weiss, ou seja,

$$\chi_T = \frac{C}{T-T_c}$$

$$\text{onde}\quad C = \frac{N\left(\frac{\mu}{2}\right)^2 k\, T_c^{\,2}}{\left((zJ)^2-\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2\right)} \qquad \text{(III.1.19)}$$

Uma análise qualitativa das expressões anteriores nos fornece uma série de informações relevantes do fenômeno de transição que apresenta o modelo.

Em primeiro lugar podemos notar que a temperatura crítica, dada pela expressão (III.1.15), depende do campo de tunelamento ou integral de tunelamento Γ, predizendo assim um efeito isotópico; isto é, se a massa da partícula que tunela aumenta e consequentemente o valor da integral de tunelamento diminui a temperatura crítica aumenta. Efeito este já observado há muito tempo, como vimos no capítulo II, em ferroelétricos com ligações de hidrogênio quando substituimos o proton pelo deutério e explicado pela primeira vez por Pirenne [18,19] e posteriormente por Blinc [21]. Como comentamos anteriormente o efeito isotópico aparece também na polarização de saturação.

Outro resultado que podemos observar é a dependência da constante de Curie (III.1.19) com a integral de tunelamento. Além disto, quando o campo de tunelamento transversal $(\frac{\Gamma}{2})$ for maior do que o valor do campo de interação longitudinal zJ, não há ocorrência de transição de fase, isto,e, não há nenhum ordenamento uma vez que a expressão (III.1.15) não apresenta solução real para T_c. O sistema é então paraelétrico em todas as temperaturas.

Todos esses resultados foram obtidos por Blinc, em 1959, no artigo comentado no capítulo II.

Posteriormente, eles também foram obtidos no contexto do modelo de De Gennes (expressão II.6.5 com $\eta=0$), através das técnicas usuais de campo médio. Na nossa apresentação obtemos essencialmente os mesmos resultados utilizando um tratamento variacional baseado na desigualdade de Bogoliubov.

Como já nos referimos antes, todos esses resultados de Blinc são corroborados pelos experimentos de Zwicker e Scherrer. Porém, recentes medidas da constante dielétrica feitas por R.J.Mayer e J.L.Bjorkstam [29] parecem justificar mais os resultados experimentais de Bantle[30], os quais não revelaram nenhum efeito isotópico na polarização espontânea.

Em vista disto, Tokunaga e Matsubara[31] apontaram que o modelo de Blinc (De Gennes), o qual considera somente o sistema de protons, é não só insuficiente mas também incapaz de explicar a ausência de um efeito isotópico apreciável na polarização saturada. Tal visão é partilhada e desenvolvida também por Kobayashi[32].

Devemos lembrar que, de acordo com a teoria de Slater, discutida na segunda seção do capítulo II, a temperatura de Curie T_c depende apenas de ε, a diferença de energia entre duas configurações diferentes, onde seria difícil assumir que ε tem uma forte dependência com a massa da apartícula (hidrogênio ou deutério). Por outro lado, a teoria de Slater ganhou novo alento com experiências realizadas nos últimos dez anos, que indicam, ao contrário do que se pensava, que a transiçao de fase do KH_2PO_4 é de primeira ordem e não de segunda ordem[33].

Ao longo da nossa exposição dos diversos modelos utilizados para explicar a transição de fase no KH_2PO_4, no capítulo II, pudemos constatar a dificuldade de se decidir, pelos resultados experimentais apresentados, entre a transição de fase de primeira ordem e a de segunda ordem. Blinc no seu artigo afirma *"O modelo verdadeiro, o qual deve levar em conta também forças de longo alcance, deve dar, em concordância com os experimentos, transições mais agudas"* (21).

SEÇÃO 2 - MODELO ESFÉRICO MÉDIO ANISOTRÓPICO

Num artigo publicado na revista Physics Today, intitulado "The work of T.H. Berlin in Statiscal Mechanics - a personal reminiscence", M.Kac traça um histórico do modelo esférico [34].

Incentivado por Uhlenbeck, em 1947, a estudar o modelo de Ising e a esclarecer a solução bidimensional apresentada por Onsager, M.Kac foi conduzido, pelos obstáculos encontrados neste trabalho, a "resolver um problema similar àquele que deveria solucionar". Segundo Kac, este novo problema consistia em "substituir os spins discretos que aparecem no hamiltoniano de Ising por "spins" contínuos distribuidos de acordo com a distribuição Gaussiana".

Para melhor compreendermos esta nova abordagem e seu posterior desdobramento, consideremos o seguinte hamiltoniano:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}'} J^{\alpha}_{\vec{\ell},\vec{\ell}'} S^{\alpha}_{\vec{\ell}} . S^{\alpha}_{\vec{\ell}} - g\,\mu_{\beta} \sum_{\vec{\ell}} H^{\alpha} S^{\alpha}_{\vec{\ell}} \qquad \text{(III.2.1)}$$

onde $\vec{\ell}$ é o valor da rede de uma rede cristalina d-dimensional com N pontos, nos quais se localizam os átomos magnéticos, g é o fator de Landé, μ_{β} é o magneton de Bohr, $S^{\alpha}_{\vec{\ell}}$ é o operador de "spin" correspondente ao átomo magnético localizado no ponto $\vec{\ell}$ e $J^{\alpha}_{\vec{\ell},\vec{\ell}'}$ é a integral de "exchange, H^{α} o campo magnético aplicado e α a orientação adotada (estamos usando um índice α porque posteriormente vamos generalizar o modelo).

A energia de cada configuração associada com o Hamiltoniano (II.2.1) será dada por:

$$E\{\sigma^{\alpha}\} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}'} J^{\alpha}_{\vec{\ell},\vec{\ell}'} \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}} \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}'} - m \sum_{\vec{\ell}} H^{\alpha} \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}} \qquad (III.2.2)$$

onde m representa o momento magnético de spin e as variáveis escalares $\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}}$ associados a cada um dos pontos da rêde assumem valores +1 e -1.

Uma vez dado o Hamiltoniano do sistema, consiste no objetivo (Capítulo I) calcular a função de partição associada a este Hamiltoniano, isto é,

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} \qquad (III.2.3)$$

Fazendo uso da expressão da energia configuracional(III.2.2) reescrevemos a função de partição(III.2.3) como a

$$Z = \sum_{\{\sigma^{\alpha}\}} e^{-\beta E\{\sigma^{\alpha}\}} \qquad (III.2.4)$$

onde $\sum_{\{\sigma^{\alpha}\}}$ significa uma soma sobre todas as 2^N configurações de spin.

A proposta inicial de M.Kac consistia em transformar as variáveis escalares $\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}}$ ocorrendo na expressão (III.2.2), onde assumem os valores discretos ± 1, em variáveis contínuas cujo domínio era então a reta real e em assumir que a probabilidade de achar um dado spin $\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}}$ entre $\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}}$ e $\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}} + d\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}}$ é dado por uma distribuição gaussiana, isto é, $e^{-z(\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}})^2}$ onde z é uma constante positiva.

Este modelo cuja função de partição se escreve como

$$Z_N(\beta,H) = \int_{-\infty}^{\infty} \int e^{-\beta E\{\sigma^\alpha\} - z\sum_{\vec{\ell}}(\sigma^\alpha_{\vec{\ell}})^2} \prod_{\vec{\ell}} d\sigma^\alpha_{\vec{\ell}} \qquad \text{(III.2.5)}$$

ficou conhecido como modelo Gaussiano.

Kac ficou surpreendido e entusiasmado com a rapidez com que encontrou uma solução para este modelo.

Contudo, este entusiasmo inicial logo se arrefeceu ao notarem, ele e Uhlenbeck, que a solução apresentava o defeito de não ser definida abaixo da temperatura crítica (a função de partição torna-se complexa);nas palavras de Kac "ela (a solução) sofria do que pode ser chamado a "low temperature catastrophe".

O objetivo do trabalho, então, deslocou-se para a tentativa de livrar-se, de desfazer-se da "low-temperature Catastrophe", o que finalmente ocorreu quando ele, Kac, estabeleceu uma nova condição para as variáveis de spin, isto é, que $\sum_{\vec{\ell}} \sigma^{\alpha\,2}_{\vec{\ell}} = N$ onde N é o número de lugares da rêde.

Sob esta condição, a função de partição do novo modelo tomou a seguinte forma

$$Z_N(\beta,H) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha_0 - i\infty}^{\alpha_0 + i\infty} e^{Nz}\, \Xi_N(\beta,H,z)\, dz \qquad \text{(III.2.6)}$$

onde

$$\Xi_N(\beta,H,z) = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int e^{-\beta E\{\sigma^\alpha\} - z\sum_{\vec{\ell}} (\sigma^\alpha_{\vec{\ell}})^2} \prod_{\vec{\ell}} d\sigma^\alpha_{\vec{\ell}} \quad \text{(III.2.7)}$$

Com este modelo, Kac atingiu seu objetivo, que era o de livrar-se da catástrofe, porém, em compensação, o cálculo da função de partição (III.2.6) tornou-se muito mais difícil, como ele mesmo afirma, que no caso anterior do modelo gaussiano.

Uma solução explicita em três dimensões foi apresentada logo depois por T.Berlin, consistindo, essencialmente, na diagonalização da forma quadrada do argumento da função exponencial e posterior integração na variável z para grandes valores de N, por meio do método do ponto de sela.

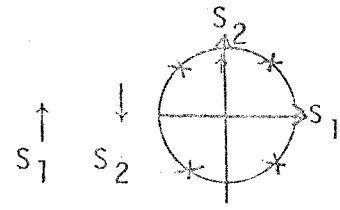
Este modelo ficou conhecido como modelo esférico e a razão deste nome pode ser apreciado por uma maneira geométrica de descrevê-lo proporcionada pelos seus descobridores Kac e Berlin, vamos supor que temos N spin $\vec{\sigma}^\alpha_{\vec{\ell}}$. Construamos um espaço cartesiano N-dimensional. Um ponto P neste espaço é representado por um conjunto de N coordenadas $\{\sigma^\alpha_{\vec{\ell}}\}$. O ponto P representa uma configuração de spins do modelo de Ising se $\sigma^\alpha_{\vec{\ell}} = \pm 1$. As 2N configurações do modelo de Ising são vértices de um cubo N-dimensional.

Vamos considerar uma esfera circunscrita a este hipercubo. O raio desta esfera é $N^{1/2}$ e os pontos na esfera são dados pela equação $\sum_{\vec{\ell}} \sigma^{\alpha\,2}_{\vec{\ell}} = N$ (35).

Para termos uma imagem concreta do modelo esférico podemos utilizar um exemplo completo de Stanley [4]

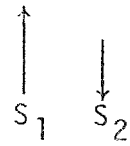
$N=2$; $2^2 = 4$ estados

Modelo de Ising



$$S_1^2 = 1$$
$$S_2^2 = 1$$
$$S_1^2+S_2^2=2$$

Modelo esférico



$$S_1^2+S_2^2= 2$$

Tão logo Kac e Berlin publicaram em 1952 o artigo do qual extraímos a passagem anterior acerca do modo geométrico de encarar o modelo esférico, e no qual expunham ambos os modelos (Gaussiano e esférico) e suas respectivas soluções, Lewis e Wannier, nove meses depois, observaram, noutro artigo [36], que uma simplificação podia ser introduzida na solução do modelo esférico evitando a integração de ponto de sela.

Esta simplificação consistia "em considerar um "ensemble" que fosse canônico tanto em relação $E\{\sigma\}$ quanto em relação a $\sum_{\vec{\ell}} \sigma_{\vec{\ell}}^{\alpha 2}$. A "função de partição grande canônica "desse ensemble" é justamente $\Xi_N(\beta,H,Z)$, onde z é agora uma variável conjugada a $\sum_{\vec{\ell}} \sigma_{\vec{\ell}}^{\alpha 2}$. O campo es-

férico z, para um dado valor de β e H, é fixado pela condição esférica[23].

$$< \sum_{\vec{\ell}} \sigma^{\alpha 2}_{\vec{\ell}} > = - \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_N = N \qquad \text{(III.2.8)}$$

Tal modelo ficou conhecido como modelo esférico médio. E é com a sua solução que vamos nos preocupar e que preenche nossos objetivos estipulados na introdução a este capítulo.[36.1]

A Hamiltoniana que nos interessa não é precisamente aquela dada pela expressão(III.2.1) mas uma que leve em conta todas as dimensões do spin, como

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}} \sum_{\alpha=x,y,z} J^{\alpha}_{\vec{\ell},\vec{\ell}} S^{\alpha}_{\vec{\ell}} \cdot S^{\alpha}_{\vec{\ell}} - m \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\alpha} H^{\alpha} . S^{\alpha}_{\vec{\ell}} \qquad \text{(III.2.9)}$$

A função de partição grande canônica (III.2.7) associada com o hamiltoniano (III.2.9) tem a forma

$$\Xi_N(\beta, H, z) = \int_{\infty}^{\infty} \cdots \int e^{-\beta E\{\sigma\} - z \sum_{\vec{\ell}} \sigma^{\alpha 2}_{\vec{\ell}}} \prod_{\vec{\ell}} d\sigma_{\vec{\ell}} \qquad \text{(III.2.10)}$$

onde $E\{\sigma\} = - \frac{1}{2} \sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}} \sum_{\alpha} J^{\alpha}_{\vec{\ell},\vec{\ell}} \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}} \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}} - m \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\alpha} H^{\alpha} . \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}}$ (III.2.11)

e os spins encontram-se sujeitos à condição esférica, isto é,

$$< \sum_{\vec{\ell},\alpha} \sigma^{\alpha\, 2}_{\vec{\ell}} > = - \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_N = N \qquad \text{(III.2.12)}$$

A variável z será expressa em termos de outra variável , o potencial esférico μ, através da equação

$$z = \beta\mu \qquad \text{(III.2.13)}$$

A única condição que impomos sobre o integral de "exchange" é que ela dependa apenas das localizações relativas dos pontos $\vec{\ell}$ e $\vec{\ell}'$, isto é, que

$$J^{\alpha}_{\vec{\ell},\vec{\ell}'} = J^{\alpha}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') = J^{\alpha}(\vec{\ell}'-\vec{\ell}) \qquad \text{(III.2.14)}$$

Reescrevendo as expressão (III.2.10) em termos da nova variável μ, obtemos

$$\Xi_N(\beta,H,\mu) = \int_{\infty}^{\infty} --- \int e^{-\beta E\{\sigma\}-\beta\mu \sum_{\vec{\ell},\alpha} \sigma^{\alpha^2}_{\vec{\ell}}} \prod_{\vec{\ell},\alpha} d\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}} \qquad \text{(III.2.15)}$$

e também a condição esférica (III.2.11) encontramos

$$\langle \sum_{\vec{\ell}\alpha}\sum_{\vec{\ell}} \sigma^{\alpha\ 2}_{\vec{\ell}} \rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu} \ln \Xi_N = N \qquad \text{(III.2.16)}$$

No que diz respeito ao número de pontos da rêde, assumimos que existem L pontos em cada direção, perfazendo um total de $N = L^d$ pontos.

O argumento da exponencial que aparece na expressão (III.2.15), isto é,

$$Q = -\beta E\{\sigma\} - \beta\mu \sum_{\vec{\ell},\alpha} \Sigma\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}}{}^{2} =$$

$$= \frac{1}{2}\beta \sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}'} \sum_{\alpha} J^{\alpha}_{\vec{\ell},\vec{\ell}'} \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}_0} \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}'} + \beta m \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\alpha} H^{\alpha}\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}} - \beta\mu \sum_{\vec{\ell}'} \sum_{\alpha} \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}}{}^{2} \qquad \text{(III.2.17)}$$

é uma forma quadrática.

O cálculo da função de partição, ou seja, a integração da expressão (III.2.15) é realizada graças a certas propriedades associadas com a forma quadrática (III.2.17) descrevendo a energia de interação do sistema [35].

A forma quadrática é simétrica devido à relação (III.2.14), portanto, suadiagonalização é sempre possível por meio de uma transformação ortogonal [37].

Considerando a seguinte transformação ortogonal das variáveis de spin $\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}}$, isto é,

$$\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \sigma^{\alpha}_{\vec{k}} e^{ik\vec{\ell}} \qquad \text{(III.2.18)}$$

onde $\vec{k}$ pertence à primeira zona de Brillouin a seguinte condição cíclica de contorno

$$\sigma^{\alpha}_{\vec{\ell} + L.a_1} = \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell} + L.a_2} = \sigma^{\alpha}_{\vec{\ell}} \qquad \text{(III.2.19)}$$

tornamo-nas capazes de diagonalizar a expressão(III.2.17) obtendo

$$Q = -\beta \sum_{k,\alpha} \left|\mu - \frac{1}{2}\, \tilde{J}^{\alpha}(\vec{k})\right| \tilde{\sigma}^{\alpha}_{\vec{k}}\, \tilde{\sigma}^{\alpha}_{-\vec{k}} + \sqrt{N}\, \beta m \sum_{\alpha} H^{\alpha} \sigma_{o}^{\alpha} \qquad \text{(III.2.20)}$$

Por meio da transformação definida pela expressão (III.2.18) estabelecemos uma transformação de conjunto de variáveis escalares $\{\sigma_{\vec{\ell}}^{\alpha}\}$ para um conjunto de variáveis complexas $\{\tilde{\sigma}_{k}^{\alpha}\}$.

Essas variáveis complexas $\{\tilde{\sigma}_{k}^{\alpha}\}$ podem ser expressas por meio de um conjunto de variáveis reais $\{X_{k}^{\alpha}, Y_{k}^{\alpha}\}$ segundo a expressão

$$\tilde{\sigma}^{\alpha}_{\vec{o}} = X^{\alpha}_{\vec{o}}\ , \quad \tilde{\sigma}^{\alpha}_{k} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(X^{\alpha}_{\vec{k}} + iY^{\alpha}_{\vec{k}}\right) \qquad \vec{k} > 0 \qquad \text{(III.2.21)}$$

Fazendo uso da relação (III.2.21) a expressão (III.2.20) toma a forma

$$Q = -\beta \sum_{k,\alpha} \left|\mu - \frac{1}{2}\tilde{J}^{\alpha}(k)\right| \left(X_{k}^{\alpha 2} + Y_{k}^{\alpha 2}\right) - \sum_{\alpha} \beta \left|\mu - \frac{1}{2}\, \tilde{J}^{\alpha}(0)\right| X^{\alpha 2}_{\vec{o}} +$$

$$+ \sqrt{N}\, \beta m \sum_{\alpha} H^{\alpha}\, X^{\alpha}_{\vec{o}} \qquad \text{(III.2.22)}$$

e a função de partição (III.2.14) por meio da expressão (III.2.22) se transforma em

$$\Xi_N(\beta, H, \mu) = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int \prod_{\alpha} dX_{o}^{\alpha}\, e^{-\beta\left|\mu - \frac{1}{2} J^{\alpha}(0)\right| X^{\alpha\ 2}_{\vec{o}} + \sqrt{N}\beta m\, H^{\alpha} X^{\alpha}_{o}}$$

$$\prod_{k>0} \prod_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int dX^{\alpha}_{\vec{k}}\, dY^{\alpha}_{\vec{k}}\, e^{-\beta\left|\mu - \frac{1}{2}\tilde{J}^{\alpha}(k)\right| \left(X_{k}^{\alpha 2} + Y_{k}^{\alpha 2}\right)} \qquad \text{(III.2.23)}$$

Para o cálculo das integrais anteriores (III.2.23) fazemos uso do resultado familiar

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2+Bx}\, dx = \left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2} e^{\frac{B^2}{4A}} \qquad \text{(III.2.24)}$$

onde $A>0$

Deste modo

$$\Xi_N(\beta,H,\mu)=\left(\frac{\Pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \exp^{\left(\sum_\alpha \frac{\beta N(mH_\alpha)^2}{4\left|\mu-\frac{J^\alpha(0)}{2}\right|}\right)} \prod_{\vec{k},\alpha} \left|\mu-\frac{\hat{J}_\alpha(k)}{2}\right|^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{(III.2.25)}$$

Da expressão (III.2.24) é fácil de se ver que o resultado anterior somente tem sentido para os valores do potencial esférico μ satisfazendo a desigualdade

$$\mu > \frac{1}{2} J^\alpha(\vec{k}) \qquad \forall\, \vec{k} \in \text{primeira zona de Brillouin} \quad \text{e} \quad \forall \alpha \in \{x,y,z\} \qquad \text{(III.2.26)}$$

E a condição esférica (III.2.12) fica

$$\sum_\alpha \frac{\beta(m\, H_\alpha)^2}{4\left|\mu-\frac{J^\alpha(0)}{2}\right|^2} + \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k},\alpha} \frac{1}{\left|\mu-\frac{J^\alpha(k)}{2}\right|} = \beta \qquad \text{(III.2.27)}$$

SEÇÃO 3. ANÁLOGO ESFÉRICO DO MODELO DE ISING COM CAMPO TRANSVERSO

Com o propósito de obter o modelo I ($\eta = 0$) a partir do modelo esférico anteriormente discutido vamos estabelecer algumas restrições e definições.

Vamos considerar apenas o caso de uma rêde cúbica com parâmetro de rêde igual a um e com interações restritas aos primeiros vizinhos. Sendo J^α a integral de "exchange" com os primeiros vizinhos.

Para podermos discutir acerca do comportamento crítico do modelo em questão vamos definir o potencial esférico μ_c e o vetor de onda crítico $\vec{k}_c$ por meio da relação

$$\mu_c = \max_{\vec{k},\alpha} \{ \frac{1}{2} \tilde{J}^\alpha (\vec{k}) \} = \frac{1}{2} \tilde{J}^\alpha (\vec{k}_c) = \mu_m \qquad \text{(III.3.1)}$$

$$\text{onde} \quad \tilde{J}^\alpha (k) = \sum_{\vec{\ell}} J^\alpha (\vec{\ell}) \, e^{-i\vec{k}\vec{\ell}} = \sum_{\vec{\ell}} J^\alpha (\vec{\ell}) \cos \vec{k}\,\vec{\ell} \qquad \text{(III.3.2)}$$

Fazendo uso da pressuposição de considerarmos apenas interações entre vizinhos mais próximos obtemos das expressões anteriores que

$$\tilde{J}^\alpha(k) = 2 J^\alpha (\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z) \qquad \text{(III.3.3)}$$

Seja, então

$$J^z = J > 0 \text{ caso ferromagnético} \qquad \text{(III.3.4)}$$

$$J^y = J^x = 0$$

$$H^x = H_\perp$$

$$H^z = H_\parallel$$

$$H^y = 0$$

Substituindo estas condições na expres- (III.2.27) da condição esférica encontramos

$$\beta = \frac{\beta\,(m\,H_\parallel)^2}{4\left|\mu - \frac{\tilde{J}^z(0)}{2}\right|^2} + \frac{\beta(m\,H_\perp)^2}{4\mu^2} + \frac{1}{2N}\sum_k \frac{1}{\left|\mu - \frac{\tilde{J}^z(k)}{2}\right|} \qquad \text{(III.3.5)}$$

Deste modo a temperatura crítica para uma magnetização espontânea (H =0) é dada por

$$\beta_c = \frac{\beta_c(m\,H_\perp)^2}{4\mu_c^{\,2}} + \frac{1}{2N}\sum_k \frac{1}{\left|\mu_c - \frac{J^z(k)}{2}\right|} \qquad \text{(III.3.6)}$$

No caso ferromagnético (J>0) favorece-se o alinhamento paralelo dos spins e é então fácil ver que o vetor de onda crítico e o potencial esférico crítico são

$$\vec{k}_c = 0$$

$$\mu_c = \frac{1}{2}\,\tilde{J}^{\alpha'}(0) = 3\,J \qquad \text{(III.3.7)}$$

onde usamos as expressões (III.3.1), (III.3.3) e (III.3.4)

Agora, utilizando-se a relação bem conhecida

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \qquad \text{(III.3.8)}$$

válida para uma rêde 3-dimensional com volume de célula unitária igual a V e N suficientemente grande, podemos reescrever (III.3.6) sob a forma

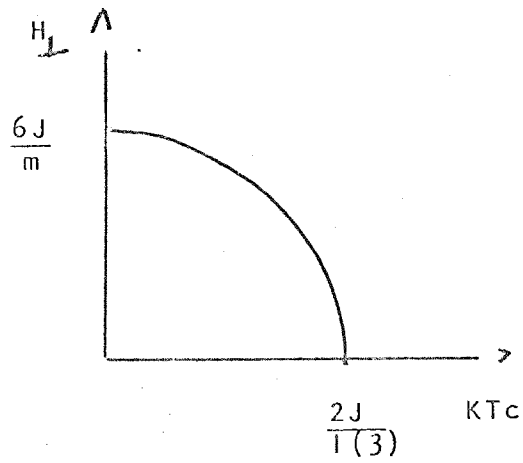
$$\beta_c = \frac{\beta_c \, (m \, H_\perp)^2}{36 \, J^2} + \frac{1}{2J} \, I(3) \qquad \text{(III.3.9)}$$

onde $I(3) = \dfrac{V}{N(2\pi)^3} \displaystyle\int \frac{d^3k}{3-(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z)}$

(III.3.10)

Reescrevendo (III.3.9), encontramos finalmente que

$$kT_c = \frac{36 \, J^2 - m^2 H_\perp^2}{36 \, J^2} \cdot \frac{2J}{I(3)} \qquad \text{(III.3.11)}$$



A expressão (III.3.11) fornece a dependência da temperatura de transição com o campo transverso (campo de tunelamento) proporcionando uma transição de fase de segunda ordem, semelhante, assim, na forma, obtivemos na seção I deste capítulo.

C A P Í T U L O IV

Depois de termos descrito e aplicado, num caso particular, o método variacional, vamos estudar, neste capítulo, uma técnica de expansão (exata) em séries, aplicando-a ao modelo I, no caso em que $\eta=0$.

Elliot e Wood[38] foram os primeiros a propor este procedimento o qual desenvolveram a partir dos trabalhos, envolvendo técnicas diagramáticas, de Matsubara [39]. Eles obtiveram expressões analíticas apenas para os três primeiros coeficientes da expansão em série da suscetibilidade do modelo.

Além de procedermos uma análise de tal técnica estabelecendo suas etapas e regras de manipulação diagramáticas, calculamos o quarto coeficiente da expansão da suscetibilidade do modelo referido e fizemos uso da série para discutir da qualidade dos coeficientes da expansão do calor específico. Com isto, pudemos observar da importância da especificidade da rede envolvida nos cálculos e discutir da qualidade de outros procedimentos, de seus limites de validade e das causas destes limites.

Mais, esta técnica é usada juntamente com a metodologia variacional, no próximo capítulo, para obtermos uma expressão da suscetibilidade do modelo I e assim discutir a temperatura crítica e a polarização deste modelo.

SEÇÃO 1. DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO DE EXPANSÃO

Vamos reescrever o hamiltoniano do modelo (II.5.4) fazendo uso da seguinte notação:

$$H_E = -\sum_i E\,\sigma_i^z \qquad \text{(IV.1.1)}$$

$$H_\Gamma = -\sum_i \left(\frac{\Gamma}{2}\right) \sigma_i^x \qquad \text{(IV.1.2)}$$

$$H_J = -\sum_{<i,j>} J\sigma_i^z\,\sigma_j^z \qquad \text{(IV.1.3)}$$

onde estamos considerando somente interações entre vizinhos mais próximos. Eliminamos o coeficiente $(\frac{\mu}{2})$ na expressão (IV.1.1).

Então, $H = H_E + H_\Gamma + H_J$. (IV.1.4)

Com o objetivo de introduzir a expansão em altas temperaturas, vamos definir

$$H = H_o + H_1 \qquad \text{(IV.1.5)}$$

onde $H_o = H_\Gamma$ (IV.1.6)

e $H_1 = H_E + H_J$ (IV.1.7)

O nosso problema consiste em obter uma função $f(\beta)$ tal que (40)

$$e^{-\beta(H_o+H_1)} = e^{-\beta H_o} f(\beta) \qquad \text{(IV.1.8)}$$

Como no nosso caso H_1 não comuta com H_o, devemos proceder levando em conta tal restrição.

Seja $F(\lambda) = e^{-\lambda(H_o+H)} = e^{-\lambda H_o} f(\lambda)$ (IV.1.9)

onde λ é um parâmetro.

Então $\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = - HF(\lambda) = -H_o\, e^{-\lambda H_o} f(\lambda) +$

$$+ e^{-\lambda H_o} \frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} \qquad \text{(IV.1.10)}$$

Reescrevendo (IV.1.9) e simplificando obtemos

$$\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} = -e^{\lambda H_o} H_1 \; e^{-\lambda H_o} f(\lambda) \qquad \text{(IV.1.11)}$$

Seja $H_1(\lambda) = e^{\lambda H_o} H_1 \, e^{-\lambda H_o}$ (IV.1.12)

Deste modo (IV.1.1) pode ser escrita como

$$\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} = - H_1(\lambda)\, f(\lambda) \qquad \text{(IV.1.13)}$$

A solução de (IV.1.13) pode ser obtida por interações sucessivas [41] Assim temos:

$$f(\lambda) = f(0)\Big|1 - \int_0^{\lambda} H_1(\lambda')d\lambda' + \int_0^{\lambda} H_1(\lambda')d\lambda' \int_0^{\lambda'} H_1(\lambda'')d\lambda''$$

$$- \int_0^{\lambda} H_1(\lambda')d\lambda' \int_0^{\lambda'} H_1(\lambda'')d\lambda'' \int_0^{\lambda''} H_1(\lambda''')d\lambda''' \text{ ----} \qquad \text{(IV.1.14)}$$

Substituindo o parâmetro λ por β e como $f(0) = 1$ por (IV.1.8), obtemos:

$$f(\beta) = \Big|1 - \int_0^{\beta} H_1(\tau_1)d\tau_1 + \int_0^{\beta} H_1(\tau_1)d\tau_1 \int_0^{\tau_1} H_1(\tau_2)d\tau_2 -$$

$$- \int_0^{\beta} H_1(\tau_1)d\tau_1 \int_0^{\tau_1} H_1(\tau_2)d\tau_2 \int_0^{\tau_2} H_1(\tau_3)d\tau_3 \text{------} \Big| \qquad \text{(IV.1.15)}$$

De forma sintética escrevemos:

$$f(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \text{---} \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n H_1(\tau_1) \text{---} H_1(\tau_n) \text{---} H_1(\tau_n) \qquad \text{(IV.1.16)}$$

onde $H_1(\tau) = e^{\tau H_0} H_1 e^{-\tau H_0}$ (IV.1.17)

Após estas conclusões a função de partição (I.1.2) pode ser escrita como:

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_0} f(\beta) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_0} \Big| \sum_{n=0}^{\infty} (-1) \int_0^{\beta} d\tau_1 \text{-----}$$

$$\text{---} \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n H_1(\tau_1) \text{---} H_1(\tau_n) \Big|$$

Onde fizemos uso das relações (IV.1.5), (IV.1.8) e (IV.1.16).

SEÇÃO 2. A EXPANSÃO EM SÉRIE DA SUSCETIBILIDADE. A DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DA EXPANSÃO

A suscetibilidade longitudinal a campo nulo é definida por:

$$\chi_{zz} = \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{E=0} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial 2}{\partial E^2} \ln Z \Big|_{E=0} \qquad (IV.2.1)$$

onde por sua vez, a polarização define-se como:

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z \qquad (IV.2.2)$$

Como no caso da expansão em altas temperaturas do modelo de Ising[38] podemos obter a seguinte expressão para a função de partição:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} (\beta J)^{n-r} (\beta E)^r \mu_n^r (\beta\Gamma) \qquad (IV.2.3)$$

Os coeficientes $\mu_n^r(\beta\Gamma)$ na expansão (IV.2.3) dependem de Γ de uma maneira complicada.

Como a suscetibilidade, em campo nulo, não deve conter termos em E, sua série de potências deve ser da seguinte forma:

$$\chi_{zz} = N\beta \sum_{n=0}^{\infty} a_n(\beta\Gamma)(\beta J)^n \qquad (IV.2.4)$$

sendo proporcional ao número de spins N.

Consideremos, agora, os primeiros termos da expansão (IV.2.3) da função de partição

$$Z = \mu_o^o + (\beta J)\mu_1^o + (\beta E)\mu_1^1 + (\beta J)^2 \mu_2^o$$

$$+(\beta J)(\beta E)\mu_2^1 + (\beta E)^2 \mu_2^2 + (\beta J)^3 \mu_3^o + (\beta J)^2(\beta E)\mu_3^1$$

$$+(\beta J)(\beta E)^2\mu_3^o + (\beta E)\mu_3^3 + (\beta J)^4 \mu_4^o + (\beta E)\mu_4^4 + (\beta J)^5 \mu_5^o$$

$$+(\beta J)^4(\beta E)\mu_5^1 + (\beta J)^3(\beta E)^2\mu_5^2 + (\beta J)^2(\beta E)^3 \mu_5^3 + (\beta J)(\beta E)^4\mu_5^4$$

$$+ (\beta E)^5 \mu_5^5 + (\beta J)^4(\beta E)^2 \mu_6^2 \text{ ---} \qquad \text{(IV.2.5)}$$

Escrevemos $\mu_n{}^r(\beta\Gamma)$ ou apenas $\mu_n{}^r$.

Ora, a função de partição Z deve ser simétrica por troca de sinal do campo E, i.e., $Z(E)=Z(-E)$; portanto na expansão da função Z, não há termos em E de potência impar.

Uma vez que a equação da suscetibilidade envolve a segunda derivada em relação a E, retemos apenas aqueles termos que contêm a segunda potência de E(i.e.,E^2).

Assim, levando em conta as considerações anteriores, podemos simplificar Z e reescrevê-la em termos de potências de (βJ), isto é,

$$Z = |\mu_o^o + (\beta E)^2 \mu_2^2| + |\mu_1^o + (\beta E)^2 \mu_3^2| (\beta J)$$

$$+ (\beta J)^2|\mu_2^o + (\beta E)^2\mu_4^2| + (\beta J)^3 |\mu_3^o + (\beta E)^2 \mu_5^2|$$

$$+ (\beta J)^4 |\mu_4^o + (\beta E)^2 \mu_6^2| \text{ ------} \qquad \text{(IV.2.6)}$$

Consideremos, agora, o logarítmo da expressão (IV.2.6). Obtemos, então

$$\ell n\ Z = \ell n\,|\mu_o^o + (\beta E)^2\ \mu_2^2| + \ell n\,|1+(\beta J)\ \frac{|\mu_1^o + (\beta E)^2\mu_3^2|}{|\mu_o^o + (\beta E)^2\mu_2^2|}$$

$$+ (\beta J)^2\ \frac{|\mu_2^o + (\beta E)^2\ \mu_4^2|}{|\mu_o^o + (\beta E)^2\ \mu_2^2|} + (\beta J)^3\ \frac{|\mu_3^o + (\beta E)^2\mu_5^2|}{|\mu_o^o + (\beta E)^2\mu_2^2|} +$$

$$+ (\beta J)^4\ \frac{|\mu_4^o + (\beta E)^2\mu_6^2|}{|\mu_o^o + (\beta E)\ \mu_2^2|} + \text{----} \qquad \text{(IV:2.7)}$$

Com a finalidade de obtermos uma expansão para ℓn Z que facilite sua manipulação, introduzimos a seguinte notação

$$(\beta J) = X \qquad \text{(IV.2.8)}$$

$$\ell n\ |\mu_o^o + (\beta E)^2\ \mu_2^2| = K$$

$$\frac{\mu_1^o + (\beta E)^2\ \mu_3^2}{\mu_o^o + (\beta E)^2\ \mu_2^2} = a$$

$$\frac{\mu_2^o + (\beta E)^2\ \mu_4^2}{\mu_o^o + (\beta E)^2\ \mu_2^2} = b$$

$$\frac{\mu_3^o + (\beta E)^2\ \mu_5^2}{\mu_o^o + (\beta E)^2\ \mu_2^2} = c$$

$$\frac{\mu_4^o + (\beta E)^2 \mu_6^2}{\mu_o^o + (\beta E)^2 \mu_2^2} = d$$

Pelo teorema de Taylor sabemos que:

$$\ln(1+y) \simeq y - \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3} - \frac{y^4}{4} + \text{----} \qquad -1<y \leq 1 \qquad \text{(IV.2.9)}$$

Fazendo uso de (IV.2.7) e (IV.2.8), podemos escrever

$$\ln Z = K + \ln(1+y) \qquad \text{(IV.2.10)}$$

onde $y = aX + bX^2 + cX^3 + dX^4 + \text{---}$

Depois de um procedimento algébrico algo longo, no qual fazemos uso de (IV.2.9), obtemos uma forma mais conveniente de $\ln Z$,

$$\ln Z = K + BX + CX^2 + DX^3 + FX^4 + \text{---} \qquad \text{(IV.2.11)}$$

onde

$$K = \ln|\mu_o^o + (\beta E)^2 \mu_2^2| \qquad \text{(IV.2.12)}$$

$$B = a$$

$$C = b - \frac{1}{2} a^2$$

$$D = c - ab + \frac{1}{3} a^3$$

$$F = d - \frac{1}{2}(b^2 + 2ac) + a^2 b - \frac{a^4}{4})$$

onde a,b,c,d são dados por (IV.2.8)

Como nosso objetivo é o cálculo da susceptibilidade vamos diferenciar duas vezes (IV.2.11). Assim temos:

$$\left.\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial E^2}\right|_{E=0} = \left(\frac{\partial^2 K}{\partial E^2}\right)_{E=0} + \left(\frac{\partial^2 B}{\partial E^2}\right)_{E=0} X + \left(\frac{\partial^2 C}{\partial E^2}\right)_{E=0} X^2 + \left(\frac{\partial^2 D}{\partial E^2}\right)_{E=0} X^3 +$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial E^2}\right)_{E=0} X^4 --- \qquad \text{(IV.2.13)}$$

Depois, novamente, de um procedimento algébrico, no qual fazemos uso das relações (IV.2.8), (IV.2.11) e (IV.2.12), obtemos os seguintes resultados:

$$\left.\frac{\partial^2 k}{\partial E^2}\right|_{E=0} = \frac{2\beta^2 \mu_2^2}{\mu_o^o} \qquad \text{(IV.2.14)}$$

$$\left.\frac{\partial^2 B}{\partial E^2}\right|_{E=0} = \frac{2\beta^2 \mu_3^2}{\mu_o^o} - \frac{2\beta^2 \mu_2^2 \mu_1^o}{(\mu_o^o)^2} \qquad \text{(IV.2.15)}$$

$$\left.\frac{\partial^2 C}{\partial E^2}\right|_{E=0} = 2\beta^2 \frac{\mu_4^2}{\mu_o^o} - 2\beta^2 \frac{\mu_2^o \mu_2^2}{(\mu_o^o)^2} - \frac{\mu_1^o}{\mu_o^o}\left(2\beta^2 \frac{\mu_3^2}{\mu_o^o} - 2\beta^2 \frac{\mu_2^2 \mu_1^o}{(\mu_o^o)^2}\right)$$

(IV.2.16)

$$\left.\frac{\partial^2 D}{\partial E^2}\right|_{E=0} = 2\beta^2 \frac{\mu_5^2}{\mu_o^o} - \frac{2\beta^2 \mu_2^2 \mu_3^o}{(\mu_o^o)^2} - \frac{\mu_2^o}{\mu_o^o}\left(2\beta^2 \frac{\mu_3^2}{\mu_o^o} - 2\beta^2 \frac{\mu_2^o \mu_1^o}{(\mu_o^o)^2}\right) -$$

$$- \frac{\mu_1^o}{\mu_o^o}\left(2\beta^2 \frac{\mu_4^2}{\mu_o^o} - 2\beta^2 \frac{\mu_2^2 \mu_2^2}{(\mu_o^o)^2} + \frac{(\mu_1^o)^2}{(\mu_o^o)^2}\left(2\beta^2 \frac{\mu_3^2}{\mu_o^o} - 2\beta^2 \frac{\mu_2^2 \mu_1^o}{(\mu_o^o)^2}\right)\right.$$

(IV.2.17)

Obtemos assim os coeficientes da expansão em série da suscetibilidade como uma combinação algébrica dos coeficientes $\mu_n^r(B\Gamma)$ da expansão em série da função de partição Z.

Devemos, agora, nos preparar para o cálculo destes coeficientes, determinando assim, a expansão da suscetibilidade.

SEÇÃO 3. ESPAÇO DOS ESTADOS

O hamiltoniano (II.5.4) é um hamiltoniano quântico representativo de um sistema físico de N spins E, então, antes de passarmos, efetivamente, aos cálculos dos coeficientes da expansão da suscetibilidade é preciso estabelecer o espaço dos estados correspondentes ao nosso sistema físico.

Estamos distinguindo os N spins por índices 1,2,---N. Considerando apenas o índice i, seu estado é definido por um "ket" pertencendo a um espaço dos estados $\varepsilon_s(i)$ a duas dimensões. Procedemos do mesmo modo para qualquer outro spin.

Os operadores associados a estes spins são os operadores de Pauli, a saber σ_i^x, σ_i^y e σ_i^z.

A representação na qual definimos estes operadores é aquela na qual σ_i^x é diagonal com autovalores ± 1 e autovetores $\begin{vmatrix}1\\0\end{vmatrix}$, $\begin{vmatrix}0\\1\end{vmatrix}$ indicados por $i_+ = |i:+\rangle$ e $|i_- = |i:-\rangle$ respectivamente.

Nesta representação $\sigma_i^z = \begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & 1\\0 & 0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0 & 0\\1 & 0\end{pmatrix}$

onde $\sigma_i^+ = \begin{pmatrix}0 & 1\\0 & 0\end{pmatrix}$ e $\sigma_i^- = \begin{pmatrix}0 & 0\\1 & 0\end{pmatrix}$.

Assim $\sigma_i^z = \sigma_i^+ + \sigma_i^-$ (IV.3.1)

Os operadores σ_i^+ e σ_i^- são operadores de criação e aniquilação respectivamente.

Com estas definições temos:

$$\sigma_i^{+} \, |i:+\rangle = 0 \qquad \sigma_i^{+} \, |i:-\rangle = |i:+\rangle \tag{IV.3.2}$$

$$\sigma_i^{-} \, |i:+\rangle = |i:-\rangle \quad \sigma_i^{-} |i:-\rangle = 0 \tag{IV.3.3}$$

$$\sigma_i^{x} \, \sigma_i^{\pm} = \pm \, \sigma_i^{\pm} = -\sigma_i^{\pm} \, \sigma_i^{x} \tag{IV.3.4}$$

Estabelecida nossa representação, escolhemos como base, em $\varepsilon_s(i)$ os autovalores de σ_i^{x}, isto é, $|i:+\rangle$ e $|i:-\rangle$.

E o espaço dos estados de nosso sistema físico de N spins é escrito como o produto tensorial dos N espaços, ou seja,

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s(1) \otimes \varepsilon_s(2) \otimes --- \otimes \varepsilon_s(i) \otimes --- \otimes \varepsilon_s(N)$$

Pode-se ver, então, que o espaço ε_s é 2^N-dimensional. As bases $\{|i:+\rangle, |i:-\rangle\}$ são ortonormados isto é,

$$\langle \varepsilon_j : j | i : \varepsilon_i \rangle = \delta_{i,j} \cdot \delta_{\varepsilon_i, \varepsilon_j}$$

onde $\varepsilon = \{+,-\}$ $\quad i,j = \{1,2,---N\}$

SEÇÃO 4. AS TÉCNICAS DIAGRAMÁTICAS

A seção 1 apresentou como resultado a expressão da função de partição, isto é,

$$Z= \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_T} \Big| 1-\int_0^{\beta} (H_J+H_E)(\tau_1)d\tau_1+\int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1} (H_J+H_E)(\tau_1)(H_J+H_E)(\tau_2).d\tau_1 d\tau_2$$

$$-\int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1}\int_0^{\tau_2} (H_J+H_E)(\tau_1)(H_J+H_E)(\tau_2)(H_J+H_E)(\tau_3)d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3 +$$

$$\int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1}\int_0^{\tau_2}\int_0^{\tau_3} (H_J+H_E)(\tau_1)------(H_J+H_E)(\tau_4)d\tau_1 d\tau_2---d\tau_4-$$

$$-\int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1}\int_0^{\tau_2}\int_0^{\tau_3}\int_0^{\tau_4} (H_J+H_E)(\tau_1)---(H_J+H_E)(\tau_5)d\tau_1---d\tau_5+--\Big| \qquad \text{(IV.4.1)}$$

e, em termos das potências de (βJ), por (IV.2.6), a função de partição é escrita como

$$Z= \mu_0^0 + (\beta J)\mu_1^0 + (\beta J)^2\mu_2^0 + (\beta E)^2\mu_2^2 + (\beta J)^3\mu_3^0+(\beta J)(\beta E)^2\mu_3^2+$$

$$+(\beta J)^4\mu_4^0 + (\beta J)^2(\beta E)^2\mu_4^2 + (\beta E)^4\mu_4^4 + (\beta J)^5\mu_5^0+(\beta J)^3(\beta E)^2\mu_5^2 +$$

$$+(\beta J)(\beta E)^4\mu_5^4 + (\beta J)^4(\beta E)^2\mu_6^2 +--- \qquad \text{(IV.4.2)}$$

Estabelecidas ambas expressões da função de partição, encontramo-nos, então, em condições de dar início ao cálculo dos coeficientes.

Comparando as expressões (IV.4.1) e (IV.4.2) verificamos que

$$\mu_0^0(\beta\Gamma) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} = \mathrm{Tr}\, e^{\bigoplus_{i=1}^{N} \frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_i^x} = \mathrm{Tr} \bigotimes_{i=1}^{N} e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_i^x} \tag{IV.4.3}$$

Fazendo uso da propriedade de que o traço de um produto tensorial é igual ao produto dos traços [1] obtemos que

$$\mu_0^0(\beta\Gamma) = \prod_{i=1}^{N} \mathrm{tr}\, e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_i^x} = (2\,\mathrm{ch}(\tfrac{1}{2}\beta\Gamma))^N \tag{IV.4.4}$$

Deste modo só nos falta calcular o coeficiente μ_2^2 para obtermos o primeiro termo da expansão da suscetibilidade, isto é, $\frac{\partial^2 k}{\partial E^2} = 2\,\beta^2 \frac{\mu_2{}^2}{\mu_0{}^0}$ dado por(IV.2.13) e (IV.2.14).

Utilizando novamente, da comparação estabelecida anteriormente entre (IV.4.1) e (IV.4.2) concluimos que

$$\beta^2 E^2 \mu^2{}_2 = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} H_E(\tau_1) H_E(\tau_2)\, d\tau_1\, d\tau_2 \tag{IV.4.5}$$

Fazendo uso das relações (IV.1.2) e (IV.3.1), temos

$$E^2\beta^2\mu_2^2 = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} \sum_i E\,\sigma_i^z(\tau_1)\sum_j E\sigma_j^z(\tau_2)d\tau_1\, d\tau_2$$

então

$$\beta^2\mu_2^2 = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} \sum_i (\sigma_i^+(\tau_1)+ \sigma_i^-(\tau_1)) \sum_j(\sigma_j^+(\tau_2) +$$

$$+ \sigma_j^-(\tau_2))d\tau_1 d\tau_2$$

(IV.4.6)

Vamos provar, antes de prosseguirmos, duas relações que usaremos extensivamente ao longo deste capítulo, isto é, que

$$\sigma_i^+(\tau) = \sigma_i^+ \; e^{-\Gamma\tau} \qquad \text{(IV.4.7)}$$

$$\sigma_i^-(\tau) = \sigma_i^- \; e^{\Gamma\tau} \qquad \text{(IV.4.8)}$$

Da definição (IV.1.14), isto é, $H_1(\tau)= e^{\tau H_\Gamma} H_1 e^{-\tau H_\Gamma}$ vem

$$\sigma_i^+(\tau)= e^{-\sum_j \frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_j^x} \sigma_i^+ e^{\sum_j \frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_j^x}$$

$$= e^{-\frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_i^x} \sigma_i^+ e^{-\sum_{j\neq i} \frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_j^x} e^{\sum_j \frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_j^x}$$

$$= e^{-\frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_i^x} \sigma_i^+ e^{\frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_i^x}$$

expandindo o exponencial obtemos

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
436
INSTITUTO DE FÍSICA

$$\sigma_i^+(\tau) = \left|1 - \frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_i^x + \left(\frac{\Gamma\tau}{2}\right)^2 \frac{1}{2!} - \left(\frac{\Gamma\tau}{2}\right)^3 \frac{\sigma_i^x}{3!} - - -\right| \sigma_i^+ \, e^{\frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_i^x}$$

mas, por (IV.3.4), isto é, $\sigma_i^x \sigma_i^+ = \sigma_i^+$, temos

$$\sigma_i^+(\tau) = \left|1 - \frac{\tau\Gamma}{2} + \left(\frac{\tau\Gamma}{2}\right)^2 \frac{1}{2!} - \left(\frac{\tau\Gamma}{2}\right)^3 \frac{1}{3!} - - -\right| \sigma_i^+ \, e^{\frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_i^x} =$$

$$= e^{-\frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_i^+} \, e^{\frac{\Gamma\tau}{2}\sigma_i^x} = e^{-\frac{\Gamma\tau}{2}} \sigma_i^+ \left[1 + \left(\frac{\tau\Gamma}{2}\right)\sigma_i^x + \left(\frac{\tau\Gamma}{2}\right)^2 \frac{1}{2!} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\tau\Gamma}{2}\right)^3 \frac{1}{3!}\sigma_i^x - - -\right|$$

usando, agora, a relação $\sigma_i^+ \sigma_i^x = -\sigma_i^+$, obtemos

$$\sigma_i^+(\tau) = e^{-\frac{\Gamma\tau}{2}} \left|1 - \left(\frac{\tau\Gamma}{2}\right) + \left(\frac{\tau\Gamma}{2}\right)^2 \frac{1}{2!} - \left(\frac{\tau\Gamma}{2}\right)^3 \frac{1}{3!} - - -\right| \sigma_i^+$$

$$= e^{-\frac{\Gamma\tau}{2}} \, e^{-\frac{\Gamma\tau}{2}} \sigma_i^+ = e^{-\Gamma\tau} \sigma_i^+$$

$$\boxed{\sigma_i^+(\tau) = e^{-\Gamma\tau}\sigma_i^+} \qquad \text{c.q.d.}$$

Procedendo da mesma maneira para a relação (IV.4.8), obtemos

$$\boxed{\sigma_i^-(\tau) = \sigma_i^- \, e^{\Gamma\tau}}$$

Aplicando estas relações (IV.4.7) e (IV.4.8) à equação do coeficiente (IV.4.6), obtemos

$$\beta^2\mu_2^2 = \sum_{i,j} \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \Big| \sigma_i^+\sigma_j^+ e^{-\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2} +$$

$$+ \sigma_i^+\sigma_j^- e^{-\Gamma\tau_1} e^{+\Gamma\tau_2} + \sigma_i^-\sigma_j^+ e^{+\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2} + \sigma_i^-\sigma_j^- e^{\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2} \Big| d\tau_1\, d\tau_2$$

(IV.4.9)

Chegado a este ponto é preciso, novamente, determo-nos em relação aos nossos cálculos e demonstrarmos duas consequências decorrentes da açao dos operadores σ_i^+ e σ_i^- sobre os estados $i_+ = |i:+>$ e $i_- = |i:->$, transformando-as, posteriormente, em regras. Além disso, devemos introduzir uma representação diagramática para os termos da expansão.

Tanto uma como a outra, isto é, as demonstrações e a representação diagramática facilitarão de maneira apreciável nossos cálculos, e, além disso, contribuem,ainda, para uma apresentação mais elegante do procedimento adotado.

Inicialmente procederemos com as demonstrações

1. no mesmo ponto, uma sequência de dois ou mais operadores de criação ou de aniquilação tem como resultado traço nulo.

Demonstração

Seja a sequência $\sigma_i^+\sigma_i^+$ ou $\sigma_i^-\sigma_i^-$ de operadores.

Então,

$$\sum_{\substack{i=i_+\\ i_-}} \langle i|\, e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}\, \sigma_i^+\, \sigma_i^+\, |i\rangle =$$

$$= \langle +:i|\, e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}\, \sigma_i^+\, \sigma_i^+\, |i:+\rangle + \langle -:i|\, e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}\, \sigma_i^+\sigma_i^+\, |i:-\rangle = 0$$

por aplicação direta das condições (IV.3.2) e (IV.3.3).

Colocamos o exponencial $e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}$, apenas, pelo fato de que ele comparecerá em todos os nossos cálculos. Ele não interfere neste resultado.

O mesmo provamos para a sequência $\sigma_i^-\sigma_i^-$.

2. Em cada ponto, se o número de operadores de criação σ_i^+ for diferente do número de operadores de aniquilação, então, o traço será nulo.

Demonstração:

Sejam 2n+1 operadores, sendo n+1 operadores de criação σ_i^+ e n os operadores de aniquilação σ_i^-.

Vamos supô-los alternados, caso contrário, o teorema encontra-se demonstrado por (1).

Seja a sequência $\overbrace{\sigma_i^+\sigma_i^- \ldots\ldots \sigma_i^-\ \sigma_i^+}^{2n}$

$$\sum_{\substack{i=i_+\\ i_-}} \langle i|\, e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}\, \sigma_i^+\sigma_i^- \cdots \sigma_i^-\, \sigma_i^+ \,|i\rangle$$

$$= \langle +:i|\, e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}\, \sigma_i^+\, \sigma_i^- \cdots \sigma_i^-\, \sigma_i^+ |i:+\rangle + \langle -:i|\, e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}\, \sigma_i^+\sigma_i^- \cdots$$

$$\sigma_i^-\sigma_i^+ \,|i:-\rangle = \langle -:i|\, e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}\, \sigma_i^+\sigma_i^- \cdots \sigma_i^-\, \sigma_i^+ \,|i:-\rangle$$

pela aplicação da relação (IV.3.2).

Assim

$$\sum_{\substack{i=i_+\\ i_-}} \langle i|\, e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}\, \sigma_i^+\sigma_i^- \cdots \sigma_i^-\sigma_i^+ |i\rangle = \langle -:i|\, e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}\, \sigma_i^+\sigma_i^- \cdots \sigma_i^-\sigma_i^+ |i:-$$

$= \langle -:i|\, e^{\beta\Gamma\sigma_i^x}\, \sigma_i^{\pm} \,|i:-\rangle = 0$ pela aplicação das relações (IV.3.2) e (IV.3.3)

Do mesmo modo para o caso de n operadores σ_i^+ e n+1 operadores σ_i^-.

Agora vamos proceder ao estabelecimento diagramático dos termos da nossa extensão. Para tanto é preciso assentar algumas regras de correspondência.

a) O termo $J\,\sigma_i^z\sigma_j^z$ que aparece em $H_j = -\sum_{\langle ij\rangle} J\,\sigma_i^z\,\sigma_j^z$ (exprimindo a interação spin-spin) é representado por uma linha cheia ($\overset{i}{\circ}\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\overset{j}{\circ}$) entre os pontos adjacentes i e j na rêde.

b) O operador σ_i^z que aparece no termo $H_E = \sum_i E\sigma_i^z$ (expressando a interação spin-campo) é representado por uma linha tracejada (⋮i).

c) Afim de distinguir entre os operadores σ_i^+ e σ_i^-, flechas são adicionadas à linha correspondente.

c_1) σ_i^+ é representado por flechas apontando na direção do ponto i.

c_2) σ_i^- é representado por flechas emergindo do ponto i.

A estas três regras de correspondência juntamos duas outras que são obtidas das demonstrações anteriormente estabelecidas. Estas duas últimas regras estabelecem restrições sobre as linhas e as flechas concorrendo num mesmo ponto. São elas:

d) em cada ponto devem encontrar-se um número par de linhas.

e) Em cada ponto o número de flechas incidentes deve ser igual ao número de flechas emergentes.

As regras a, b e d definem o que denominamos de gráfico "nu", isto é, gráfico no qual não são introduzidas as flechas.

Destas regras é fácil verificar que os diagramas associados ao termo de ordem n na expansão compõe-se de (n-r) linhas cheias e r linhas tracejadas.

O significado destas regras se esclarecerá a seguir, por sua aplicação.

Vamos iniciar a aplicação destas regras pelo cálculo de $\mu_2^{\,2}$.

Temos como consequência que i=j pela regra 2 e que os termos $\sigma_i^{\,+}\sigma_i^{\,+}$, $\sigma_i^{\,-}\sigma_i^{\,-}$ são eliminados pela regra 1.

Deste modo, obtemos de (IV.4.9) que

$$\beta^2\mu_2^{\,2} = \sum_i \mathrm{Tr}\; e^{-\beta H_\Gamma}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} |\sigma_i^+\sigma_i^-\; e^{-\Gamma\tau_1}e^{\Gamma\tau_2} + \sigma_i^-\sigma_i^+ e^{\Gamma\tau_1}e^{-\Gamma\tau_2}|\, d\tau_1 d\tau_2 \tag{IV.4.10}$$

O gráfico"nu" associado ao termo $H_E\, H_E$, que dá origem à integral acima, simplificada por meio das regras, é, com a ajuda das regras a, b e d dado por

Introduzindo as flechas por meio das outras regras, isto é, c e e, obtemos

Podemos ver que cada um dos gráficos corresponde a um termo da integral.

A cada termo da nossa expansão associamos um diagrama ou diagramas cujo valor (e o modo de obter este valor) será expresso por

$$\beta^n \mu_n^{\,r} = \mu_o^{\,o} \sum_k L\,(G_k^{\,n,r})\; I\,(G_k^{\,n,r}) \qquad \text{(IV.4.11)}$$

onde

$n-r$ = número de linhas cheias

r = número de linhas tracejadas

k = indica os gráficos associados ao mesmo termo

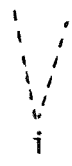
$L(G_k^{\,n,r})$ = número de vêzes que o gráfico $G_k^{\,n,r}$ pode ser colocado na rêde e

$$I(G_k^{\,n,r}) = \frac{\mathrm{Tr}\; e^{-\beta H_\Gamma} \sum_P \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n V_1(\tau_1)\; V_2(\tau_2) \cdots V_n(\tau_n)}{\mathrm{Tr}\; e^{-\beta H_\Gamma}}$$

(IV.4.12)

onde r dos V_i são $\sigma_i^{\,z}$ representados por linhas tracejadas e os outros $(n-r)$ são operadores $\sigma_i^{\,z}\sigma_j^{\,z}$ representados por linhas cheias; $\sum_P$ indica que todas as permutações dos operadores são tomados na somatória. Não devemos esquecer que não computamos permutações repetidas que serão representadas por linhas múltiplas (cheia ou tracejada). Assim, temos

$G_1^{2,2}$ =



$$I(G_1^{2,2}) \text{ ou } I(\overset{\diagdown\ \diagup}{\underset{i}{\vee}}) = \frac{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma} \sum_P \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^{\tau_1} \sigma_i^z(\tau_1)\sigma_j^z(\tau_2)\, d\tau_2}{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma}}$$

$$= \frac{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^{\tau_1} |\sigma_i^z(\tau_1)\sigma_j^z(\tau_2) + \sigma_j^z(\tau_1)\sigma_i^z(\tau_2)|\, d\tau_1\, d\tau_2}{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma}}$$

pela regra 2 verificamos que $i=j$ para que $I(G_1^{2,2}) \neq 0$

$$I(G_1^{2,2}) = \frac{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^{\tau_1} |\sigma_i^z(\tau_1)\sigma_i^z(\tau_2) + \sigma_i^z(\tau_1)\sigma_i^z(\tau_2)|\, d\tau_1 d\tau_2}{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma}}$$

isto-é, permutamos elementos repetidos, portanto, devemos dividir por 2! onde 2 é o nūmeros dos elementos repetidos, repetição essa representada diagramaticamente pela multiplicidade da linha tracejada no ponto i (multiplicidade 2, no caso).

Assim

$$I(G_1^{2,2}) = \frac{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} |\sigma_i^z(\tau_1)\sigma_i^z(\tau_2)|\, d\tau_1\, d\tau_2}{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma}}$$

Aplicando a regra 1, e as relações (IV.4.7) e (IV.4.8) obtemos

$$I(G_1^{2,2}) = \frac{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} (\sigma_i^+ \sigma_i^- e^{-\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2} + \sigma_i^- \sigma_i^+ e^{\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2}) d\tau_1 d\tau_2}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma}}$$

(IV.4.13)

Sabemos, por (IV.4.3) que $\mu_0^0 = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} =$

$$= (2 \operatorname{ch} \tfrac{1}{2} \beta\Gamma)^N$$

Procedemos, então, o cálculo de

$$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} |\sigma_i^+ \sigma_i^- e^{-\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2} + \sigma_i^- \sigma_i^+ e^{\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2}| d\tau_1\, d\tau_2$$

$$= \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} e^{-\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2}\, d\tau_1 d\tau_2\, \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \sigma_i^+ \sigma_i^- +$$

$$+ \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} e^{\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2}\, d\tau_1\, d\tau_2\, \mathrm{Tr}\, \sigma_i^- \sigma_i^+$$

(IV.4.14)

onde

$$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \sigma_i^+ \sigma_i^- = (2 \operatorname{ch} \tfrac{1}{2}\beta\Gamma)^{N-1} e^{+\frac{\beta\Gamma}{2}} \qquad \text{(IV.4.15)}$$

(O cálculo encontra-se no apêndice A).

e do mesmo modo

$$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma}\, \sigma_i^- \sigma_i^+ = (2\ \mathrm{ch}\ \tfrac{1}{2}\beta\Gamma)^{N-1}\ e^{-\frac{\beta\Gamma}{2}} \qquad \text{(IV.4.16)}$$

Substituindo (IV.4.3) e (IV.4.14-IV.4.16) em (IV.4.13) obtemos que

$$I(G_1^{2,2}) = \frac{(2\mathrm{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma)^{N-1}\left| e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{-\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2} d\tau_1 d\tau_2} + e^{-\frac{\beta\Gamma}{2}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2} \cdot d\tau_1\, d\tau_2} \right|}{(2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^N}$$

de onde podemos escrever

$$I(G_1^{2,2}) = \frac{1}{(2\mathrm{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma)}\left| e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{-\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2} d\tau_1 d\tau_2} + e^{-\frac{\beta\Gamma}{2}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2} \cdot d\tau_1\, d\tau_2} \right| \qquad \text{(IV.4.17)}$$

No cálculo de $I(G_1^{2,2})$ podemos perceber que o termo

$e^{-\frac{\beta\Gamma}{2}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2} d\tau_1\, d\tau_2}$ pode ser obtido de

$e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{-\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2} d\tau_1\, d\tau_2}$ substituindo Γ por $-\Gamma$.

Tal resultado simplifica bastante nossos cálculos principalmente com relação às integrais mais complicadas que aparecerão nos termos de ordem superior.

Resta, então, calcular

$$e^{\frac{\beta\Gamma}{2}} \int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1} e^{-\Gamma\tau_1}\, e^{\Gamma\tau_2}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \frac{\beta}{\Gamma}\, e^{\frac{\beta\Gamma}{2}} + \frac{1}{\Gamma^2}\left(e^{-\frac{\beta\Gamma}{2}} - e^{\frac{\beta\Gamma}{2}}\right) \tag{IV.4.18}$$

e pela observação anterior

$$e^{-\frac{\beta\Gamma}{2}} \int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1} e^{\Gamma\tau_1}\, e^{-\Gamma\tau_2}\, d\tau_1\, d\tau_2 = -\frac{\beta}{\Gamma}\, e^{-\frac{\beta\Gamma}{2}} + \frac{1}{\Gamma^2}\left(e^{\frac{\beta\Gamma}{2}} - e^{-\frac{\beta\Gamma}{2}}\right) \tag{IV.4.19}$$

Somando as expressões (IV.4.18) e (IV.4.19) obtemos que

$$e^{\frac{\beta\Gamma}{2}} \int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1} e^{-\Gamma\tau_1}\, e^{\Gamma\tau_2}\, d\tau_1 d\tau_2 + e^{-\frac{\beta\Gamma}{2}} \int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1} e^{\Gamma\tau_1}\, e^{-\Gamma\tau_2} d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$= \frac{\beta}{\Gamma}\left(e^{\frac{\beta\Gamma}{2}} - e^{-\frac{\beta\Gamma}{2}}\right) = \frac{\beta}{\Gamma}\left(2\ \mathrm{sh}\ \tfrac{1}{2}\beta\Gamma\right) \tag{IV.4.20}$$

Finalmente levando (IV.4.20) em (IV.4.17) resulta que

$$I(G_1^{2,2}) = \frac{\beta}{\Gamma}\ \mathrm{tagh}\ \tfrac{1}{2}\beta\Gamma = \frac{\beta^2}{(\beta\Gamma)}\ \mathrm{tagh}\ \tfrac{1}{2}\ \beta\Gamma \tag{IV.4.21}$$

Encontra-se, assim, determinado o valor do gráfico $G_1^{2,2}$ associado com o coeficiente μ_2^2.

Preferimos, no caso deste cálculo de μ_2^2, realizá-lo todo, explicitando cada passagem, uma vez que de ora em diante os cálculos serão apenas indicados, porém, não diferindo em termos qualitativos do realizado, apresentando tão somente uma mais longa tarefa algébrica.

Vamos agora, ao cálculo dos coeficientes da expansão de Z relacionados com o segundo termo da expansão da suscetibilidade, isto é, com

$$\left.\frac{\partial^2\beta}{\partial E^2}\right|_{E=0} = 2\beta^2 \left| \frac{\mu_3^2}{\mu_0^0} - \frac{\mu_2^2}{\mu_0^0}\,\frac{\mu_1^0}{\mu_0^0} \right|$$

Devemos, então, calcular $I(G_k^{3,2})$ e $I(G_k^{1,0})$ que estão relacionados com μ_3^2 e μ_1^0 por (IV.4.11).

É fácil ver, por (IV.4.1) e (IV.4.2) que

$$(\beta J)\mu_1^0(\beta\Gamma) = -\mathrm{Tr}\; e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta H_j(\tau_1)\,d\tau_1 = J \sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta (\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_1)\,d\tau_1$$

e, por (IV.4.12), que

$$I(G_k^{1,0}) = \frac{\mathrm{Tr}\; e^{-\beta H_\Gamma} \sum_{P}^{i\neq j} \int_0^\beta (\sigma_i^z\,\sigma_j^z)(\tau_1)\,d\tau_1}{\mathrm{Tr}\; e^{-\beta H_\Gamma}}$$

Pela regra 2 é fácil verificar que

$$I(G_1^{1,0}) = 0 \qquad \text{(IV.4.22)}$$

O gráfico associado a $I(G_1^{1,0})$ é $\underset{i}{\bullet}\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\underset{j}{\bullet}$ e a regra (d) esclarece pictoricamente o fato de que

$$I(G_1^{1,0}) = 0$$

Resta, então, para obtermos o valor do segundo coeficiente da expansão, calcular $I(G_k^{3,2})$.

De (IV.4.1) e (IV.4.2) concluímos que

$$(\beta J)(\beta E)^2 \mu_3^2 = -\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} \Big| (H_J(\tau_1)\, H_E(\tau_2)\, H_E(\tau_3) +$$

$$H_E(\tau_1)\, H_J(\tau_2)\, H_E(\tau_3) + H_E(\tau_1)\, H_E(\tau_2)\, H_J(\tau_3)) \Big|\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3$$

fazendo uso das substituições necessárias vem

$$\beta^3 \mu_3^2 = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \sum_{i,j} \sum_{n,\ell} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} \Big| ((\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_1))\, (\sigma_n(\tau_2))(\sigma_\ell^z(\tau_3))$$

$$+ (\sigma_n^z(\tau_1))\, ((\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_2))(\sigma_\ell^z(\tau_1)) + (\sigma_n^z(\tau_1))(\sigma_\ell^z(\tau_2))((\sigma_i^z \sigma_j^z(\tau_3)) \Big|$$

$$d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3$$

$$\text{(IV.4.23)}$$

e por (IV.4.11) podemos ver que

$$I(G_k^{3,2}) = \frac{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \sum_P \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} ((\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_1))(\sigma_n^z(\tau_2))(\sigma_\ell^z(\tau_3))\, d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma}} \qquad (IV.4.24)$$

A diferença entre calcular μ_3^2 diretamente (através da equação (IV.4.23) ou por (IV.4.11), onde calculamos $I(G_k^{3,2})$ primeiro, encontra-se no fato de que em (IV.4.23 devemos levar em conta o tipo de rêde durante a realização do cálculo, enquanto que em (IV.4.11) e (IV.4.24) prescindimos, inicialmente, da informação sobre o tipo de rêde. Tal informação é somente introduzida numa segunda etapa, através de $L(G_k^{3,2})$. Retornando ao cálculo temos

$$I(G_k^{3,2}) = \frac{1}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma}} \Big| \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} \{(\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_n^z(\tau_2))(\sigma_\ell^z(\tau_3))$$

$$+ (\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_\ell^z(\tau_2))(\sigma_n^z(\tau_3)) + (\sigma_n^z(\tau_1))((\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_2))(\sigma_\ell^z(\tau_3))$$

$$+ (\sigma_n^z(\tau_1))(\sigma_\ell^z(\tau_2))((\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_3)) + (\sigma_\ell^z(\tau_1))((\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_2))(\sigma_n^z(\tau_3))$$

$$+ (\sigma_\ell^z(\tau_1))(\sigma_n^z(\tau_2))(\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_3))\}\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3 \Big|$$

Aplicando a regra 2, obtemos $n=i$ $\ell=j$, ou seja,

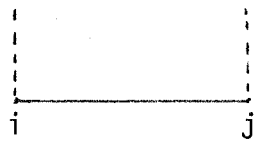
$$I(G_k^{3,2}) = \frac{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} |(\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_i^z(\tau_2))(\sigma_j^z(\tau_3)) +}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma}}$$

$$+((\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_j^z(\tau_2))(\sigma_i^z(\tau_3)) + (\sigma_i^z(\tau_1))((\sigma_i^z\sigma_j^z))(\tau_2)(\sigma_j^z(\tau_3))$$

$$+ (\sigma_i^z(\tau_1))(\sigma_j^z(\tau_2))((\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_3)) + (\sigma_j^z(\tau_1))(\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_2))(\sigma_i^z(\tau_3))$$

$$+ (\sigma_j^z(\tau_1))(\sigma_i^z(\tau_2))(\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_3))|\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3 \qquad \text{(IV.4.25)}$$

Assim, o gráfico 'nu' associado a $I(G_k^{3,2})$ por meio das regras de correspondência a), b) e d) é



Neste caso k=1 (índice de G), isto é, apenas um gráfico associado.

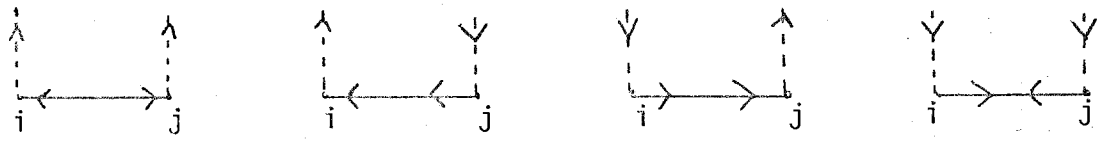
Fazendo uso das relações (IV.4.1, IV.4.7 e IV.4.8) e das regras 1 e 2. podemos escrever explicitamente os gráficos correspondentes a todos estes termos, isto é,

$$(\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_i^z(\tau_2))(\sigma_j^z(\tau_3)) = |\sigma_i^+\sigma_j^+\sigma_i^-\sigma_j^- e^{-2\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2} e^{\Gamma\tau_3} +$$

$$\sigma_i^+\sigma_j^-\sigma_i^-\sigma_j^+ e^{\Gamma\tau_2} e^{-\Gamma\tau_3} + \sigma_i^-\sigma_j^+\sigma_i^+\sigma_j^- e^{-\Gamma\tau_2} e^{\Gamma\tau_3} +$$

$$\sigma_i^- \sigma_j^- \sigma_i^+ \sigma_j^+ e^{2\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2} e^{-\Gamma\tau_3}|$$

Os gráficos associados a este termo, por meio das regras a), b), c) e d), são



respectivamente.

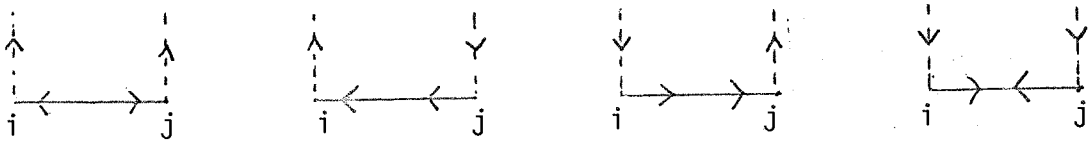
O termo seguinte é dado por

$$\left|(\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_j^z(\tau_2))(\sigma_i^z(\tau_3))\right| = \left|\sigma_i^+\sigma_j^+\sigma_j^-\sigma_i^- e^{-2\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2} e^{\Gamma\tau_3}\right.$$

$$+ \sigma_i^+\sigma_j^-\sigma_j^+\sigma_i^- e^{-\Gamma\tau_2} e^{\Gamma\tau_3} + \sigma_i^-\sigma_j^+\sigma_j^-\sigma_i^+ e^{\Gamma\tau_2} e^{-\Gamma\tau_3} +$$

$$\left.+ \sigma_i^-\sigma_j^-\sigma_j^+\sigma_i^+ e^{+2\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2} e^{-\Gamma\tau_3}\right|$$

com os gráficos associados.



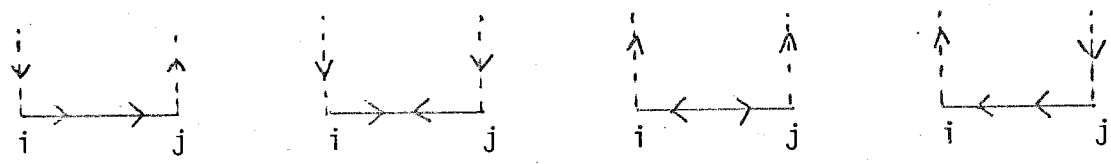
O terceiro termo é dado por

$$(\sigma_i^z(\tau_1))(\sigma_i^z\sigma_j^z(\tau_2))(\sigma_j^z(\tau_3)) = \left|\sigma_i^+\sigma_i^-\sigma_j^+\sigma_j^- e^{-\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_3} +\right.$$

$$+ \sigma_i^+\sigma_i^-\sigma_j^-\sigma_j^+ e^{-\Gamma\tau_1} e^{2\Gamma\tau_2} e^{-\Gamma\tau_3} + \sigma_i^-\sigma_i^+\sigma_j^+\sigma_j^- e^{\Gamma\tau_1} e^{-2\Gamma\tau_2} e^{\Gamma\tau_2}$$

$$\left.+ \sigma_i^-\sigma_i^+\sigma_j^-\sigma_j^+ e^{\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_3}\right|$$

E os gráficos



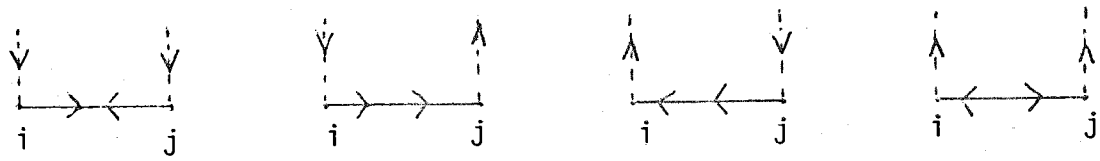
o quarto termo sendo

$$(\sigma_i^z(\tau_1)(\sigma_j^z(\tau_2))((\sigma_i^z\sigma_j^z(\tau_3)) = \Big|\sigma_i^+\sigma_j^+\sigma_i^-\sigma_j^- e^{-\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2} e^{2\Gamma\tau_3}$$

$$+ \sigma_i^+\sigma_j^-\sigma_i^-\sigma_j^+ e^{-\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2} + \sigma_i^-\sigma_j^+\sigma_i^+\sigma_j^- e^{\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2} +$$

$$+ \sigma_i^-\sigma_j^-\sigma_i^+\sigma_j^+ e^{\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_2} e^{-2\Gamma\tau_3} \Big|$$

os gráficos

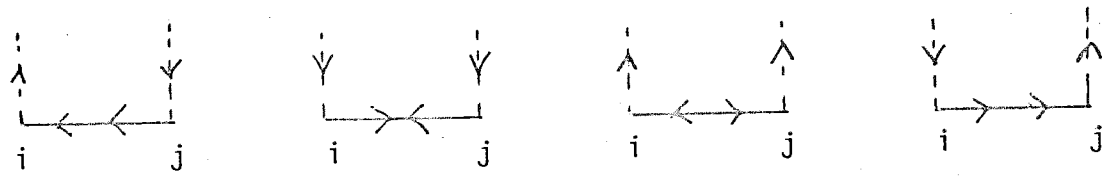


o quinto termo

$$(\sigma_j^z(\tau_1))(\sigma_i^z\sigma_j^z(\tau_2))(\sigma_i^z(\tau_3) = \Big|\sigma_j^+\sigma_i^+\sigma_j^-\sigma_i^- e^{-\Gamma\tau_1} e^{\Gamma\tau_3}$$

$$+ \sigma_j^+\sigma_i^-\sigma_j^-\sigma_i^+ e^{-\Gamma\tau_1} e^{2\Gamma\tau_2} e^{-\Gamma\tau_3} + \sigma_j^-\sigma_i^+\sigma_j^+\sigma_i^- e^{\Gamma\tau_1} e^{-2\Gamma\tau_2} e^{\Gamma\tau_3} +$$

$$\sigma_j^-\sigma_i^-\sigma_j^+\sigma_i^+ e^{\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_3} \Big|$$



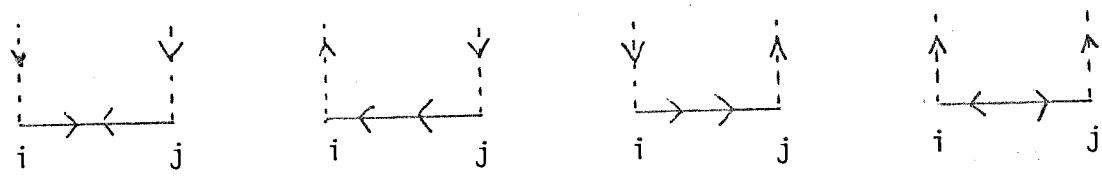
e finalmente o sexto termo

$$(\sigma_j^z(\tau_1))(\sigma_i^z(\tau_2))(\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_3) = \Big|\sigma_j^+\sigma_i^+\sigma_i^-\sigma_j^- \; e^{-\Gamma\tau_1} e^{-\Gamma\tau_2} e^{2\Gamma\tau_3}$$

$$+ \sigma_j^+\sigma_i^-\sigma_i^+\sigma_j^- \; e^{-\Gamma\tau_1} \; e^{\Gamma\tau_2} + \sigma_j^-\sigma_i^+\sigma_i^-\sigma_j^+ \; e^{\Gamma\tau_1} \; e^{-\Gamma\tau_2} \quad +$$

$$+ \sigma_j^-\sigma_i^-\sigma_i^+\sigma_j^+ \; e^{\Gamma\tau_1} \; e^{\Gamma\tau_2} \; e^{-2\Gamma\tau_3}\Big|$$

e os gráficos associados



Realizando então, o cálculo de (IV.4.25) com o uso das relações necessárias, temos que

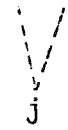
$$I(G^{3,2}) = \frac{4\beta}{\Gamma^2} \; \frac{sh^2(\frac{1}{2}\beta\Gamma).(2\ ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^{N-2}}{(2\ ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^N} \qquad \text{(IV.4.26)}$$

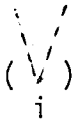
$$I(G^{3,2}) = \frac{4\beta^3}{(\beta\Gamma)^2} \; tagh^2\ \frac{1}{2}\ \beta\Gamma$$

Não será necessário, contudo, calcular todos os gráficos, como fizemos anteriormente, porque possuimos as seguintes regras:[42]

1. A integral de um diagrama com uma única linha tracejada e uma única linha cheia encontrando-se num ponto particular i, por exemplo, é igual ao produto de $\frac{2}{\Gamma}$ tagh $\frac{1}{2}\beta\Gamma$ por uma integral do diagrama reduzido, onde a linha tracejada em i foi deslocada para o ponto vizinho. Denominaremos tal regra R_1.

2. Caso a linha tracejada ao deslocar-se de i para o ponto vizinho j tornar-se dupla, devemos acrescentar o fator 2. (Regra R_2). Como exemplo, calculemos o gráfico anterior, isto é,

$I(G_1{}^{3,2}) = I$ ( ) $= 2.\frac{2}{\Gamma}$ tagh $\frac{1}{2}\beta\Gamma$ I ()

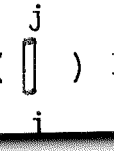
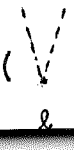
mas de (IV.4.21) $I($  $) = I(G_1{}^{2,2}) = \frac{\beta}{\Gamma}$ tagh $\frac{1}{2}\beta\Gamma$

portanto

$$I(G_1{}^{3,2}) = 4\frac{\beta}{\Gamma^2}\,\text{tagh}^2\,\frac{1}{2}\beta\Gamma$$

como era de se esperar.

3. A integral de um produto de diagramas desconexos é igual ao produto das integrais de cada um dos diagramas (Regra R_3). Exemplo:

I ( ) $= I$ () I ()

Devemos calcular, agora, o terceiro termo da expansão da suscetibilidade que por (IV.2.16), sabemos ser

$$\left.\frac{\partial^2 C}{\partial E^2}\right|_{E=0} = 2\,\beta^2 \left| \frac{\mu_4^{\,2}}{\mu_o^{\,o}} - \frac{\mu_2^{\,o}\mu_2^{\,2}}{\mu_o^{\,o}\mu_o^{\,o}} - \frac{\mu_1^{\,o}}{\mu_o^{\,o}} \left| \frac{\mu_3^{\,2}}{\mu_o^{\,o}} - \frac{\mu_o^{\,2}}{\mu_o^{\,o}} \frac{\mu_1^{\,o}}{\mu_o^{\,o}} \right| \right|$$

Por (IV.4.22), já sabemos que $\mu_1^{\,o}=0$. Com tal resultado, a equação acima reduz-se a

$$\left.\frac{\partial^2 C}{\partial E^2}\right|_{E=0} = 2\beta^2 \left| \frac{\mu_4^{\,2}}{\mu_o^{\,o}} - \frac{\mu_2^{\,o}}{\mu_o^{\,o}} \frac{\mu_2^{\,2}}{\mu_o^{\,o}} \right|.$$

Novamente, para obter o valor dos coeficientes da expansão da suscetibilidade, no caso o terceiro termo, as etapas que devemos seguir são as do cálculo dos coeficientes da expansão da função de partição Z.

Contudo, não vamos, no momento, obtê-los diretamente, porque em seus cálculos estão envolvidas considerações a respeito do tipo de rêde com o qual trabalhamos. É o que, claramente, podemos verificar da comparação entre (IV.4.1 e IV.4.2). Nas expressões (IV.4.1 e IV.(4.2), pelas quais obtemos o valor dos coeficientes $\mu_n^{\,r}(\beta\Gamma)$, ocorrem somatórias provenientes dos termos (IV.1.1 e IV.1.3), introduzindo considerações a respeito do tipo de rêde envolvido no problema, isto é,

$$(\beta J)^2 \mu_2{}^o = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} H_j(1)\ H_j(2)\ d\tau_1\ d\tau_2 \qquad (IV.4.27)$$

$$(\beta J)^2 (\beta E)^2 \mu_4{}^2 = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} \int_0^{\tau_3} \Big| H_j(1) H_j(2) H_E(3) H_E(4) +$$

$$+ H_j(1) H_E(2) H_j(3) H_E(4) + H_j(1) H_E(2) H_E(3) H_j(4) + H_E(1) H_E(2) H_j(3) H_j(4)$$

$$+ H_E(1) H_j(2) H_E(3) H_j(4) + H_E(1) H_j(2) H_j(3) H_E(4) \Big|\ d\tau_1\ d\tau_2\ d\tau_3\ d\tau_4$$

(IV.4.28)

Neste caso, deveriamos repetir os cálculos dos coeficientes $\mu_n{}^r$ para cada tipo de rêde considerado. Isto pode ser evitado, como fizemos no cálculo do coeficiente anterior, calculando primeiramente o valor do gráfico associado a tais coeficientes, fazendo uso das relações (IV.4.11 e IV.4.12).

Deste modo, por (IV.4.12) temos que

$$I(G_1{}^{2,0}) = \frac{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma} \sum_{P_i} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} d\tau_1 d\tau_2 ((\sigma_i{}^z \sigma_j{}^z)(\tau_1)(\sigma_n{}^z \sigma_\ell{}^z(\tau_2))}{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_\Gamma}}$$

(IV.4.29)

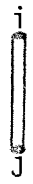
e

$$I(G_k^{4,2}) = \frac{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \sum_p \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} \int_0^{\tau_3} (\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_p^z \sigma_\ell^z)(\tau_2)(\sigma_m^z(\tau_3))(\sigma_n^z(\tau_4))\, d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma}}$$

(IV.4.30)

Forneceremos, aqui, apenas os gráficos associados a essas integrais e os seus respectivos valores.

As regras estabelecidas anteriormente, 1, 2, a, b, c e d nos ensinam que o gráfico associado a $I(G_1^{2,0})$ é



É fácil ver que a única possibilidade do integral $I(G^{2,0})$ ser diferente de zero ocorre para $p=i$ e $\ell=j$. Neste caso, seu valor é

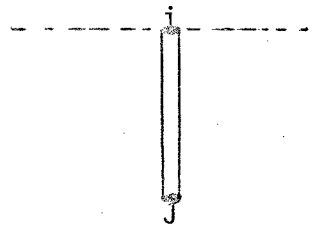
$$I(G_1^{2,0}) = I\Big(\overset{j}{\underset{i}{\Big|}} \Big) = \beta^2 \left| \frac{\mathrm{sh}\ \beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1 \right| \frac{1}{(2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} \qquad \text{(IV.4.31)}$$

No caso de $I(G_k^{4,2})$ a aplicação das regras nos conduz a diferentes combinações dos índices, dando origem a três tipos de gráficos.

<u>Primeira possibilidade</u>

$p = i$
$\ell = j$
$m = n = \{i,j\}$

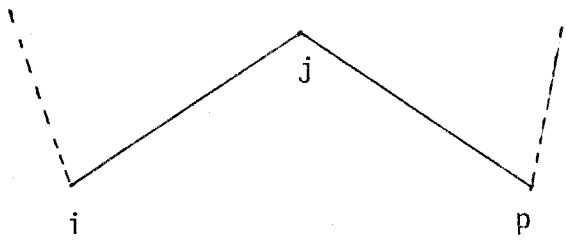
Temos o termo $(\sigma_i{}^z\sigma_j{}^z)(\tau_1)(\sigma_i{}^z\sigma_j{}^z)(\tau_2)\sigma_i{}^z(\tau_3)(\sigma_i{}^z(\tau_4)$ ao qual encontra-se associado o gráfico



Segunda possibilidade

$\ell = j$
$m = i$
$n = p$

e obtemos o termo $(\sigma_i{}^z\sigma_j{}^z)(\tau_1)(\sigma_p{}^z\sigma_j{}^z)(\tau_2)\sigma_i{}^z(\tau_3)\sigma_p{}^z(\tau_4)$ e o gráfico correspondente

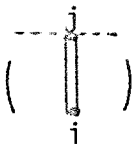


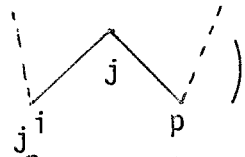
Terceira possibilidade

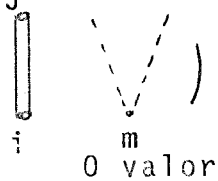
$p = i$
$\ell = j$
$m = n$

obtendo assim o termo $(\sigma_i{}^z\sigma_j{}^z)(\tau_1)(\sigma_i{}^z\sigma_j{}^z)(\tau_2)\sigma_m{}^z(\tau_3)\sigma_m{}^z(\tau_4)$ e o gráfico associado

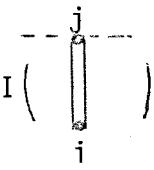
Deste modo, obtemos de (IV.4.30) e das considerações anteriores

$I(G_1{}^{4,2}) =$ 

$I(G_2{}^{4,2}) =$ 

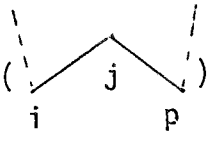
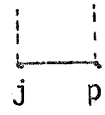
$I(G_3{}^{4,2}) =$ 

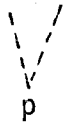
O valor de $I(G_1{}^{4,2})$ é obtido, depois de um longo cálculo, pelo uso, direto, da relação (IV.4.30)

$I(G_1{}^{4,2}) =$ 

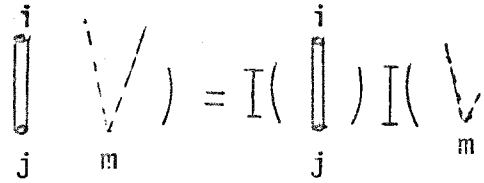
$$\left[\frac{5\beta^2}{4\Gamma^2}(2\text{sh}\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)^2+\frac{3}{2}\,\frac{\beta}{\Gamma^3}(2\text{sh}\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)(2\text{ch}\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)-\frac{3\beta^2}{4\Gamma^2}(2\text{ch}\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)^2\right](2\text{ch}\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)^{-2}$$

Utilizando-se das regras R_1 e R_2 verificamos que

$I(G_2{}^{4,2}) =$  $= \frac{2}{\Gamma}\,\text{tagh}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma\; I\,($  $)$

$= \frac{8}{\Gamma^2}\,\text{tagh}^2\frac{1}{2}\beta\Gamma I($  $) = \frac{8\beta}{\Gamma^3}\,\text{tagh}^3\,\frac{1}{2}\beta\Gamma$ (IV.4.32)

E pela regra R_3 vem

$I(G_3^{4,2}) = I($  $)$

Fazendo-se uso das relações (IV.4.31 e (IV.4.21) obtemos

$$I(G_3^{4,2}) = \beta^2 \left| \frac{sh\beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1 \right| \frac{1}{(2\ ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} \quad \frac{\beta}{\Gamma}\ tagh\ \frac{1}{2}\beta\Gamma$$

$$= \frac{\beta^3}{\Gamma} \left| \frac{sh\ \beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1 \right| \frac{tagh\frac{1}{2}\ \beta\Gamma}{(2\ ch\frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} \qquad (IV.4.33)$$

Finalmente, vamos calcular o quarto termo da expansão da suscetibilidade que, por (IV.2.17) sabemos ser

$$\left.\frac{\partial^2 D}{\partial E^2}\right|_{E=0} = \frac{2\mu_5^2}{\mu_o^o}\beta^2 - \frac{2\mu_2^2}{\mu_o^o}\frac{\mu_3^o}{\mu_o^o}\beta^2 - \frac{\mu_2^o}{\mu_o^o}\left|\left(\frac{2\mu_3^o}{\mu_o^o}\beta^2 - \frac{2\mu_2^o}{\mu_o^o}\frac{\mu_1^o}{\mu_o^o}\beta^2\right)\right.$$

$$\left. - \frac{\mu_1^o}{\mu_o^o}\left(\frac{2\mu_4^2}{\mu_o^o}\beta^2 - \frac{2\mu_2^o}{\mu_o^o}\frac{\mu_2^2}{\mu_o^o}\beta^2\right)\right| + \frac{(\mu_1^o)^2}{(\mu_o^o)^2}\left(\frac{2\mu_3^2}{\mu_o^o}\beta^2 - \frac{2\mu_2^2}{\mu_o^o}\frac{\mu_1^o}{\mu_o^o}\beta^2\right)$$

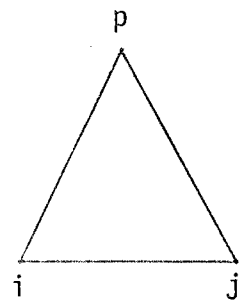
De (IV.4.22) a relação acima reduz-se a

$$\left.\frac{\partial^2 D}{\partial E^2}\right|_{E=0} = 2\beta^2\frac{\mu_5^2}{\mu_o^o} - \frac{2\mu_2^2}{\mu_o^o}\frac{\mu_3^o}{\mu_o^o}\beta^2 - \frac{\mu_2^o}{\mu_o^o}\frac{\mu_3^2}{\mu_o^o}\beta^2 \quad ;$$

por (IV.4.12) a integral do gráfico ou gráficos associados ao coeficiente μ_3^{o}, é a seguinte

$$\mathcal{I}(G_k^{3,0}) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \sum_P \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} (\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_p^z \tau_\ell^z)(\tau_2)(\sigma_m^z \sigma_n^z)(\tau_3)\, d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3$$

Aplicando as regras 1, 2 e a, b, c, d, verificamos que a integral é diferente de zero apenas para o caso em que $\ell = i$ $m=j$, $n=P$, correspondente ao gráfico



Como não vamos trabalhar com rêde que comportam este tipo de gráfico, denominados rêdes compactas, podemos considerar $\mu_3^{o} = 0$ (IV.4.34)

Reduzimos, assim, ainda mais (IV.2.17) obtendo

$$\left.\frac{\partial^2 D}{\partial E^2}\right|_{E=0} = 2\beta^2 \left| \frac{\mu_5^{2}}{\mu_o^{o}} - \frac{\mu_2^{o}}{\mu_o^{o}} \frac{\mu_3^{2}}{\mu_o^{o}} \right|$$

Resta-nos, calcular, por último μ_5^{2}.

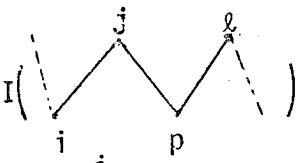
Novamente, o que nos interessa por ora são os valores dos gráficos associados a μ_5^{2}.

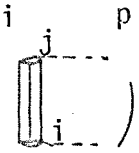
De (IV.4.12) obtemos

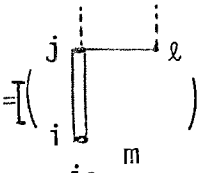
$$I(G_k^{5,2}) = \frac{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma} \sum_p \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} \int_0^{\tau_3} \int_0^{\tau_4} (\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_p^z \sigma_\ell^z)(\tau_2)(\sigma_m^z \sigma_n^z)(\tau_3)\sigma_o^z(\tau_4)\sigma_p^z(\tau_5)\, d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 d\tau_5}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma}}$$

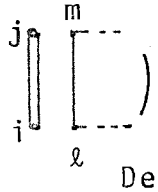
(IV.4.34)

Procedendo do mesmo modo que no caso anterior, isto é, de μ_4^2, e pelo uso das regras 1, 2, a, b, c, e d encontramos os seguintes gráficos associados a μ_5^2.

$I(G_1^{5,2}) =$ 

$I(G_2^{5,2}) =$ 

$I(G_3^{5,2}) =$ 

$I(G_4^{5,2}) =$ 

Destes, o único que não pode ser calculado por meio das regras R_1, R_2 e R_3 é $I(G_2^{5,2})$ por tratar-se de um gráfico irredutível. Neste caso, o processo é direto, fazendo uso de (IV.4.12).

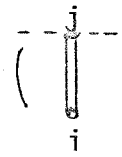
O valor de $I(G_2^{5,2})$ é, então,

$I(G_2^{5,2}) = ($

$) = \frac{2\beta^2}{\Gamma^3} e^{\beta\Gamma} - \frac{2\beta^2}{\Gamma^3} e^{-\beta\Gamma} - \frac{4\beta^3}{\Gamma^2} =$

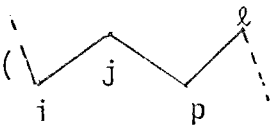
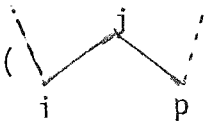
$$= \beta^5\left(\frac{4}{(\beta\Gamma)^3}\,\mathrm{sh}\,\beta\Gamma - \frac{4}{(\beta\Gamma)^2}\right)\left(2\,\mathrm{ch}\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma\right)^{-2} \qquad \text{(IV.4.35)}$$

Os demais valores são dados por

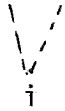
$I(G_3^{5,2}) = \frac{4}{\Gamma}\,\mathrm{tagh}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma\ .\ I\Big($  $\Big)$

$$= \frac{4}{\Gamma}\,\mathrm{tagh}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma\left|\frac{5\beta^2}{4\Gamma^2}\,(2\ \mathrm{sh}\frac{1}{2}\beta\Gamma)^2 + \frac{3}{2}\,\frac{\beta^2}{\Gamma^3}(2\mathrm{sh}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)(2\mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)\right.$$

$$\left. - \frac{3}{4}\,\frac{\beta^2}{\Gamma^2}\,(2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2\right|(2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^{-2} \qquad (IV.4.36)$$

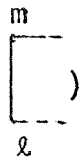
$I(G_1^{5,2}) = I\Big($  $\Big) = I\Big($  $\Big)\ \frac{2}{\Gamma}\,\mathrm{tagh}\ \frac{1}{2}\ \beta\Gamma$

$= \frac{2}{\Gamma}\,\mathrm{tagh}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma.\ \frac{2}{\Gamma}\,\mathrm{tagh}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma\ I\Big($ $\Big) =$

$= \frac{4}{\Gamma^2}\,\mathrm{tagh}^2\,\frac{1}{2}\beta\Gamma.\ \frac{4}{\Gamma}\,\mathrm{tagh}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma.\ I\Big($  $\Big)$

$$= \frac{16\beta}{\Gamma^4}\,\mathrm{tagh}^4\,\frac{1}{2}\beta\Gamma = \beta^5\,\frac{16}{(\beta\Gamma)^4}\,\mathrm{tagh}^4\,\frac{1}{2}\ \beta\Gamma \qquad (IV.4.37)$$

$I(G_4^{5,2}) = I\Big($ $\Big)\ .\ I\Big($ $\Big) =$

$= \beta^2\left|\frac{\mathrm{sh}\beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1\right|\frac{1}{(2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2}\ \ I\Big($  $\Big)$

$$= \beta^2\left|\frac{\mathrm{sh}\beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1\right|\frac{4\beta\ \mathrm{tagh}^2\ \frac{1}{2}\ \beta\Gamma}{\Gamma^2(2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} = \frac{4\beta^3}{\Gamma^2}\left|\frac{\mathrm{sh}\beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1\right|\frac{\mathrm{tagh}^2\frac{1}{2}\ \beta\Gamma}{(2\ \mathrm{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma)^2}$$

(IV.4.38)

SEÇÃO 5. OS COEFICIENTES DA EXPANSÃO DA SUSCEPTIBILIDADE

Tendo sido calculadas todas as integrais dos gráficos associados com os coeficientes da função de partição até terceira ordem em (βJ), estamos em condições de obter a expansão da suscetibilidade até esta mesma ordem.

Com tal objetivo vamos fazer um uso extensivo da relação (IV.4.11), isto é,

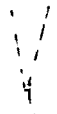
$$\beta^n \frac{\mu_n^r}{\mu_o^o} = \sum_k L\,(G_k^{n,r})\; I\,(G_k^{n,r})$$

onde $L(G_k^{n,r})$ é o número de vezes que o gráfico $G_k^{n,r}$ pode ser colocado na rêde.

Os coeficientes serão calculados para três tipos de rêde, a saber: rêde unidimensional, rêde quadrada e rêde cúbica simples.

De (IV.4.11) vem que

$$\beta^2 \frac{\mu_2^2}{\mu_o^o} = L(G_1^{2,2})\; I(G_1^{2,2}) \qquad \text{(IV.5.1)}$$

onde $L(G_1^{2,2}) = L($  $) = N$ (IV.5.2)

para os três tipos de rêde mencionados.

Deste modo, fazendo uso de (IV.5.2 e (IV.4.21), a expressão (IV.5.1) pode ser escrita como:

$$\beta^2 \frac{\mu_2^2}{\mu_o^o} = \frac{\beta^2 N}{(\beta\Gamma)} \operatorname{tagh} \frac{1}{2} \beta\Gamma \qquad \text{(IV.5.3)}$$

para os tipos de rêde mencionados.

Fazendo uso das relações (IV.5.3),(IV.2.4), (IV.2.1), (IV.2.13) e (IV.2.14) concluímos que o primeiro coeficiente é,

$$a_o = \frac{2}{(\beta\Gamma)} \text{ tagh } \frac{1}{2}\beta\Gamma \qquad \text{(IV.5.4)}$$

para as rêdes mencionadas.

O cálculo do segundo coeficiente é obtido, iniciando-se por

$$\beta^2 \frac{\mu_3^2}{\mu_o^o} = L\,(G_1^{3,2})\; I(G_1^{3,2}) \qquad \text{(IV.5.5)}$$

onde $L(G_1^{3,2}) \equiv L\,(\underset{m}{\vdots}\!\underset{\ell}{\vdots}) = \frac{Z}{2}\,N$ (IV.5.6)

onde Z é o número de coordenação da rêde.

Portanto por meio das relações (IV.2.4, IV.2.1, IV.2.13, IV.2.15, IV.4.22, IV.5.5 e IV.5.6)

$$\beta^3 \frac{\mu_2^3}{\mu_o^o} = \beta^3\, N(\tfrac{Z}{2})\, \frac{4}{(\beta\Gamma)^2} \text{ tagh}^2 \tfrac{1}{2}\beta\Gamma \qquad \text{(IV.5.7)}$$

e

$$a_1 = 2.\,(\tfrac{Z}{2})\, \frac{4}{(\beta\Gamma)^2} \text{ tagh}^2 \tfrac{1}{2}\beta\Gamma \qquad \text{(IV.5.8)}$$

No cálculo do terceiro coeficiente (IV.4.11) é dado por

$$\beta^2 \frac{\mu_2^{\,o}}{\mu_o^{\,o}} = L(G_1^{\,2,0})\ I(G_1^{\,2,0}) \qquad \text{(IV.5.9)}$$

onde $L(G_1^{\,2,0}) = L($ $) = (\frac{Z}{2})N$ (IV.5.10)

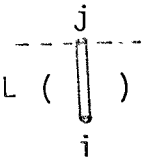
Deste modo, (IV.5.10) escreve-se, fazendo uso das relações necessárias, como

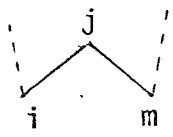
$$\beta^2 \frac{\mu_2^{\,o}}{\mu_o^{\,o}} = (\tfrac{Z}{2})N\ \beta^2 \left| \frac{\operatorname{sh}\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)} + 1 \right| \frac{1}{(2\ \operatorname{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} \qquad \text{(IV.5.11)}$$

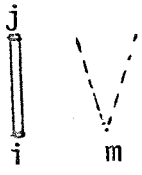
Enquanto que

$$\beta^4 \frac{\mu_4^{\,2}}{\mu_o^{\,o}} = \sum_{k=1}^{3} L(G_k^{\,4,2})\ I(G_k^{\,4,2}) \qquad \text{(IV.5.12)}$$

onde

$L(G_1^{\,4,2}) = L\ ($  $) = ZN$ (IV.5.13)

$L(G_2^{\,4,2}) = L($  $) = \frac{Z(Z-1)}{2} N$ (IV.5.14)

$L(G_3^{\,4,2}) = L($  $) = N\ \frac{Z}{2}\ (N\ \frac{Z}{2} - 2\ )$ (IV.5.15)

Assim (IV.5.12) pode ser escrita como

$$\beta^4 \frac{\mu_4^{\,2}}{\mu_o^{\,o}} = \beta^4 ZN \left| \frac{5}{4} \frac{1}{(\beta\Gamma)^2} \operatorname{tagh}^2 \tfrac{1}{2}\beta\Gamma - \frac{3}{4}\left(\frac{1}{(\beta\Gamma)^2} - \frac{2}{(\beta\Gamma)^3} \operatorname{tagh} \tfrac{1}{2}\beta\Gamma\right) \right|$$

$$+ \frac{Z(Z-1)}{2} N \beta^4 \left| \frac{8}{(\beta\Gamma)^3} \operatorname{tagh}^3 \tfrac{1}{2}\beta\Gamma \right| +$$

$$+ N\tfrac{Z}{2}(N\tfrac{Z}{2} - 2)\beta^4 \frac{1}{(\beta\Gamma)} \left| \frac{\operatorname{sh} \beta\Gamma}{(\beta\Gamma)} + 1 \right| \frac{\operatorname{tagh} \frac{1}{2}\beta\Gamma}{(2 \operatorname{ch} \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} \qquad \text{(IV.5.16)}$$

Deste modo, fazendo uso de (IV.2.4, IV.2.17, IV.4.22) e das relações acima obtemos que

$$a_2 = 2Z \left| \frac{5}{4} \frac{1}{(\beta\Gamma)^2} \operatorname{tagh}^2 \tfrac{1}{2}\beta\Gamma - \frac{3}{4}\left(\frac{1}{(\beta\Gamma)^2} - \frac{2}{(\beta\Gamma)^3} \operatorname{tagh} \tfrac{1}{2}\beta\Gamma\right) \right|$$

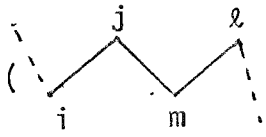
$$+ 2 \frac{Z(Z-1)}{2} \left| \frac{8}{(\beta\Gamma)^3} \operatorname{tagh}^3 \tfrac{1}{2}\beta\Gamma \right| - 4(\tfrac{Z}{2}) \frac{1}{(\beta\Gamma)} \left| \frac{\operatorname{sh}\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)} + 1 \right| \frac{\operatorname{tagh}\frac{1}{2}\beta\Gamma}{(2\operatorname{ch} \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2}$$

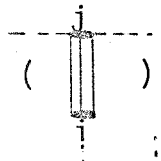
(IV.5.17)

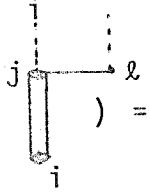
Finalmente, vamos calcular o quarto coeficiente. Sabendo que, por (IV.4.11)

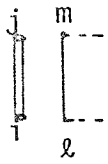
$$\beta^5 \frac{\mu_5^{\,2}}{\mu_o^{\,o}} = \sum_{k=1}^{4} L(G_k^{\,5,2})\ I(G_k^{\,5,2}) \qquad \text{(IV.5.18)}$$

onde

$L(G_1{}^{5,2}) = L\,($  $) = \dfrac{Z(Z-1)(Z-1)N}{2}$ (IV.5.19)

$L(G_2{}^{5,2}) = L\,($  $) = \dfrac{Z}{2}\,N$ (IV.5.20)

$L(G_3{}^{5,2}) = L\,($  $) = Z(Z-1)N$ (IV.5.21)

$L(G_4{}^{5,2}) = L\,($  $) = N\,\dfrac{Z}{2}\left(\dfrac{NZ}{2} - (2z-1)\right.$ (IV.5.22)

e das relações (IV.4.35 - IV.4.38) podemos escrever (IV.5.18) como

$$\beta^5\,\frac{\mu_5{}^2}{\mu_o{}^o} = \frac{Z(Z-1)(Z-1)N}{2}\,\frac{\beta^5\,16}{(\beta\Gamma)^4}\,\mathrm{tagh}^4\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma\,+$$

$$\left(\frac{Z}{2}\right)N\beta^5\left(\frac{4}{(\beta\Gamma)^3}\,\mathrm{sh}\beta\Gamma - \frac{4}{(\beta\Gamma)^2}\right)\frac{1}{(2\,\mathrm{ch}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma)^2}\,+$$

$$+\,Z(Z-1)N\,4\beta^5\,\frac{\mathrm{tagh}\frac{1}{2}\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)}\left|\,\frac{5\,\mathrm{tagh}^2\,\frac{1}{2}\beta\Gamma}{4(\beta\Gamma)^2} - \frac{3}{4}\left(\frac{1}{(\beta\Gamma)^2} - \frac{2}{(\beta\Gamma)^3}\mathrm{tagh}\beta\Gamma\right)\right|$$

$$+\,\frac{NZ}{2}\left(\frac{NZ}{2} - (2Z-1)\right)\beta^5\,\frac{4}{(\beta\Gamma)^2}\left|\,\frac{\mathrm{sh}\,\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)} + 1\right|\,\frac{\mathrm{tagh}^2\,\frac{1}{2}\,\beta\Gamma}{(2\mathrm{ch}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma)^2}$$

(IV.5.23)

Agora, por meio das relações (IV.2.17, IV.4.22, IV.4.34 e das relações anteriores, o coeficiente a_3 é determinado pela expressão

$$a_3 = \frac{Z(Z-1)(Z-1)}{2} \cdot \frac{32}{(\beta\Gamma)^4} \operatorname{tagh}^4 \frac{1}{2}\beta\Gamma + \left(\frac{Z}{2}\right)8\left(\frac{1}{(\beta\Gamma)^3} \operatorname{sh}\beta\Gamma - \frac{1}{(\beta\Gamma)^2}\right)\frac{1}{\left(2\operatorname{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^2}$$

$$+ 2Z(Z-1).4. \frac{\operatorname{tagh}\frac{1}{2}\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)} \left| \frac{5 \operatorname{tagh}^2 \frac{1}{2}\beta\Gamma}{4(\beta\Gamma)} - \frac{3}{4}\left(\frac{1}{(\beta\Gamma)^2} - \frac{2}{(\beta\Gamma)^3} \operatorname{tagh}\frac{1}{2}\beta\Gamma\right) \right|$$

$$+ -2\left(\frac{Z}{2}\right)(2Z-1) \frac{4}{(\beta\Gamma)^2} \left| \frac{\operatorname{sh}\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)} + 1 \right| \frac{\operatorname{tagh}^2 \frac{1}{2}\beta\Gamma}{\left(2\operatorname{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^2}. \qquad \text{(IV.5.24)}$$

Na verdade, os coeficientes calculados até a terceira ordem, aplicam-se a qualquer tipo de rêde, importando apenas o número de coordenação (Z) da rêde, uma vez que os gráficos obtidos podem ser colocados ou distribuidos nestas rêdes. A especificidade da rêde (isto é, ser ela unidimensional, quadrada, cúbica simples) sòmente comparece a partir da quarta ordem em (βJ) como vamos poder verificar na seção seguinte.

SEÇÃO 6. A EXPANSÃO PARA O CALOR ESPECÍFICO

Nesta seção, a expansão para o calor específico é obtido até a quarta ordem.

Fazendo E=0 na hamiltoniana (II.5.4) e interpretando Γ como a componente-X do campo elétrico, a hamiltoniana que obtemos é exatamente, um caso particular (γ=1) de uma hamiltoniana associada ao modelo X-Y generalizado.

Portanto, fazendo E=0 e sabendo que $\mu_1{}^o = 0$ e $\mu_3{}^o = 0$, por (IV.4.22 e IV.4.34), a relação (IV. 2.11), isto é,

$$\ell n\ Z = k + BX + CX^2 + DX^2 + F\ X^4$$

reduz-se a

$$\ell n\ z = \ell n\ \mu_o{}^o + \left(\frac{\mu_2{}^o}{\mu_o{}^o}\right)X^2 + \left(\frac{\mu_4{}^o}{\mu_o{}^o} - \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_2{}^o}{\mu_o{}^o}\right)^2\right) X^4 --- \qquad \text{(IV.6.1)}$$

por meio das relações (IV.2.8) e (IV.2.12).

Introduzindo a seguinte notação

$$k' = \ell n\ \mu_o{}^o \qquad \text{(IV.6.2)}$$

$$b' = \frac{\mu_2{}^o}{\mu_o{}^o} \qquad \text{onde } X = \beta J \qquad \text{(IV.6.3)}$$

$$d' = \frac{\mu_4{}^o}{\mu_o{}^o} \qquad \text{(IV.6.4)}$$

Podemos, reescrever $\ell n\ Z$ como

$$\ell n\ Z = K' + b'X^2 + (d' - \frac{1}{2} b'^2)\ X^4 --- \qquad (IV.6.5)$$

E, sabendo que $C = k\beta^2 \dfrac{\partial^2\ \ell n\ Z}{\partial\beta^2}$ (IV.6.6)

Procedemos a diferenciação de (IV.6.5) obtendo que

$$\frac{\partial^2\ \ell n\ Z}{\partial\beta^2} = \frac{\partial^2 k'}{\partial\beta^2} + \frac{\partial^2 b'}{\partial\beta^2} X^2 + 4.\ \frac{\partial b'}{\partial\beta}\ \frac{\partial X}{\partial\beta}\ X + 2.b'(\frac{\partial X}{\partial\beta})^2 +$$

$$+ (\frac{\partial^2 d'}{\partial\beta^2} - (\frac{\partial b'}{\partial\beta})^2 - b'.\ \frac{\partial^2 b'}{\partial\beta^2})X^4 + 8(\frac{\partial d'}{\partial\beta} - b'\ \frac{\partial b'}{\partial\beta})X^3\ \frac{\partial X}{\partial\beta}$$

$$+\ 12(d' - \frac{b'^2}{2})(\frac{\partial X}{\partial\beta})^2\ X^2 \qquad (IV.6.7)$$

É fácil verificar que

$$\frac{\partial^2 k'}{\partial\beta^2} = \frac{\dfrac{\partial^2 \mu_o{}^o}{\partial\beta^2}}{\mu_o{}^o} - \frac{(\dfrac{\partial \mu_o{}^o}{\partial\beta})^2}{(\mu_o{}^o)^2} = \frac{N\Gamma^2}{4}\ .\ \mathrm{sech}^2\frac{1}{2}\ \beta\Gamma \qquad (IV.6.8)$$

onde $\mu_o{}^o = (2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^N$

$$\frac{\partial \mu_o{}^o}{\partial\beta} = \Gamma N\ (2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\ \beta\Gamma)^{N-1}\ .\ \mathrm{sh}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma$$

$$\frac{\partial^2 \mu_o{}^o}{\partial\beta^2} = N\Gamma^2(N-1)\ (2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^{N-2}\ \mathrm{sh}^2\frac{1}{2}\beta\Gamma + \frac{N\Gamma^2}{4}\ (2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^N$$

Como $b' = \dfrac{\mu_2^{\,o}}{\mu_o^{\,o}} = \dfrac{Z}{2} N \left| \dfrac{sh\beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1 \right| \dfrac{1}{(2\ ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2}$, temos

$$\frac{\partial b'}{\partial \beta} = \frac{ZN\Gamma}{2} \left| \left| \frac{ch\beta\Gamma}{\beta\Gamma} - \frac{sh\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)^2} \right| \frac{1}{(2\ ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} - \left| \frac{sh\beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1 \right| \frac{2\ sh\ \frac{1}{2}\beta\Gamma}{(2\ ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^3} \right|$$

(IV.6.9)

$$\frac{\partial^2 b'}{\partial \beta^2} = \frac{ZN\Gamma^2}{2} \left\| \left| \frac{sh\beta\Gamma}{\beta\Gamma} - \frac{2\ ch\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)^2} + \frac{2\ sh\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)^3} \right| \frac{1}{(2\ ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} - \right.$$

$$- 2 \left| \frac{ch\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)} - \frac{sh\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)^2} \right| \frac{2\ sh\ \frac{1}{2}\beta\Gamma}{(2\ ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^3} -$$

$$\left. - \left| \frac{sh\ \beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1 \right| \left| \frac{1}{2(2\ ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} - \frac{3}{2} \frac{(2\ sh\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2}{(2\ ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} \right| \right\|$$

(IV.6.10)

onde Z é o número de vizinhos mais próximos.

Como $d' = \dfrac{\mu_4^{\,o}}{\mu_o^{\,o}}$ é preciso recorrer aos procedimentos descritos nas seções anteriores para obter seu valor.

Fazendo uso de (IV.4.1, IV.4.2, IV.4.11 e IV.4.12) encontramos

$$I(G_k^{4,0}) = \frac{Tr\ e^{-\beta H_\Gamma} \sum_P \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} \int_0^{\tau_3} (\sigma_i^z \sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_s^z \sigma_\ell^z)(\tau_2)(\sigma_m^z \sigma_n^z)(\tau_3)(\sigma_o^z \sigma_p^z)(\tau_4) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4}{Tr\ e^{-\beta H_\Gamma}}$$

(IV.6.11)

(IV.6.11)

Novamente, como no caso de $I(G_k^{4,2})$ e $I(G_k^{5,2})$, a aplicação das regras nos conduz a diferentes combinações dos índices, dando origem, no caso, a quatro tipos de gráficos, a saber:

Primeira possibilidade

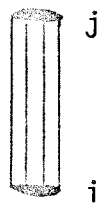
$\{S, m, p\} = i$

$\{\ell, n, p\} = j$

Correspondendo então, ao termo

$$(\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_2)\ (\sigma_i^z\sigma_j^z](\tau_3)(\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_4)$$

cujo gráfico é



Segunda possibilidade

$S = i$

$\ell = j$

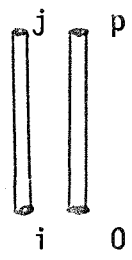
$m = 0$

$n = P$

e obtemos o termo

$$(\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_1)(\sigma_i^z\sigma_j^z)(\tau_2)(\sigma_m^z\sigma_n^z)(\tau_3)(\sigma_m^z\sigma_n^z)(\tau_4)$$

e o gráfico correspondente



Terceira possibilidade

$\ell = n = 0 = j$

$m = S$

$P = i$

obtendo assim o termo

$$(\sigma_i{}^z\sigma_j{}^z)(\tau_1)(\sigma_j{}^z\sigma_S{}^z)(\tau_2)(\sigma_S{}^z\sigma_j{}^z)(\tau_3)(\sigma_j{}^z\sigma_i{}^z)(\tau_4)$$

e o gráfico associado

Quarta possibilidade

$\ell = j$

$m = S$

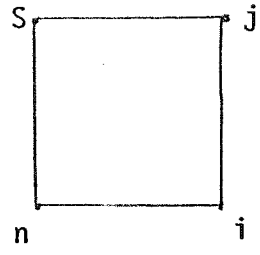
$0 = n$

$P = i$

e assim temos o termo

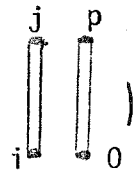
$$(\sigma_i{}^z\sigma_j{}^z)(\tau_1)(\sigma_j{}^z\sigma_S{}^z)(\tau_2)(\sigma_S{}^z\sigma_n{}^z)(\tau_3)(\sigma_n{}^z\sigma_1{}^z)(\tau_4)$$

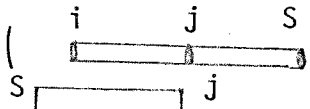
e o gráfico associado

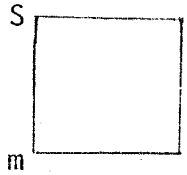


Assim de (IV.4.12) e das considerações anteriores

$I(G_1{}^{4,0}) = I($ $)$

$I(G_2^{4,0}) =$ I()

$I(G_3^{4,0}) =$ I()

$I(G_4^{4,0}) =$ I()

Podemos, agora, verificar, pelo aparecimento de um gráfico bidimensional, que tal gráfico não pode ser distribuído ou colocado em qualquer tipo de rêde (como era o caso dos demais gráficos obtidos), revelando assim, a especificidade da rêde ao qual pode aplicar-se. Um exemplo ao qual não pode ser distribuído é da rêde cúbica de face centrada. Os valores de todos os gráficos acima, com exceção de $I(G_2^{4,0})$ são obtidas depois de um extenso procedimento algébrico, pelo uso direto da relação (Iv.4.12).

Assim temos

$$I(G_1^{4,0}) = \beta^4 \left| \left(\frac{1}{8(\beta\Gamma)^2} - \frac{1}{8(\beta\Gamma)^3}\right) e^{\beta\Gamma} + \left(\frac{1}{8(\beta\Gamma)^3} + \frac{1}{8(\beta\Gamma)^2}\right) e^{-\beta\Gamma} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{12} \right| \frac{1}{(2\,\mathrm{ch}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} \qquad \text{(IV.6.12)}$$

$$I(G_3^{4,0}) = 3\beta^4 \left| \frac{1}{8(\beta\Gamma)^2} \left(e^{\frac{3}{2}\beta\Gamma} + e^{-\frac{3}{2}\beta\Gamma}\right) + \left(\frac{1}{4(\beta\Gamma)} - \frac{1}{8(\beta\Gamma)^2} + \frac{1}{12}\right) e^{\frac{1}{2}\beta\Gamma} + \right.$$

$$\left. \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{8(\beta\Gamma)^2} - \frac{1}{4(\beta\Gamma)}\right) e^{-\frac{1}{2}\beta\Gamma} \right| \frac{1}{(2\,\mathrm{ch}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma)^3} \qquad \text{(IV.6.13)}$$

$$I(G_4^{4,0}) = 24\beta^4 \left| \left(\frac{3}{8(\beta\Gamma)^2} - \frac{3}{8(\beta\Gamma)^3} + \frac{1}{24}\right) e^{\beta\Gamma} + \left(\frac{3}{8(\beta\Gamma)^3} + \frac{3}{8(\beta\Gamma)^2} + \frac{1}{24}\right) e^{-\beta\Gamma} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{1}{8(\beta\Gamma)^3}\left(e^{2\beta\Gamma} - e^{-2\beta\Gamma}\right)\right) - \frac{1}{2(\beta\Gamma)^2} \right. \quad \frac{1}{(2\ ch\frac{1}{2}\beta\Gamma)^4} \qquad (IV.6.14)$$

Enquanto que

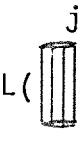
$I($ $) = I($ $)\ I($ $) = \beta^4 \left| \frac{sh\beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1 \right|^2 \frac{1}{(2\ ch\frac{1}{2}\beta\Gamma)^4}$

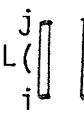
$$I(G_2^{4,0}) = \beta^4 \left| \frac{sh\ \beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1 \right|^2 \frac{1}{(2ch\ \frac{1}{2}\beta\Gamma)^4} \qquad (IV.6.15)$$

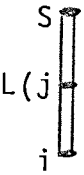
Fazendo uso da relação (IV.4.11) chegamos valor de

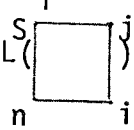
$$d' = \frac{\mu_4^{\ o}}{\mu_o^{\ o}}, \text{ isto é,}$$

$$\beta^4 \frac{\mu_4^{\ o}}{\mu_o^{\ o}} = \sum_{k=1}^{4} L(G_k^{4,0})\ I(G_k^{4,0}) \qquad (IV.6.16)$$

onde $L(G_1^{4,0}) = L($  $) = \frac{NZ}{2}$ (IV.6.17)

$L(G_2^{4,0}) = L($  $) = \frac{\frac{NZ}{2}(\frac{NZ}{2} - (2Z-1))}{2}$ (IV.6.18)

$L(G_3^{4,0}) = L($  $) = \frac{Z}{2}(Z-1)N$ (IV.6.19)

$L(G_4^{4,0}) = L($  $) = \begin{cases} 0 & \text{rêde unidimensional} \\ N & \text{rêde quadrada} \\ 3N & \text{rêde cúbica simples} \end{cases}$

(IV.6.20)

Encontramo-nos, assim, de posse de todos os coeficientes necessários para obter a expressão do calor específico (IV.6.6) até quarta ordem em (βJ). Esta expressão é obtida com ajuda das relações (IV.6.7, IV.6.8, IV.6.2-IV.6.4, IV.6.12, IV.6.15, revelando ser bastante extensa, motivo pelo qual deixamos de apresentá-la aqui. Vamos estudar, na próxima seção, o limite Ising de tal expressão, e da expansão da suscetibilidade.

SEÇÃO 7. AS EXPRESSÕES DA ENERGIA LIVRE E DA SUSCETIBILIDADE

Nas seções anteriores discutimos uma nova técnica de expansão em séries. Fizemos uso desta técnica para determinar todos os coeficientes μ_n^r da expansão da função partição (IV.2.3) até quarta ordem em (βJ), com exceção de μ_6^2, os quais encontram-se nas seções 5 e 6 deste capítulo.

Podemos deste modo, escrever as expressões da energia livre e da suscetibilidade o campo nulo e estudar o seu limite Ising, isto é, $\Gamma \to 0$. Tais expressões serão úteis para discutir o domínio de validade da metodologia variacional empregada para abordar o modelo I.

$$\chi_T = N\beta \Bigg| \frac{2}{(\beta\Gamma)} \operatorname{tagh}(\tfrac{1}{2}\beta\Gamma) + \frac{4z}{(\beta\Gamma)^2} \operatorname{tagh}^2\tfrac{1}{2}\beta\Gamma(\beta J) + \{(\tfrac{z}{2})(\frac{5}{(\beta\Gamma)^2} \operatorname{tagh}^2 \tfrac{1}{2}\beta\Gamma -$$

$$-3(\frac{1}{(\beta\Gamma)^2} - \frac{2}{(\beta\Gamma)^3} \operatorname{tagh}\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)) + \frac{8z(z-1)}{(\beta\Gamma)^3} \operatorname{tagh}^3\tfrac{1}{2}\beta\Gamma - \frac{2z}{(\beta\Gamma)}(\frac{\operatorname{sh}(\beta\Gamma)}{(\beta\Gamma)}+1)\frac{\operatorname{tagh}\frac{1}{2}\beta\Gamma}{(2\operatorname{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma)^2}\}(\beta J)$$

$$+ \{\frac{16z(z-1)}{(\beta\Gamma)^4} \operatorname{tagh}^4 \tfrac{1}{2}\beta\Gamma + 4z\,(\frac{1}{(\beta\Gamma)^3} \operatorname{sh}(\beta\Gamma) - \frac{1}{(\beta\Gamma)^2})\,\frac{1}{(2\operatorname{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma)^2} +$$

$$+ \frac{2z(z-1)}{(\beta\Gamma)} \operatorname{tagh} \tfrac{1}{2}\beta\Gamma\,(\frac{5 \operatorname{tagh}^2\frac{1}{2}\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)^2} - 3\,(\frac{1}{(\beta\Gamma)^2} - \frac{2}{(\beta\Gamma)^3} \operatorname{tagh} \tfrac{1}{2}\beta\Gamma)) -$$

$$- \frac{4z(2z-1)}{(\beta\Gamma)^2}\,(\frac{\operatorname{sh}\beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1)\,\frac{\operatorname{tagh}\frac{1}{2}\beta\Gamma}{(2\operatorname{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma)^2}\}(\beta J)^3 + \cdots \Bigg| \qquad \text{(IV.7.1)}$$

Ao limite Ising, isto é $\Gamma \to 0$, a expressão da suscetibilidade torna-se[28,43]

$$\chi_T = N\beta \left| 1 + z(\beta J) + z(z-1)(\beta J)^2 + \left(z^2(z-2) + \frac{2}{3}z\right)(\beta J)^3 + \cdots \right.$$

(IV.7.2)

É fácil verificar que no caso do modelo de Ising para a rêde unidimensional (z=2), quadrada (z=4) e cúbica simples (z=6) nossa expressão reproduz os resultados, até terceira ordem em (βJ), já conhecidos.

A expressão para a energia livre é a seguinte:

$$\psi = -NkT \left| \ln\left(2\,\mathrm{ch}\tfrac{1}{2}\beta\Gamma\right) + \frac{z}{2}\left(\frac{\mathrm{sh}\,\beta\Gamma}{\beta\Gamma} + 1\right)\frac{1}{\left(2\,\mathrm{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^2}(\beta J)^2 + \right.$$

$$+ \left\{\frac{z}{8}\left(\frac{\mathrm{ch}\,\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)^2} - \frac{\mathrm{sh}\,\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)^3} + \frac{1}{3}\right)\frac{1}{\left(2\,\mathrm{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^2} - \right.$$

$$- \frac{\left(\frac{z}{2}\right)(2z-1)\left(\frac{\mathrm{sh}\,\beta\Gamma}{\beta\Gamma}+1\right)^2}{2\left(2\,\mathrm{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^4} + \frac{3}{4}z(z-1)\left(\frac{\mathrm{ch}\,\frac{3}{2}\beta\Gamma}{2(\beta\Gamma)^2}\right.$$

$$\left. + \frac{\mathrm{sh}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma}{(\beta\Gamma)} - \frac{\mathrm{ch}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma}{2(\beta\Gamma)^2} + \frac{\mathrm{ch}\,\frac{1}{3}\beta\Gamma}{3}\right)\frac{1}{\left(2\,\mathrm{ch}\frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^3} +$$

$$+ 24.p\,\frac{3\,\mathrm{ch}(\beta\Gamma)}{4(\beta\Gamma)^2} - \frac{3\,\mathrm{sh}\,\beta\Gamma}{4(\beta\Gamma)^2} + \frac{\mathrm{ch}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma}{12} + \frac{\mathrm{sh}\,2\beta\Gamma}{4(\beta\Gamma)^3} -$$

$$\left. - \frac{1}{2(\beta\Gamma)^2}\right)\frac{1}{\left(2\,\mathrm{ch}\,\frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^4}\right\}(\beta J)^4 + \cdots$$

(IV.7.3)

onde p é o número de vêzes que podemos distribuir o gráfico $G_4^{4,0}$ na rêde discutida.

Além disso, por meio das expressões(IV.6.6 e IV.7.3), podemos obter a expansão do calor específico até quarta ordem em (βJ) e estudar seu limite Ising.

Por tratar-se de uma expressão algo longa demais, estudamos, apenas, seu limite Ising.

Por meio de (IV.6.7) obtemos

$$C_V = kN \; |(\beta J)^2 - (\beta J)^4| \qquad \text{para a rêde unidimensional.}$$

$$C_V = 2kN \; |(\beta J)^2 + 5(\beta J)^4| \qquad \text{para a rêde quadrada.}$$

e finalmente,

$$C_V = 3kN \; |(\beta J)^2 + 11(\beta J)^4| \quad \text{para a rêde cúbica simples.}$$

CAPÍTULO V

ANÁLISE DO MODELO I

O desenvolvimento da metodologia variacional e das técnicas de expansão em série de altas temperaturas visava a sua utilização na tentativa, que será redigida neste capítulo, de obter uma solução analítica aproximada do modelo I e de particularizá-la para o hamiltoniano representativo do $PbHPO_4$.

Vamos utilizar uma metodologia variacional, introduzida por Ferreira e outros [27], que permite tratar, de maneira mais adequada do que as aproximações de campo médio, as interações de curto alcance do modelo I. Por outro lado vamos escolher um hamiltoniano de tentativa que leve em conta as interações ηJ na aproximação de campo médio (como é adequado no caso do modelo ferroelétrico). Assim, fazendo $\Gamma=0$ (isto é, na ausência de tunelamento) os resultados que vamos obter no caso particular do modelo $PbHPO_4$ coincidem com os resultados obtidos por Carvalho e Salinas e Plascack [26,45].

O modelo I é dado pelo hamiltoniano

$$H= -J \sum_{(i,j)} \sigma_i^z \sigma_j^z - 2\eta J \sum_{i,j} \sigma_i^z \sigma_j^z - \left(\frac{\mu}{2}\right) E \sum_i \sigma_i^z - \left(\frac{\Gamma}{2}\right) \sum_i \sigma_i^x \qquad (V.1)$$

Vamos então utilizar a metodologia variacional, já descrita no capítulo III, porém baseada agora no hamiltoniano de tentativa incluindo spins livres, pares desconexos de spins e dois campos (parâmetros) efetivos, isto é,

$$H_o = \sum_{\substack{\text{spins}\\ \text{livres}}} H_1 + \sum_{\substack{\text{pares}\\ \text{desconexos}}} H_2 \qquad (V.2)$$

onde

$$H_1 = -\left(\frac{\mu}{2}\right) \gamma_1 \sigma_1^z - \left(\frac{\Gamma}{2}\right) \sigma_1^x \qquad (V.3)$$

$$H_2 = -J \sigma_1^z \sigma_2^z - \left(\frac{\mu}{2}\right) \gamma_2(\sigma_1^z + \sigma_2^z) - \left(\frac{\Gamma}{2}\right)(\sigma_1^x + \sigma_2^x) \qquad (V.4)$$

O número n de pares desconexos envolvidos no hamiltoniano de tentativa não é determinado pela aproximação variacional mas será obtido em nosso caso por comparação entre a expansão em série de nossa solução a altas temperaturas com a expansão exata obtida no capítulo anterior.

H_1 é o hamiltoniano dos spins livres que apresentam-se em número de (N-2n), enquanto que H_2 é o hamiltoniano dos pares desconexos dos spins interagentes.

Faremos uso, também, de uma relação de autoconsistência [46] que exprime o fato de admitirmos ser o material homogeneamente polarizado e que, portanto, a polarização devido aos spins livres seja igual à polarização devido aos spins ligados. Isto nos conduzirá a uma relação entre os dois parâmetros variacionais γ_1 e γ_2.

As funções de partição de cada um dos hamiltonianos (V.3) e (V.4) são dados segundo (I.2), por

$$Z_1 = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_1} \tag{V.5}$$

$$Z_2 = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_2} \tag{V.6}$$

A definição de média térmica do componente -z de um spin, $\langle\sigma_1{}^z\rangle$ referente ao hamiltoniano (V.5), nos diz que

$$R_1 = \langle\sigma_1{}^z\rangle_{H_1} = \frac{1}{Z_1}\,\mathrm{Tr}\,\sigma_1{}^z\, e^{-\beta H_1} = \frac{1}{\beta(\frac{\mu}{2})}\,\frac{\partial}{\partial\gamma_1}\,\ell n\, Z_1 \tag{V.7}$$

Por outro lado, a média $\langle\sigma_1{}^z\rangle$ referente ao hamiltoniano (V.6) é dada por

$$R_2 = \langle\sigma_1{}^z\rangle = \frac{1}{2\beta(\frac{\mu}{2})} \frac{\partial \ln Z_2}{\partial y_2} \tag{V.8}$$

Deste modo, a expressão matemática da hipótese física de ser o material uniformemente polarizado isto é, a relação de autoconsistência é dada por

$$R_1 = R_2 = R \tag{V.9}$$

Esta relação (V.9) torna R o único parâmetro variacional.

Uma outra relação entre os parâmetros γ_1 e γ_2 é fornecida pela desigualdade de Bogoliubov, através da minimização da energia livre $\psi(T,\gamma_1,\gamma_2)$.

Passamos, então, à determinação da energia livre de nosso modelo.

Da descrição da metodologia variacional no capítulo III e das relações anteriores encontramos que

$$\psi(T,\gamma_1,\gamma_2) = \psi(H_o(\gamma_1,\gamma_2)) + \langle H-H_o\rangle_{H_o} \tag{V.10}$$

onde

$$\psi(H_o(\gamma_1,\gamma_2)) = -kT(N-2n)\ \ln Z_1 - kTn\ \ln Z_2 \tag{V.11}$$

e

$$\langle H-H_o\rangle = -J(N\frac{z}{2}-n)R^2 - (\frac{\mu}{2})ENR + (\frac{\mu}{2})\gamma_1(N-2n)R + (\frac{\mu}{2})\gamma_2\ 2nR - 4Nn\eta JR^2 \tag{V.12}$$

(estamos considerando uma rede simples, em que z é o número

de coordenação.

Portanto, fazendo uso de (V.11) e (V.12), escrevemos (V.10) como

$$\psi(T,\gamma_1,\gamma_2) = -kT(N-2n)\,\ell n\, Z_1 - kTn\,\ell n\, Z_2 - J(N\tfrac{z}{2} - n)\,R^2 -$$

$$-\left(\frac{\mu}{2}\right)ENR + \left(\frac{\mu}{2}\right)\gamma_1(N-2n)R + \left(\frac{\mu}{2}\right)\gamma_2\, 2\,n\,R - 4N\eta JR^2 \qquad (V.13)$$

Minimizando $\psi(T,\gamma_1,\gamma_2\ R)$ em relação ao parâmetro R, obte - mos

$$-kT(N-2n)\frac{\partial\ \ell n\ Z_1}{\partial\gamma_1}\frac{\partial\gamma_1}{\partial R} - kTn\frac{\partial\ \ell n\ Z_2}{\partial\gamma_2}\frac{\partial\gamma_2}{\partial R} - 2J(N\frac{z}{2} - n)R -$$

$$-\left(\frac{\mu}{2}\right)EN + \left(\frac{\mu}{2}\right)\gamma_1(N-2n) + \left(\frac{\mu}{2}\right)(N-2n)\frac{\partial\gamma_1}{\partial R}R + \left(\frac{\mu}{2}\right)\gamma_2\ 2n \quad +$$

$$+\left(\frac{\mu}{2}\right)2n\ R\frac{\partial\gamma_2}{\partial R} - 4RN\eta J = 0 \qquad (V.14)$$

Fazendo uso das relações (V.7) e (V.8), a relação anterior (V.14) reduz-se a

$$-2J(N\frac{z}{2} - n)R - \left(\frac{\mu}{2}\right)EN + \left(\frac{\mu}{2}\right)\gamma_1(N-2n) + \left(\frac{\mu}{2}\right)\gamma_2\ 2n - 4NR\eta J = 0$$

$$(V.15)$$

Vamos estudar, agora, separadamente dois casos da equação (V.15).

SEÇÃO 1. CASO EM QUE $\eta=0, E=0$ e que $T>T_c$

Seja o caso em que $\eta=0$, o campo externo esteja ausente, isto é, $E=0$ e, ainda, que $T>T_c$, portanto $\gamma_1=\gamma_2=0$ e $R = 0$ (V.1.1)

Da equação (V.13) e das condições anteriores encontramos que

$$\psi= - kT(N-2n)\ \ell n\ Z_1\ (\gamma_1=0) - kTn\ \ell n\ Z_2\ (\gamma_2=0) \qquad (V.1.2)$$

Sabendo que

$$Z= \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H} = e^{-\sum_{i=1}^{N} \beta\lambda_i} \qquad (V.1.3)$$

onde λ_i $\{i= 1,---N\}$ são os autovalores do hamiltoniano H. Para obter $Z_1(\gamma_1=0)$ e $Z_2(\gamma_2=0)$ devemos calcular os autovalores de seus respectivos hamiltonianos H_1 e H_2 dados por (V.3) e (V.4).

Da relação (V.3) é fácil verificar que os autovalores de H_1 são $\pm((\frac{\mu}{2})^2\gamma_1^{\ 2} +(\frac{\Gamma}{2})^2)^{1/2}$ e de (V.5) e (V.1.3) que

$$Z_1(\gamma_1)= 2\ \mathrm{ch}\ \beta((\frac{\mu}{2})^2\ \gamma_1^{\ 2} + (\frac{\Gamma}{2})^2)^{1/2} \qquad (V.1.4)$$

e, portanto, no caso em que $\gamma_1=0$

$$Z_1(\gamma_1=0) = 2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma \qquad (V.1.5)$$

Contudo, no caso da função de partição Z_2 o procedimento não é assim tão simples. Vamos exprimir o hamiltoniano H_2 na representação definida pela base formada das seguintes autofunções ϕ_i.

$$\Phi_1 = |+\rangle \times |+\rangle \qquad (V.1.6)$$

$$\Phi_2 = |-\rangle \times |-\rangle$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| |+\rangle \times |-\rangle + |-\rangle \times |+\rangle \right|$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| |+\rangle \times |-\rangle - |-\rangle \times |+\rangle \right|$$

onde $|+\rangle$ e $|-\rangle$ são autofunções do operador σ^z com autovalores +1 e -1 respectivamente.

A matriz correspondente à H_2 nesta base é construída por meio da relação

$$M_{ij} = \langle \Phi_i | H_2 | \Phi_j \rangle$$

a qual toma a forma seguinte

$$\begin{vmatrix} -J - 2(\frac{\mu}{2})\gamma_2 & 0 & -(\frac{\Gamma}{2})\sqrt{2} & 0 \\ 0 & -J + 2(\frac{\mu}{2})\sqrt{2} & -(\frac{\Gamma}{2})\sqrt{2} & 0 \\ -(\frac{\Gamma}{2})\sqrt{2} & -(\frac{\Gamma}{2})\sqrt{2} & J & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J \end{vmatrix}$$

(V.1.7)

O caso, no momento, que nos interessa é aquele em que $\gamma_2 = 0$.

Nestas condições os autovalores da matriz acima são

$$\lambda_1 = J, \qquad \lambda_2 = -J$$

$$\lambda_3 = \left(J^2 + 4\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2\right)^{1/2}$$

$$\lambda_4 = -\left(J^2 + 4\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2\right)^{1/2} \qquad (V.1.8)$$

e finalmente, das relações (V.6),(V.1.3) e (V.1.8) encontramos que

$$Z_2\ (\gamma_2=0) = 2\ \mathrm{ch}\ \beta J + 2\ \mathrm{ch}\ \beta\left(J^2 + 4\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2\right)^{1/2} \qquad (V.1.9)$$

E assim, uma vez conhecidas as funções de partição do modelo nas condições (V.1.1) a expressão da energia livre(V.1.2) encontra-se determinada,sendo dada por

$$\psi(T,\Gamma) = -kT(N-2n)\ \ell n\ 2\ \mathrm{ch}\ \frac{1}{2}\beta\Gamma - kT\ \ell n\ (2\ \mathrm{ch}\ \beta J +$$

$$+ 2\ \mathrm{ch}\ \beta\left(J^2 + 4\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2\right) \qquad (V.1.10)$$

Expandindo $\psi(T,\Gamma)$ em potências de (βJ), isto é,

$$\psi(T,\Gamma) = \sum_{n=0} a_n(\beta J)^n \qquad (V.1.11)$$

encontramos que

$$\psi(T,\Gamma) = - kTN \ln 2 \operatorname{ch} \frac{\beta\Gamma}{2} - kTn \frac{\left(1+ \frac{\operatorname{sh} \beta\Gamma}{\beta\Gamma}\right)}{\left(2 \operatorname{ch} \frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^2} (\beta J)^2$$

$$- kTn \left| \left(\frac{1}{12} + \frac{2 \operatorname{ch} \beta\Gamma}{8 (\beta\Gamma)^2} - \frac{2 \operatorname{sh} \beta\Gamma}{8(\beta\Gamma)^3}\right) \frac{1}{\left(2 \operatorname{ch} \frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^2} - \right.$$

$$\left. - \frac{3}{2} \frac{\left(1+ \frac{\operatorname{sh} \beta\Gamma}{\beta\Gamma}\right)^2}{\left(2 \operatorname{ch} \frac{1}{2} \beta\Gamma\right)^4} + \frac{\left(1+ \frac{\operatorname{sh} \beta\Gamma}{\beta\Gamma}\right)^2}{\left(2 \operatorname{ch} \frac{1}{2} \beta\Gamma\right)^4} \right| (\beta J)^4 + --- \qquad (V.1.12)$$

Enquanto que a expansão exata a altas temperaturas da energia livre é dada, pelo capítulo anterior, por

$$\psi (T,\Gamma)= -kTN \ln 2 \operatorname{ch} \frac{1}{2} \beta\Gamma- kT\frac{Nz}{2} \left(\frac{\left(1+ \frac{\operatorname{sh} \beta\Gamma}{(\beta\Gamma)}\right)}{\left(2 \operatorname{ch} \frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^2}\right) (\beta J)^2$$

$$- kTN \left| \frac{z}{2} \left(\frac{2 \operatorname{ch} \beta\Gamma}{8(\beta\Gamma)^2} - \frac{2 \operatorname{sh} \beta\Gamma}{8(\beta\Gamma)^3} + \frac{1}{12}\right) \frac{1}{\left(2 \operatorname{ch} \frac{1}{2} \beta\Gamma\right)^2} - \right.$$

$$- \frac{\frac{z}{2}(2z-1)}{2} \left(1+ \frac{\operatorname{sh} \beta\Gamma}{\beta\Gamma}\right)^2 \frac{1}{\left(2 \operatorname{ch} \frac{1}{2} \beta\Gamma\right)^4} + \frac{z}{2}(z-1) \left(\frac{2 \operatorname{ch} \frac{3}{2} \beta\Gamma}{(\beta\Gamma)^2}\right.$$

$$\left. + \frac{2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta\Gamma}{4(\beta\Gamma)} - \frac{2 \operatorname{ch} \frac{1}{2} \beta\Gamma}{8(\beta\Gamma)^2} + \frac{2 \operatorname{ch} \frac{1}{2} \beta\Gamma}{12} \right) \frac{1}{\left(2 \operatorname{ch} \frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^3}$$

$$+ p.24\left(\frac{3 (2 \operatorname{ch} \beta\Gamma)}{8(\beta\Gamma)^2} + \frac{3(2 \operatorname{sh} \beta\Gamma)}{8 (\beta\Gamma)^3} + \frac{2 \operatorname{sh} \beta\Gamma}{8(\beta\Gamma)^3} - \frac{1}{2(\beta\Gamma)}\right)$$

$$\left. \frac{1}{\left(2 \operatorname{ch} \frac{1}{2}\beta\Gamma\right)^4} \right| (\beta J)^4 + --- \qquad (V.1.13)$$

onde p é o número de vêzes que podemos colocar um quadrado na rêde considerada. Realizando a comparação entre as duas sêries concluímos que $n = \frac{Nz}{2}$ para que ao menos até segunda ordem em (βJ) da função energia livre nosso modelo forneça resultados rigorosos.

SEÇÃO 2. MODELO I

Consideremos, agora, o caso mais geral em que os parâmetros variacionais γ_1, γ_2 sejam diferentes de zero, isto é, $\gamma_1 \neq 0$, $\gamma_2 \neq 0$ e, portanto $R \neq 0$. A única restrição à qual se encontram sujeitos nossos cálculos é que $n = N\frac{z}{2}$ como foi determinado na Seção 1.

Sob tais condições, o cálculo dos autovalores da matriz (V.1.7) torna-se difícil, não mais sendo possível encontrá-los em forma explícita.

A equação secular associada à matriz (V.1.7) é uma equação do quarto grau do qual conhecemos explicitamente apenas uma das raízes, e a equação do terceiro grau resultante é de manejo extremamente incômodo, cuja solução só pode ser feita numericamente

Como nosso propósito é o estudo da suscetibilidade para o modelo I, sob as condições acima, interessando-nos, portanto, apenas pela derivada segunda, em relação aos parâmetros envolvidos, de cada uma das energias livres, o procedimento a ser adotado é o da expansão da energia livre em potências até segunda ordem nos parâmetros correspondentes.

Fazendo uso da relação (V.15) e da restrição acima, concluímos que

$$-\left(\frac{\mu}{2}\right) EN + \left(\frac{\mu}{2}\right) \gamma_1 N(z-1) + \left(\frac{\mu}{2}\right) \gamma_2 Nz - 4\, RN\eta J = 0 \quad (V.2.1)$$

Derivando em relação a R e simplificando, obtemos

$$-\left(\frac{\mu}{2}\right)\frac{\partial E}{\partial R} + \left(\frac{\mu}{2}\right)\frac{\partial \gamma_1}{\partial R}(z-1) + \left(\frac{\mu}{2}\right)\frac{\partial \gamma_2}{\partial R} z - 4\eta J = 0 \qquad (V.2.2)$$

Definindo a suscetibilidade como

$$\chi = \left(\frac{\mu}{2}\right) N \frac{\partial R}{\partial E}, \qquad (V.2.3)$$

resulta de (V.2.2) e (V.2.3) que

$$\chi = \left(\frac{\mu}{2}\right)^2 N \left| \frac{\dfrac{\partial R}{\partial \gamma_2} \quad \dfrac{\partial R}{\partial \gamma_1}}{\left(\dfrac{\mu}{2}\right)\left(\dfrac{\partial R}{\partial \gamma_1} z - \dfrac{\partial R}{\partial \gamma_2}(z-1)\right) - 4\eta J \dfrac{\partial R}{\partial \gamma_2} \cdot \dfrac{\partial R}{\partial \gamma_1}} \right| \qquad (V.2.4)$$

onde, por (V.8) e (V.9),

$$\frac{\partial R}{\partial \gamma_1} = \frac{1}{\beta\left(\frac{\mu}{2}\right)} \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial \gamma_1^2} \qquad (V.2.5)$$

e

$$\frac{\partial R}{\partial \gamma_2} = \frac{1}{2\beta\left(\frac{\mu}{2}\right)} \frac{\partial^2 \ln Z_2}{\partial \gamma_2^2}$$

Para determinar os valores da expressão (V.2.5) devemos, inicialmente, realizar os cálculos necessários para a obtenção da energia livre associada com o hamiltoniano (V.4). Como já afirmamos anteriormente, uma vez que estamos interessados na derivada segunda da e-

nergia livre de (V.4), procederemos expandindo-a até segunda ordem em $(\beta\gamma_2)$. E, como se trata de um hamiltoniano quântico, a técnica ou o procedimento para obtermos esta expansão será aquele desenvolvida no capítulo IV.

Assim, fazendo uso desta técnica, a função de partição (V.6) é expressa como

$$Z_2 = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_2} = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_{20}} \left| 1 - \int_0^\beta H_{21}(\tau_1)\, d\tau_1 + \right.$$

$$\left. + \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} H_{21}(\tau_1)\, H_{21}(\tau_2)\, d\tau_1\, d\tau_2 \text{ ------} \right| \qquad (V.2.6)$$

onde

$$H_{20} = -J\,\sigma_1^z\,\sigma_2^z - \frac{\Gamma}{2}(\sigma_1^x + \sigma_2^x) \qquad (V.2.7)$$

$$H_{21} = -\left(\frac{\mu}{2}\right)\gamma_2\,(\sigma_1^z + \sigma_2^z) \qquad (V.2.8)$$

$$H_{21}(\tau) = e^{H_{20}\tau}\, H_{21}\, e^{-H_{20}\tau} \qquad (V.2.9)$$

A forma da função de partição em termos da potencia $(\beta\gamma_2)$ que esperamos obter é expressa por

$$Z_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \mu_n\, (\beta\gamma_2)^n \qquad (V.2.10)$$

e até segunda ordem explícitamente

$$Z_2 = \mu_0\,(\beta,J,\Gamma) + \mu_1(\beta,J,\Gamma)(\beta\gamma_2) + \mu_2(\beta,J,\Gamma)(\beta\gamma_2)^2 \text{---}$$

$$(V.2.11)$$

Do capítulo anterior e de (V.2.11), agrupando os termos e desprezando potencias de ordem superior a 2, temos

$$\ell n\ Z_2 = \ell n\ \mu_o + \frac{\mu_1}{\mu_o}(\beta\gamma_2) + \left|\frac{\mu_2}{\mu_o} - \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{\mu_o}\right)^2\right| (\beta\gamma_2)^2 --- \tag{V.2.12}$$

Resta, então, para determinarmos a energia livre, o cálculo dos coeficientes da expansão da função de partição (V.2.11).

Comparando (V.2.11) com (V.2.6) verificamos que

$$\mu_o(\beta,J,\Gamma) = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_{20}} = \mathrm{Tr}\ (e^{\beta J\sigma_1{}^z\sigma_2{}^z + \frac{\beta\Gamma}{2}(\sigma_1{}^x+\sigma_2{}^x)}) =$$

$$= 2\ \mathrm{ch}\ \beta J + 2\ \mathrm{ch}\ \beta(J^2+\Gamma^2)^{1/2} \tag{V.2.13}$$

onde $\pm(J^2+\Gamma^2)^{1/2}$, $-J$ e J são os autovalores de H_{20}, obtidos, fácilmente, de (V.1.7) onde $\gamma_2 = 0$.

$$\text{Seja } p = \frac{J}{\Gamma} \quad S = (p^2+1)^{1/2} \quad q = 4S(p+S) \tag{V.2.14}$$

Deste modo podemos reescrever $\mu_o(\beta,J,\Gamma)$

$$\mu_o(\beta,J,\Gamma) = 2\ \mathrm{ch}\ (\beta p\Gamma) + 2\ \mathrm{ch}\ (\beta\Gamma S) \tag{V.2.15}$$

Os autovalores de H_{20} podem, também, ser reescritos por meio das relações (V.2.14) e suas autofunções encontradas, isto é,

$F_1 = -S\Gamma$ e a autofunção associada

$$|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{q}} \left|(p+S)(|++\rangle + |--\rangle + (|+-\rangle + |-+\rangle)\right| \qquad (V.2.16)$$

$F_2 = -p\Gamma$ e

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left||++\rangle - |--\rangle\right| \qquad (V.2.17)$$

$F_3 = p\Gamma$ e sua autofunção

$$|\phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left||+-\rangle - |-+\rangle\right| \qquad (V.2.18)$$

$F_4 = S\Gamma$ e

$$|\phi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{q}} \left||++\rangle + |--\rangle - (p+S)(|+-\rangle + |-+\rangle)\right| \qquad (V.2.19)$$

É fácil verificar que estes são as autofunções e autovalores de H_{20}.

Novamente recorremos à comparação entre as expressões (V.2.6) e (V.2.11), porém, agora, para determinar o valor do coeficiente $\mu_1(\beta,J,\Gamma)$ e encontramos que

$$(\beta\gamma_2)\ \mu_1(\beta,J,\Gamma) = \left(\frac{\mu}{2}\right)\gamma_2 \ \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_{20}} \int_0^\beta e^{H_{20}\tau_1} (\sigma_1^z+\sigma_2^z) e^{-H_{20}\tau_1} d\tau_1$$

(V.2.20)

A propriedade cíclica do traço, nos conduz à seguinte simplificação de $\mu_1(\beta,J,\Gamma)$

$$(\beta\gamma_2).\mu_1(\beta,J,\Gamma) = (\frac{\mu}{2})\gamma_2 \quad \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_{20}} \int_0^\beta (\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)d\tau_1 \tag{V.2.21}$$

Pela definição de traço a expressão (V.2.21) pode ser escrita como

$$(\beta\gamma_2)\ \mu_1 = (\frac{\mu}{2})\gamma_2\ |\langle\phi_1|\ e^{-\beta H_{20}} \int_0^\beta (\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)d\tau_1\ |\phi_1\rangle\ +$$

$$+\ \langle\phi_2|\ e^{-\beta H_{20}} \int_0^\beta (\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)d\tau_1\,|\phi_2\rangle + \langle\phi_3|\ e^{-\beta H_{20}} \int_0^\beta (\sigma_1^z+\sigma_2^z)d\tau_1|\phi_3\rangle\ +$$

$$+\ \langle\phi_4|\ e^{-\beta H_{20}} \int_0^\beta (\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\ d\tau_1\ |\phi_4\rangle \tag{V.2.22}$$

Como podemos notar da expressão anterior (V.2.22), precisamos considerar, para obter o valor de μ_1, a ação do operador $(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)$ sobre as autofunções de H_{20}.

Fazendo uso das relações (V.2.16-V.2.17) e do fato de que $|-\rangle$ e $|+\rangle$ são as autofunções de σ^z com autovalores -1 e $+1$ respectivamente, obtemos (Os cálcu - los encontram-se no apêndice B)

$$(\sigma_1{}^z + \sigma_2{}^z)\ |\phi_1\rangle = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{q}}\ (p+S)\ |\phi_2\rangle \tag{V.2.23}$$

$$(\sigma_1^z+\sigma_2^z)\ |\phi_2\rangle = \frac{2}{\sqrt{2}}\ \frac{\sqrt{q}}{((p+S)^2+1)}(\ (p+S)\ |\phi_1\rangle + \ |\phi_4\rangle) \tag{V.2.24}$$

$$(\sigma_1^z+\sigma_2^z)\ |\phi_3\rangle = 0 \tag{V.2.25}$$

e

$$(\sigma_1^z+\ \sigma_2^z)|\phi_4\rangle = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{q}}\ |\phi_2\rangle \tag{V.2.26}$$

Fazendo uso destes resultados, isto é, (V.2.23-V.2.26) na expressão (V.2.22), de μ_1, concluímos que

$$(\beta\gamma_2).\mu_1(\beta,J,\Gamma) = 0 \tag{V.2.27}$$

uma vez que cada parcela de (V.2.22) se anula devido à ortogonalidade dos autovalores.

Resta, então, para determinar a energia livre associada com Z_2, calcular o coeficientes $\mu_2(\beta,J,\Gamma)$.

Das relações (V.2.6) e (V.2.11), junta - mente com (V.2.7-V.2.9), vem

$$(\beta\gamma_2)^2\mu_2(\beta,J,\Gamma)= (\frac{\mu^2}{2})\gamma_2^2\ \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_{20}}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{(\tau_1-\tau_2)H_{20}}(\sigma_1^z+\sigma_2^z)\ e^{H_{20}(\tau_2-\tau_1)}(\sigma_1^z+\sigma_2^z)d\tau_1 d\tau_2 \tag{V.2.28}$$

Simplificamos a expressão acima (V.2.28), fazendo a seguinte mudança de variáveis $y = \tau_1 - \tau_2$. Fixando τ_1, obtemos que $dy = -d\tau_2$ e alterando os limites correspondentes a esta mudança de variáveis acabamos concluindo, com ajuda da propriedade do traço, que,

$$(\beta\gamma_2)^2\mu_2(\beta,J,\Gamma) = \left(\frac{\mu^2}{2}\right)\gamma_2^2 \; Tr(\sigma_1^z+\sigma_2^z)\; e^{-\beta H_{20}} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} e^{yH_{20}} (\sigma_1^z+\sigma_2^z)\, e^{-yH_{20}}\, d\tau_1 dy \qquad (V.2.29)$$

Aplicando a esta expressão a definição do traço temos

$$(\beta\gamma_2)^2\mu_2 = \left(\frac{\mu^2}{2}\right)\gamma_2^2 \sum_{i=1}^{4} \langle\phi_i|(\sigma_1^z+\sigma_2^z)e^{-\beta H_{20}} \int_0^\beta \int_0^{\tau_1} e^{yH_{20}} (\sigma_1^z+\sigma_2^z)\, e^{-H_{20}y}\, d\tau_1\, dy\, |\phi_i\rangle \qquad (V.2.30)$$

Realizando, então, o cálculo (o que fazemos no apêndice C) das parcelas envolvidas na expressão (V.2.30) encontramos que

$$(\beta\gamma_2)^2\mu_2 = \left(\frac{\mu}{2}\right)^2\gamma_2^2 \; \frac{8\beta}{q\Gamma(S-p)} \left(\frac{(S-p)}{(p+S)} \left| e^{\beta p\Gamma} - e^{-\beta S\Gamma} \right| + (p+S)^2 \left| e^{S\Gamma} - e^{\beta p\Gamma} \right| \right) \qquad (V.2.31)$$

mas, da relação (V.2.14) é fácil verificar que

$$q(S-p) = 4S \qquad (V.2.32)$$

Resulta, finalmente, da substituição de (V.2.32)em(V.2.31) que

$$\mu_2(\beta,J,\Gamma) = \left(\frac{\mu}{2}\right)^2 \frac{8}{4\beta S\Gamma} \left| (p-S)^2 \left| e^{\beta p\Gamma} - e^{-\beta S\Gamma} \right| + (p+S)^2 \left| e^{\beta S\Gamma} - e^{\beta p\Gamma} \right| \right| \qquad (V.2.33)$$

Tendo sido, assim, calculados todos os coeficientes necessários à expansão da energia livre até segunda ordem em $(\beta\gamma_2)$, podemos escrevê-la como

$$\left(\frac{\psi_2}{-kT}\right) = \ln Z_2 = \ln \left| 2\,\mathrm{ch}(\beta p\Gamma) + 2\,\mathrm{ch}(\beta pS) \right. +$$

$$+ \left| \frac{1}{\beta}\left(\frac{\mu}{2}\right)^2 \frac{1}{2\Gamma S} \frac{(p-S)^2(e^{\beta p\Gamma} - e^{-\beta S\Gamma}) + (p+S)^2(e^{\beta S\Gamma} - e^{\beta p\Gamma})}{(2\,\mathrm{ch}\,\beta p\Gamma + 2\,\mathrm{ch}\,\beta\Gamma S} \right| (\beta\gamma_2)^2 \qquad (V.2.34$$

Portanto, o valor procurado de $\frac{\partial R}{\partial \gamma_2}$ é dado por

$$\frac{\partial R}{\partial \gamma_2} = \frac{1}{2\beta\left(\frac{\mu}{2}\right)} \frac{\partial^2}{\partial \gamma_2{}^2}\left(\frac{\psi}{-kT}\right) = \frac{2\left(\frac{\mu}{2}\right)}{\Gamma S} \frac{\left|(p-S)^2(e^{\beta p\Gamma} - e^{-\beta S\Gamma}) + (p+S)^2(e^{\beta S\Gamma} - e^{\beta p\Gamma})\right.}{(2\,\mathrm{ch}\,(\beta p\Gamma) + 2\,\mathrm{ch}\,(\beta\Gamma S))} \qquad (V.2.35)$$

Assim, o cálculo da expressão (V.2.4) estará completo uma vez determinado o valor de $\frac{\partial R}{\partial \gamma_1}$.

Com tal finalidade, devemos encontrar, inicialmente, os autovalores associados com o hamiltoniano H_1 e calcular sua energia livre, o que sabemos ser, por (V.1.4),

$$\left(\frac{\psi_1}{-kT}\right) = \ell n\ Z_1 = \ell n\ 2\ ch\beta\ \left(\left(\left(\frac{\mu}{2}\right)\gamma_1\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2\right)^{1/2} \tag{V.2.36}$$

Como estamos interessados na derivada segunda em relação a γ_1 de $\ell n\ Z_1$, expandimos a expressão (V.2.36) até segunda ordem em $(\beta\gamma_1)$, obtendo

$$\ell n\ Z_1 = \ell n\ 2\ ch\ \left(\frac{1}{2}\beta\Gamma\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\mu}{2}\right)^2 \frac{tagh\left(\frac{1}{2}\beta\Gamma\right)}{\left(\frac{1}{2}\beta\Gamma\right)} (\beta\gamma_1)^2 \tag{V.2.37}$$

E o valor procurado de $\frac{\partial R}{\partial \gamma_1}$ é dado por

$$\frac{\partial R}{\partial \gamma_1} = \frac{1}{\beta\left(\frac{\mu}{2}\right)} \frac{\partial^2}{\partial \gamma_1^2}\left(-\frac{\psi_1}{kT}\right) = \left(\frac{\mu}{2}\right) \frac{tagh\ \frac{1}{2}\beta\Gamma}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)} \tag{V.2.38}$$

Substituindo os resultados (V.2.35) e (V.2.38) na expressão formal da suscetibilidade ou seja em (V.2.4), temos que

$$\chi = \left(\frac{\mu}{2}\right)^2 N \frac{A\ .\ tagh\ \frac{1}{2}\beta\Gamma}{S\Gamma D\left|\left(z\ tagh\ \frac{1}{2}\beta\Gamma - \frac{A(z-1)}{2SD}\right) - \frac{4\eta JAtagh\frac{1}{2}\beta\ \Gamma}{\Gamma SD}\right|} \tag{V.2.39}$$

onde

$$A = (p-S)^2 \left(e^{\beta p \Gamma} - e^{-\beta S \Gamma}\right) + (p+S)^2 \left(e^{\beta S \Gamma} - e^{\beta p \Gamma}\right) \quad (V.2.40)$$

$$D = ch(\beta p \Gamma) + ch(\beta \Gamma S) \quad (V.2.41)$$

A temperatura crítica sendo dada por

$$z \ \mathrm{tagh} \frac{1}{2}\beta_c \Gamma - \frac{A(z-1)}{2SD} = \frac{4\eta J A \ \mathrm{tagh}\frac{1}{2} \beta_c \Gamma}{\Gamma S D} \quad (V.2.42)$$

expressão esta que torna χ^{-1} igual a zero.

SEÇÃO 3. ANÁLISE DA EXPRESSÃO DA SUSCETIBILIDADE DO MODELO I E SEU DOMÍNIO DE VALIDADE

A análise da expressão da suscetibilidade (V.2.39) conduz a diversos casos particulares que, por terem sido obtidos em diferentes outros trabalhos, permitem, assim uma corroboração de nossos resultados.

No caso em que $\eta=0$, isto é, na ausência de interações de longo alcance, a expressão (V.2.39) reduz-se a

$$\chi = \left(\frac{\mu}{2}\right)^2 N \frac{A \operatorname{tagh} \frac{1}{2} \beta\Gamma}{S\Gamma D \left| z \operatorname{tagh} \frac{1}{2}\beta\Gamma - \frac{A(z-1)}{2SD} \right|} \qquad (V.3.1)$$

Esta expressão foi obtida por Hatori[47] por meio de um procedimento que é muito semelhante à aproximação de Bethe para o modelo de Ising.

Por outro lado, no caso em que $\eta \neq 0$ mas $\Gamma \to 0$ a expressão da suscetibilidade é dada, por

$$\chi = \frac{\left(\frac{\mu}{2}\right)^2 N}{kT} \frac{|1+\operatorname{tagh} \beta J|}{|1-(z-1)\operatorname{tagh} \beta J - 4\eta(\beta J)(1+ \operatorname{tagh} (\beta J))|} \qquad (V.3.2)$$

Fazendo na expressão acima (V.3.2) $\eta=0$, o resultado encontrado, isto é,

$$\chi = \frac{\left(\frac{\mu}{2}\right)^2 N \, |1+\operatorname{tagh} \beta J|}{kT \, |1-(z-1)\operatorname{tagh} \beta J|} \qquad (V.3.3)$$

corresponde à aproximação Bethe do modelo de Ising.

Estudando a temperatura crítica associada com a expressão (V.3.2) encontramos

$$1-(z-1)\text{tagh}\ \beta_c J = 4\eta(\beta J)(1+\text{tagh}\ \beta_c J) \qquad (V.3.4)$$

onde $\beta_c = (kT_c)^{-1}$

No caso particular do modelo unidimensional, isto é, z=2 a expressão reduz-se àquela encontrada por Salinas e Carvalho[26],

$$e^{-2\beta_c J} = 4\ \beta_c\ J\ \eta \qquad (V.3.5)$$

Além disso fazendo $\eta=0$ em (V.3.4) a expressão da temperatura crítica torna-se

$$\frac{2}{\ln\left(\frac{z}{z-2}\right)} = \frac{kT_c}{J} \qquad (V.3.6)$$

que é a expressão da temperatura crítica fornecida pela aproximação de Bethe para o modelo de Ising.

Podemos observar, fácilmente, que para z=2, no caso unidimensional, a expressão (V.3.6) indica que não há transição de fase, prova evidente de que se trata de uma abordagem mais rigorosa do que a de campo médio.

Finalmente, no que diz respeito ao domínio de validade da expressão da suscetibilidade (V.3.1), po-

demos assegurar expandindo-a em potências de (βJ), que ela é rigorosamente idêntica à expressão da expansão exata em séries da suscetibilidade (IV.7.1) até o quarto termo isto é, até terceira ordem em (βJ). Embora não tendo averiguado o quinto termo da expansão da expressão (IV.3.1) acreditamos que as duas expansões são diferentes a partir dele, uma vez que, como sabemos do capítulo IV, é neste termo que aparece a dimensionalidade da rede, e o procedimento adotado não leva em conta este parâmetro fundamental no estudo da transição de fase. É importante lembrar que a abordagem de campo médio fornece resultados rigorosos apenas até o segundo termo da expansão (III.7.1), ou seja, apenas, até primeira ordem em (βJ).

CONCLUSÕES

Analisamos uma técnica de expansão em séries de altas temperaturas, envolvendo métodos diagramáticos, para estudar o comportamento termodinâmico do modelo de Ising com campo transverso. Esta técnica permitiu obter explicitamente a expansão da suscetibilidade a campo longitudinal nulo, para qualquer rede, até o quarto termo, ou seja, até a terceira ordem em (βJ). O uso da técnica diagramática tornou evidente o efeito da dimensionalidade da rede sobre os termos de ordem superior a quatro na expansão da suscetibilidade.

Fizemos uso de um formalismo variacional, baseado na chamada desigualdade de Bogoliubov, juntamente com técnicas diagramáticas, para calcular uma expressão para a suscetibilidade do modelo de Ising em campo transverso com a adição de um termo que exprime, via campo médio, a presença de interações de longo alcance. Na ausência da interação de longo alcance, mostramos que a expansão da suscetibilidade para altas temperaturas coincide, até o quarto termo, com a expansão exata que havíamos obtido. Isto nos dá uma certa confiança no método aproximado.

A expressão da suscetibilidade obtida pelo procedimento variacional reproduz certos resultados existentes na literatura nos casos particulares em que

o campo transversal é nulo ou em que não há interações de longo alcance. Obtivemos também uma expressão analítica que fornece curvas universais de kT_c/J contra Γ/J em função da coordenação da rede e de um parâmetro que exprime a razão entre as interações de curto e de longo alcance.

Os nossos resultados podem ser aplicados a modelos de cristais ferroelétricos quase-unidimensionais. Realizamos então um cálculo muito rudimentar das propriedades termodinâmicas dos cristais $PbHPO_4$ e $PbDPO_4$.

APÊNDICE A

$$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\Gamma}\sigma_i^+\sigma_i^- = \Sigma\ldots\Sigma_{\substack{i=1^+\\1^-}}\ldots\Sigma\langle 1|\ldots\langle i|\ldots\langle n|e^{\sum_{k=1}^{N}\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_k^x}\sigma_i^+\sigma_i^-|1\rangle\ldots|i\rangle\ldots|n\rangle$$

$$=\Sigma\ldots\Sigma_{\substack{i=i^+\\i^-}}\ldots\Sigma\langle 1|\ldots\langle i|\ldots\langle n|\prod_{k=1}^{N} e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_k^x}\sigma_i^+\sigma_i^-|1\rangle\ldots|i\rangle\ldots|n\rangle$$

$$=\Sigma\ldots\Sigma_{\substack{i=i^+\\i^-}}\Sigma\ldots\langle 1|\, e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_1^x}|1\rangle\ldots\langle i|\, e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_i^x}\sigma_i^+\sigma_i^-|i\rangle\ldots\langle n|e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_n^x}|n\rangle$$

$$= (2\,\mathrm{ch}\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)^{N-1}\sum_{\substack{i=i^+\\i^-}}\langle i|\, e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_i^x}\sigma_i^+\sigma_i^-\,|i\rangle =$$

$$= (2\,\mathrm{ch}\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)^{N-1}\langle +:i|\, e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_i^x}\sigma_i^+\sigma_i^-|i:+\rangle+\langle -:i|e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_i^x}\sigma_i^+\sigma_i^-|i:-\rangle|$$

aplicando as relações (IV.3.2) e (IV.3.3) na expressão anterior, encontramos que

$$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H\Gamma}\sigma_i^+\sigma_i^- = (2\mathrm{ch}\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)^{N-1}|\langle +:i|e^{\frac{\beta\Gamma}{2}\sigma_i^x}|i:+\rangle| =$$

$$= (2\,\mathrm{ch}\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)^{N-1}\left|1+\frac{\beta\Gamma}{2}+\left(\frac{\beta\Gamma}{2}\right)^2\frac{1}{2!}\ldots\right|$$

o que pode ser escrito como

$$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H\Gamma}\sigma_i^+\sigma_i^- = (2\mathrm{ch}\,\tfrac{1}{2}\beta\Gamma)^{N-1}\, e^{\frac{\beta\Gamma}{2}}$$

APÊNDICE B

As relações (V.2.16-V.2.17) e o fato de que $|->$ e $|+>$ são as autofunções de σ^z com autovalores -1 e +1 respectivamente nos ensinam que

$$\sigma_1^z|\phi_1> = \frac{1}{\sqrt{q}}\Big|(p+S)(|++>-|-->)+(|+->-|-+>)\Big| \qquad B.1$$

$$\sigma_2^z|\phi_1> = \frac{1}{\sqrt{q}}\Big|(p+S)(|++>-|-->)-(|+->+|-+>)\Big| \qquad B.2$$

Somando B.1 e B.2, resulta, com ajuda da relação (V.2.17), a expressão

$$(\sigma_1^z+\sigma_2^z)|\phi_1> = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{q}}(p+S)|\phi_2> \qquad B.3$$

Com respeito à segunda autofunção verificamos que

$$\sigma_1^z\ |\phi_2> = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big||++> + |-->\Big| \qquad B.4$$

$$\sigma_2^z\ |\phi_2> = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big||++> + |-->\Big| \qquad B.5$$

E a soma

$$(\sigma_1^z+\sigma_2^z)|\phi_2> = \frac{2}{\sqrt{2}}\Big||++> + |-->\Big| \qquad B.6$$

Agora, de (V.2.16)

$$(p+S)|\phi_1> = \frac{(p+S)^2}{\sqrt{q}}\Big| \; |++> + |-->\; + \frac{(p+S)}{\sqrt{q}}\Big| \; |+->\; + \; |-+>|\Big| \qquad B.7$$

e somando B.7 com (V.2.19) obtemos

$$(p+S)|\phi_1> + |\phi_4> = \frac{((p+S)^2 + 1)}{\sqrt{q}}\Big| \; |++> + |-->\Big| \qquad B.8$$

E, finalmente, por B.6 e B.8, encontramos

$$(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)|\phi_2> = \frac{2}{\sqrt{2}}\left|\frac{\sqrt{q}}{((p+S)^2+1)}\;((p+S)|\phi_1> + |\phi_4>)\right| \qquad B.9$$

Procedendo da mesma maneira, facilmente, concluímos que

$$(\sigma_1{}^z + \sigma_2{}^z)\;|\phi_3> \;= 0 \qquad B.10$$

e que

$$(\sigma_1{}^z + \sigma_2{}^z)|\phi_4> = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{q}}\;|\phi_2> \qquad B.11$$

APÊNDICE C

Sabemos que

$$(\beta\gamma_2)^2\mu_2=(\frac{\mu}{2})^2(\gamma_2)^2\sum_{i=1}^{N}<\phi_i|(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)e^{-\beta H_{20}}\int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1}e^{yH_{20}}(\sigma_1^z+\sigma_2^z)e^{-H_{20}y}d\tau_1 dy|\phi_i> \qquad \text{C.1}$$

Realizando, então, o cálculo, explícito, da primeira parcela envolvida na expressão C.1, temos que

$$<\phi_1|(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\ e^{-\beta H_{20}}\int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1}e^{yH_{20}}(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\ e^{-yH_{20}}\ d\tau_1\ d_y|\phi_1> =$$

$$= <\phi_1|(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)e^{-\beta H_{20}}\int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1}e^{yH_{20}}(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)d\tau_1 dy\ |\phi_1>\ e^{yS\Gamma} \qquad \text{C.2}$$

Onde a ação do operador $e^{-yH_{20}}$ em $|\phi_1>$ resulta

$$e^{-yH_{20}}|\phi_1> = \left|1-yH_{20}+\frac{y^2}{2!}H_{20}^2-\frac{y^3}{3!}H_{20}^3+\ldots\right|\ \phi_1> =$$

$$= \left|1+S\Gamma y+\frac{y^2}{2!}(S\Gamma)^2-\frac{y^3}{3!}(S\Gamma)^3\ldots\right| = e^{yS\Gamma}$$

Fizemos uso das relações (V.2.7) e (V.2.16) na obtenção do resultado anterior.

Por procedimento semelhante, juntamente com as relações (V.2.7) e (V.2.16-V.2.19), resulta que

$$e^{\pm yH_{20}} |\phi_1\rangle = e^{\mp yS\Gamma} \qquad C.3$$

$$e^{\pm yH_{20}} |\phi_2\rangle = e^{\mp yp\Gamma} \qquad C.4$$

$$e^{\pm yH_{20}} |\phi_3\rangle = e^{\pm yp\Gamma} \qquad C.5$$

$$e^{\pm yH_{20}} |\phi_4\rangle = e^{\pm yS\Gamma} \qquad C.6$$

Expressões que serão úteis para os cálculos, a seguir, das demais parcelas da expressão C.1.

Finalmente, do fato de que

$(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\,|\phi_1\rangle = \dfrac{2\sqrt{2}}{\sqrt{q}}\,(p+S)\,|\phi_2\rangle$ e das relações C.2 e C.3

$$\langle\phi_1|(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\, e^{-\beta H_{20}} \int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1} e^{yH_{20}} (\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\, e^{-yH_{20}}\, dy\, d\tau_1 |\phi_1\rangle =$$

$$= \frac{8}{q}(p+S)^2\, e^{\beta p\Gamma} \int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1} e^{(S-p)\Gamma}\, dy\, d\tau_1 \qquad C.7$$

Fazendo uso das relações anteriormente especificadas e seguindo procedimento análogo, os resultados que

encontramos com respeito às demais parcelas da expressão C.1 são os seguintes

$$<\phi_2|(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)e^{-\beta H_{20}}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{yH_{20}}(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\, e^{-yH_{20}}|\phi_2> =$$

$$= \frac{2q(p+S)^2}{((p+S)^2+1)^2}\, e^{\beta S\Gamma}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{(p-S)\Gamma y}\, dy\, d\tau_1 \quad +$$

$$+ \frac{2q}{((p+S)^2+1)^2}\, e^{-\beta S\Gamma}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{(p+S)\Gamma y}\, dy\, d\tau_1 \qquad \text{C.8}$$

sabendo que $((p+S)^2+1) = \frac{q^2}{4}$

podemos reescrever C.8 como,

$$<\phi_2|(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\, e^{-\beta H_{20}}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{yH_{20}}(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\, e^{-yH_{20}}|\phi_2> =$$

$$= \frac{8}{q}(p+S)\, e^{\beta S\Gamma}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{y\Gamma(p-S)}\, dy\, d\tau_1 + \frac{8}{q}\, e^{-\beta S\Gamma}\int_0^\beta\int_0^{\tau_1} e^{y\Gamma(p+S)}\, dy d\tau_1$$

C.9

Enquanto os resultados para as duas últimas parcelas são

$$<\phi_3 \,|(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\; e^{-\beta H_{20}} \int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1} e^{yH_{20}} (\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\; e^{-yH_{20}} \,|\phi_3>= 0$$

C.10

e

$$<\phi_4 \;(\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z) e^{-\beta H_{20}} \int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1} e^{yH_{20}} (\sigma_1{}^z+\sigma_2{}^z)\; e^{-yH_{20}} \,|\phi_4> =$$

$$= \frac{8}{q}\, e^{\beta p\Gamma} \int_0^{\beta}\int_0^{\tau_1} e^{-y(p+S)\Gamma}\, dy\; d\tau_1 \qquad \text{C.11}$$

Somando os resultados C.7 - C.11, realizando as integrais e as simplificações necessárias, resulta

$$(\beta\gamma_2)^2\mu_2 = (\frac{\mu}{2})^2(\gamma^2)^2 \left| \frac{8\beta}{q\Gamma(S-p)} \left(\frac{(S-p)}{(p+S)} \left| e^{\beta p\Gamma} - e^{-\beta S\Gamma} \right| + (p+S)^2 \left| e^{\beta S\Gamma} - e^{\beta p\Gamma} \right| \right) \right|$$

C.12

APÊNDICE D

Neste apêndice vamos estudar algumas consequências que podem ser obtidas da equação (V.2.42) particularizada para o caso do $PbHPO_4$. É importante notar que uma equação desta natureza não é encontrada na literatura nos estudos envolvendo aproximação de aglomerados dos hamiltonianos de Ising em campos transversos. Então, no caso do modelo para o $PbHPO_4$, a temperatura crítica em função dos parâmetros J, η e Γ é dado pela solução da equação

$$2 \tanh \left| \frac{1}{2} \left(\frac{J}{kT}\right)\left(\frac{\Gamma}{J}\right) - \frac{A}{2S\Delta} \right| = \frac{4\eta\, A \tanh \left|\frac{1}{2}\left(\frac{J}{kT}\right)\left(\frac{\Gamma}{J}\right)\right|}{\left(\frac{\Gamma}{J}\right) S\, \Delta} \tag{D.1}$$

onde

$$S = \left| \left(\frac{J}{\Gamma}\right)^2 + 1 \right|^{1/2} , \tag{D.2}$$

$$\Delta = \cosh \left(\frac{J}{kT}\right) + \cosh \left| \left(\frac{J}{kT}\right)\left(\frac{\Gamma}{J}\right) S \right| , \tag{D.3}$$

e

$$A = \left(\frac{J}{\Gamma} - S\right)^2 \left\{ e^{\left(\frac{J}{kT}\right)} - e^{-\left(\frac{J}{kT}\right) S \left(\frac{\Gamma}{J}\right)} \right\} +$$

$$+ \left(\frac{J}{\Gamma} + S\right)^2 \left\{ e^{\left(\frac{J}{kT}\right) S \left(\frac{\Gamma}{J}\right)} - e^{\left(\frac{J}{kT}\right)} \right\} \tag{D.4}$$

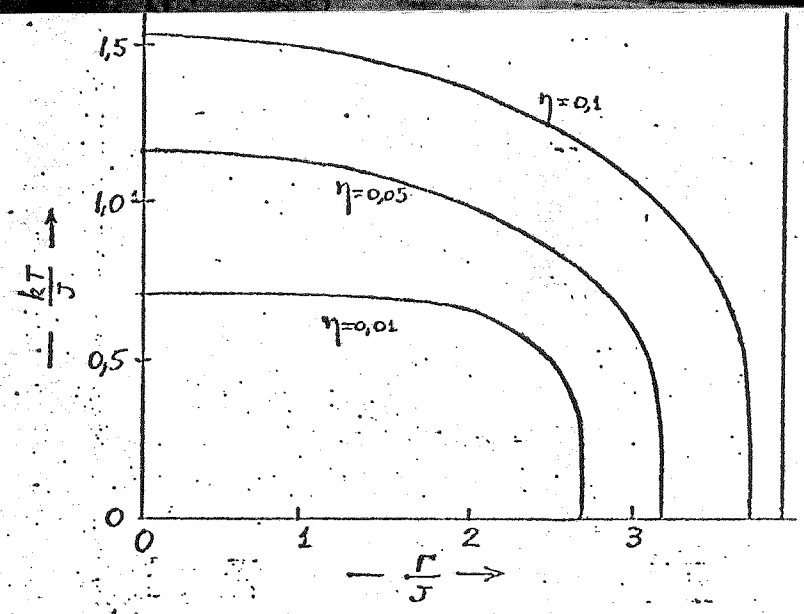
Podemos observar de imediato o caráter universal das curvas de $\frac{kT}{J}$ contra $\frac{\Gamma}{J}$ para valores fixos do parâmetro η. Na figura (D.1) mostramos como estas curvas variam para valores crescentes de η. É claro que para $\eta=0$ não há transição, e que os valores de $\frac{kT_c}{J}$ para $\Gamma=0$ podem ser obtidos a partir das expressões de de Carvalho e Salinas[26].

Vamos agora testar um ajuste muito rudimentar das propriedades termodinâmicas do $PbHPO_4$ e do seu isomorfo deuterado $PbDPO_4$, partindo do ponto de vista de que J e η assumem os mesmos valores para estes dois compostos. Podemos ainda supor que $\Gamma=0$ para o $PbDPO_4$ (como acontece com o composto deuterado KD_2PO_4 [10]) e que $\Gamma\neq 0$ para o $PbHPO_4$. Neste caso os valores de J e η seriam dados por

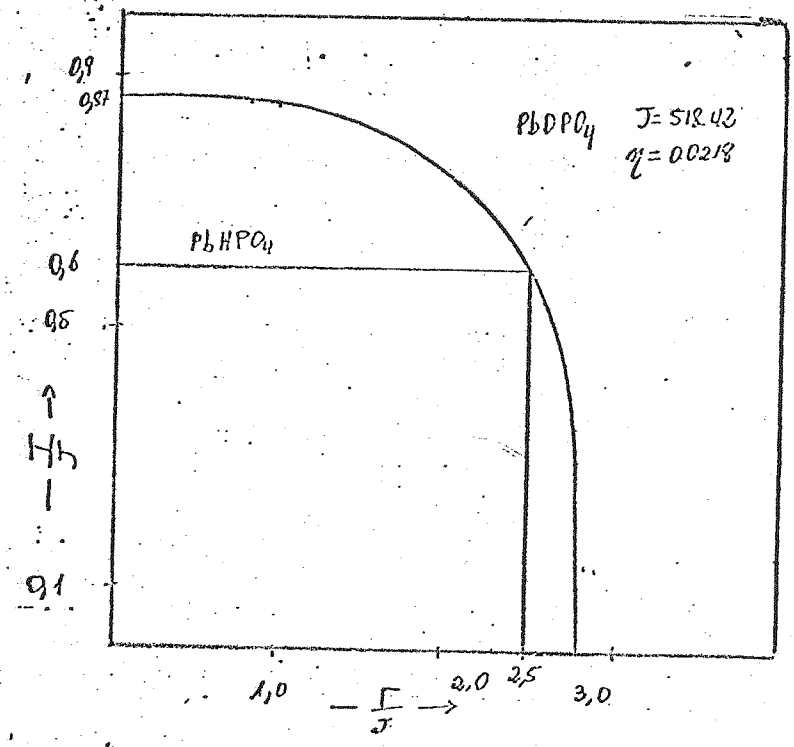
$$J = 518{,}42\ k \quad e \quad \eta = 0{,}0218$$

como já foi obtido por de Carvalho e Salinas[26]. Para $\eta= 0{,}0218$, a curva universal de kT/J contra Γ/J está dado na figura (D.2). O ponto D corresponde à transição de fases do $PbDPO_4$. Levando em conta que a temperatura crítica do $PbHPO_4$ é de 310k, podemos encontrar o ponto H que corresponde à sua transição. Portanto, temos $\Gamma \simeq 2{,}5$ para o composto hidrogenado. Para testar esta idéia obtivemos as curvas da figura (D.3). A curva de cima corresponde à polarização espontânea do $PbHPO_4$ obtida por de Carvalho e Salinas[26] (com $\Gamma=0$; $J = 232{,}5k$ e $\eta=0{,}075$).

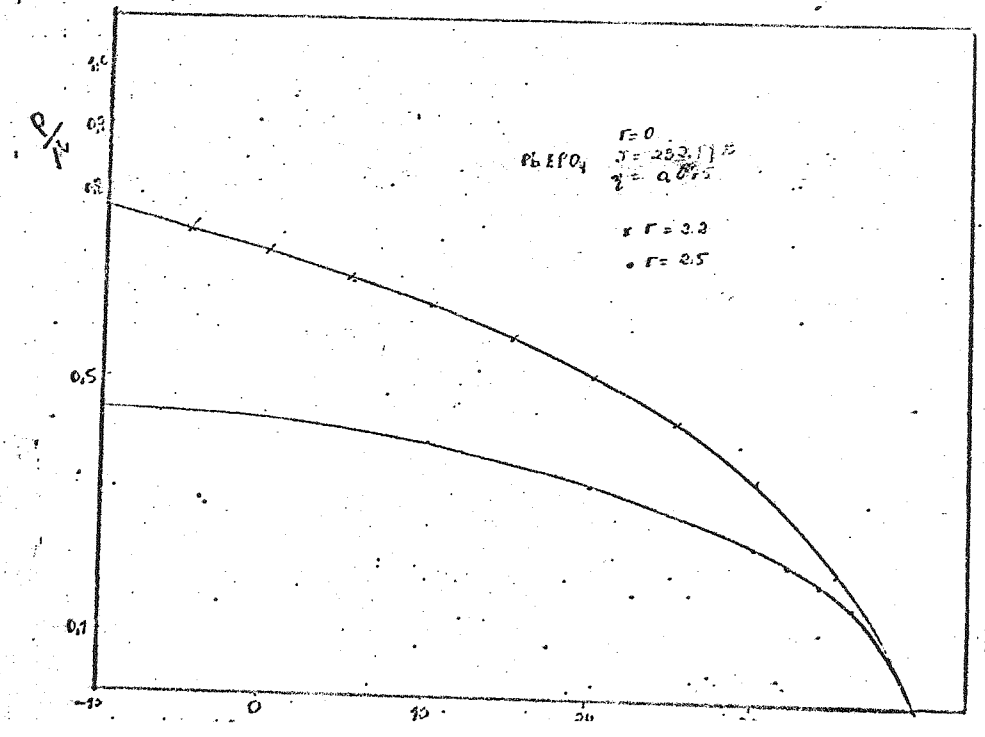
A curva de baixo corresponde a $\Gamma = 2,5$; $J = 518,42k$ e $\eta = 0,0218$. A falta de coincidência entre estas duas curvas mostra que a nossa hipótese - de que J e η assumem os mesmos valores para os compostos hidrogenados e deuterado - é muito rudimentar. Num trabalho futuro pretendemos empreender uma série de experiências numéricas para testar um ajuste mais realista entre o nosso modelo teórico e os dados experimentais.


1,5
1,0
0,5
0
kT/J
η=0,1
η=0,05
η=0,01
0
1
2
3
Γ/J

D.1


0,9
0,81
0,6
0,5
0,1
H/h
PbDPO4
J= 518.42
η= 0.0218
PbHPO4
1,0
2,0
2,5
3,0
Γ/J

D.2


ρ/ρ
0,5
0,1
PbEPO4
Γ=0
Γ= 2.2
Γ= 2.5
0

D.3

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Thompson, C.J.(1972) "Mathematical Statistical Mechanics", MacMillan, New York.

2. Fisher, M.E.(1967) Rep.Progr.Phys XXX, 615.

3. Slater, J.C.(1941). J.Chem.Phys. 9, 16

4. Stanley, H.E.(1971) "Introduction to phase transitions and critical phenomena", Oxford University Press, London.

5. Weiss, P.(1907) J. de Phys., 4ª série, VI, 661.

6. Weiss,P. (1914) Ann de Phys., 134.

7. Duhem, P.(1906) "La théorie physique, son objet e sa structure", Gauthier-Villars, Paris.

8. Mach, Ernst (1949) "Desarrollo historico-crítico de la Mecanica", Espasa-Calpe Argentina S.A., Buenos Aires.

9. Smart, J.S.(1966) "Effective field theories of magnetism". W.B. Saunders Co.

10. Blinc, R. e Zeks, B.(1974) "soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics", North-Holland Publishing Co. Amsterdam.

11. Devonshire, A.F.(1954) Advances in Physics, 3, 85.

12. Onsager, L.(1944) Phys.Rev. 65, 117.

13. Megaw, H.D.(1957) "Ferroeletricity in crystals", Methuen & Co Ltd., London.

14. Busch, G. (1938) Helv.Phys.Acta 11, 269.

15. Kittel, C. (1971) "Introduction to solid state physics", John Wiley & Sons, Inc. New York.

16. Burfoot, J.C. (1967) "Ferroelectrics - An introduction to the physical principles", D. Van Nostrand Company Ltd., London.

17. Pauling, L. (1935) J.Am.Chem.Soc. 57, 2680.

18. Pirenne, J. (1949) Physica XV, 1018.

19. Pirenne, J. (1955) Physica XXI, 219.

20. Cohen-Tannoudji, C.; Diu, D.; Laloë, F. (1973) "Mécanique Quantique", Hermann, Paris.

21. Blinc, R. (1960) J.Phys.Chem.Solids 13, 204.

22. De Gennes, P.G. (1963) Solid State Communications 1,192.

23. Brout, R.; Muller, K.A.; Thomas, H. (1966) Solid State Communications 4, 507.

24. Zwicker, B. & Scherrer, P. (1944) Helv.Phys.Acta 17, 346.

25. Negran, T.J.; Glass, A.M.; Brichenkamp,C.S.; Rosentein, R.D.; Osterheld, R.K.; Susott, R. (1974) Ferroelectrics 6, 179.

26. Salinas, S.R. & Carvalho, A.V. (1978) Journal of the Physical Society of Japan 44, 238.

26.1. Silsbel,H.B.; Uehling, E.A; Schmidt, V.H. (1964) Phys. Rev. 133, A165.

27. Ferreira, L.G.; Salinas, S.R.; Oliveira, M.S. (1977) Phys stat.sol.(b)83, 229.

28. Rodrigues, H.C.B. (1976) Dissertação de Mestrado - IFUSP.

29. Mayer, R.J. & Bjorkstam, J.L. (1962) J.Phys.Chem.Solids, 23, 619.

30. Bantle, W. (1942) Helv.Phys.Acta 15, 373.

31. Tokunaga, M. & Matsubara, T. (1966) Progress of Theoretical Physics 35, 581.

32. Kobayashi, K.K. (1968) Journal of the Physical Society of Japan 24, 497.

33. Strukov, B.A.; Korzhuev, M.A.; Baddur, A. (1972) Sov. Phys.Solid State 13, 1569.

34. Kac, M.(1964) Physics Today 17,40.

35. Berlin, T.H. & Kac,M. (1952) The Physical Review 86, 821.

36. Lewis, H.M. & Mannier, G.H. (1952) Physical Review 88, 682.

36.1. Yokoi, C. (1978) Dissertação de Mestrado - IFUSP.

37. Fano,G. (1967) "Mathematical Methods of Quantum Mechanics", McGraw-Hill Book Company - New York.

38. Elliott, R.J. & Wood, C. (1971) J.Phys.C, Solid St.Phys. V, 2.359.

39. Matsubara, T. (1955) Prog.Theor.Phys. 14, 351.

40. Fried, H.M. ( ) "Functional Methods and Models in Quantum Field Theory".

41. Messiah, A. (1970) "Quantum Mechanics" North-Holland Publishing Company, Amsterdam.

42. Yanase, A.; Takeshige, Y.; Suzuki, M.(1976) Journal of the Physical Society of Japan 41, 1108.

43. Sykes,M.F.; Gaunt, D.S.; Roberts, P.D.; Weyles, J.A. (1972) J.Physics A, 5, 624.

44. Salinas, S.R. (1977) Tese de Livre-Docência - IFUSP.

45. Plascak, J.A.(1977) Dissertação de Mestrado, - IFUSP. Ver também relatório de pesquisas do período de outubro de 1977 a fevereiro de 1978 (FAPESP).

46. Oguchi,T. e Ono, I. (1966) Journal of the Physical Society of Japan 21,2178.

47. Hatori, K. (1977) Journal of the Physical Society of Japan 43, 77.