Erratas

Localização	Onde se lê	Leia-se
Índice - item 5B	renormalozação	renormalização
Pg.5 - fig.1	Colunas:	$T>T_c$; $T<T_c$; $T<T_c, E\neq($
Pg.18 - fórmula (1.9)	$E_{n,m}(\{\phi\},\{\theta\}) = E_n(\phi_1,\phi_1,\phi_2)+\dots$ $\dots + E_n(\phi_m,\phi_m,\phi_1)$	$E_{n,m}(\{\phi\},\{\theta\}) = E_n(\phi_1,\theta_1,($ $\dots + E_n(\phi_m,\theta_m,\phi_1)$
Pg. 34 - linha 9b	Samuelson	Samuelsen
Pg. 50 - fórmula (3.11)	$-2\exp(-E'/kT+\dots$	$+2\exp(-E'/kT+\dots$
Pg. 52 - fórmula (3.21)	$s(T\to\infty) = \lim_{T\to\infty}\dots$	$s(T\to\infty) = -\lim_{T\to\infty}\dots$
Pg. 54 - fórmula (3.26)	$\dfrac{\dots + z'(f_{A,B}^{1/2}+f_{A,B}^{-1/2})}{z+\frac{1}{2}(f_{A,B}+f_{A,B}^{-1})^{-1}+\dots}$	$\dfrac{\dots + z'(f_{A,B}^{1/2}-f_{A,B}^{-1/2})}{z+\frac{1}{2}(f_{A,B}+f_{A,B}^{-1})+\dots}$
Pg. 56 - legenda da fig. 9	$\delta=-0{,}001$	$\delta=-0{,}01$
Pg. 71 - linha 5b		(4.13)
Pg. 73 - linha 2c	realidade	validade
Pg. 78 - fórmula (4.39)	$\{C_{i,j}\mid\gamma\in\Gamma(C_{i,j})$	$\{C_{i,j}\mid\gamma\in\Gamma(C_{i,j})\}$
Pg. 85 - fórmula (4.54)	$\langle P_\Omega\rangle$	$\langle P_\Omega\rangle^{4/N}$
Pg. 85 - fórmula (4.56)	$2N$	8
Pg. 95 - linha 2b	(104)	(105)
Pg. 106 - fórmula (5.51)	$\sim \dfrac{n[\xi_n(0)\dots}{n[n/\dots}$	$\dfrac{\ln[\xi(0)\dots}{\ln[n/\dots}$
Pg. 119 - fórmula (5.60)	$e_\nu = e_\tau + y$	$e_\nu = e_\tau - y$
Pg. 133 - linha 9c	$A=-4{,}4{,}9302$	$A=-4{,}219302$
Pg. 155 - linha 9c	dimensão a	dimensão 1
Pg. 160 - fórmula (A3.2)	$\nu_n=[1+\dots$	$\nu_n=[-1+\dots$

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T0635

ESTUDOS RELACIONADOS COM O MODELO DE 12 VÉRTICES PARA A TRANSIÇÃO DE FASES ANTIFERROELÉTRICA DO ÁCIDO QUADRÁTICO

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
635
INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORAMENTO

JÜRGEN FRITZ STILCK

Dep Física Experimen

SÃO PAULO

1983

Em geral, os trabalhos científicos não podem ser vistos como contribuições individuais de pessoas que pesquisam isoladas das demais. A presente dissertação não constitui exceção. Ao longo dos anos em que me dediquei aos assuntos aqui relatados, tive o privilégio de interagir com um número apreciável de pesquisadores, usufruindo de sua experiência e conselhos valiosos. Mesmo correndo o risco de cometer omissões, gostaria de agradecer explicitamente ao Prof. Silvio Salinas, pelo empenho que teve na minha orientação e pela paciência demonstrada quando os progressos se deram de forma mais lenta; ao Prof. Francisco César de Sá Barreto, que chamou a nossa atenção para a transição de fases do ácido quadrático e discutiu conosco os modelos que poderiam ser úteis na sua explicação; ao prof. Mário José de Oliveira, por ter me indicado os trabalhos de Nightingale e posteriormente acompanhado ativamente os cálculos de grupo de renormalização fenomenológico que efetuamos; ao Prof. José Fernando Perez, que nos apresentou a demonstração da existência de transições de fases através de argumentos de Peierls combinados com a propriedade de positividade por reflexão da função partição; à Profa. Cecília de Alvarenga Pimentel, pela disposição em discutir comigo aspectos experimentais relacionados com o ácido quadrático; ao Prof. Carlos Seihiti Orii Yokoi, pelo estimulante convivio e observações oportunas; ao Prof. Raimundo dos Santos, pelos comentários sobre a técnica do grupo de renormalização fenomenológico; à Isabel Terue Yokomizo, pelo competente trabalho de datilografia e aos funcionários do Instituto de Física.

Finalmente, não poderia deixar de manifestar a minha gratidão à Sonia e ao Christian pela parte que lhes coube.

RESUMO

São propostos modelos de 4 e de 12 vértices na rede quadrada para explicar a transição de fases antiferroelétrica observada no ácido quadrático ($H_2C_4O_4$). A energia livre do modelo básico de 4 vértices se anula identicamente. A solução do modelo iônico de 12 vértices na aproximação de Bethe apresenta uma transição de segunda ordem. A existência desta transição de fases é assegurada por meio de um argumento de Peierls. A transição de fases do modelo de 12 vértices também é estudada pela técnica do grupo de renormalização fenomenológico. Conclue-se que a temperatura crítica exata deve ser sistematicamente inferior àquela prevista pela aproximação de Bethe. Há evidências de que $\nu = 1$. A mesma técnica foi empregada no estudo de um modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising, reproduzindo-se com boa precisão os cálculos exatos. Resultados experimentais mais recentes para o ácido quadrático indicam uma transição de primeira ordem. Mostra-se então que um modelo compressível de 12 vértices apresenta uma transição descontínua na aproximação de Bethe.

ABSTRACT

We consider 4 and 12 vertex models on the square lattice for the antiferroelectric phase transition in crystals of squaric acid ($H_2C_4O_4$). The free energy of the basic 4 vertex model vanishes identically. In the framework of the Bethe approximation, the ionic 12 vertex model gives a second order phase transition. We use a Peierls argument to show that a phase transition does indeed occur in this model. Also, the phase transition in the 12 vertex model is studied by means of phenomenological renormalization group calculations. The exact critical temperature seems to be always lower than the prediction of the Bethe approximation. We present evidences that $\nu = 1$ for this model. The same calculations were done for a 16 vertex model which is equivalent to the Ising model, the exact results being reproduced with good precision. Recent experimental data seem to support that the transition in squaric acid is indeed of first order. A compressible 12 vertex model is then shown to give a discontinuous transition.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO ---------- 1.

CAPÍTULO 1 - FERRO E ANTIFERROELETRICIDADE: ASPECTOS EXPERIMENTAIS, MODELOS E SOLUÇÕES EXATAS

1A - Descrição da ferro e antiferroeletricidade - 4.

1B - Teoria das transições de fases ferro e antiferroelétricas ---------- 7.

1C - Propriedades das soluções exatas dos modelos de 6 e 8 vértices na rede quadrada ---- 14.

CAPÍTULO 2 - ÁCIDO QUADRÁTICO : FATOS EXPERIMENTAIS

2A - Resultados experimentais relacionados com a transição de fases observada no AQ ------- 26.

2B - Comentários finais e elementos para propostas de modelos microscópicos para a transição de fases ---------- 40.

CAPÍTULO 3 - MODELOS DE VÉRTICES PARA A TRANSIÇÃO DE FASES ANTIFERROELÉTRICA DO AQ

3A - Proposição de modelos de vértices para o AQ ---------- 45.

3B - Resultados exatos para os modelos de vértices propostos ---------- 47.

3C - Resolução aproximada do modelo de 12 vértices ---------- 53.

3D - Discussão e comparação com outros modelos propostos na literatura ---------- 62.

CAPÍTULO 4 - DEMONSTRAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE ORDEM DE LONGO ALCANCE EM MODELOS DE VÉRTICES A BAIXAS TEMPERATURAS

4A - Introdução ---------- 66.

4B - Demonstração da positividade por reflexão ---------- 67.

4C - Argumento de Peierls ---------- 74.

CAPÍTULO 5 - MODELOS DE VÉRTICES - CÁLCULOS DE GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO

5A - Motivação para o presente cálculo ---------- 87.

5B - O grupo de renormalozação fenomenológico --- 91.

5C - Matrizes de transferência para modelos de vértices com condições de contorno periódicas e helicoidais ---------- 97.

5D - Resultados para a temperatura crítica e para o expoente ν ---------- 105.

5E - Verificação da forma de escala para a energia livre dos sistemas unidimensionais - 127.

CAPÍTULO 6 - MODELOS COMPRESSÍVEIS PARA O ÁCIDO QUADRÁTICO

6A - Modelos compressíveis ---------- 135.

6B - Modelo de 12 vértices compressível unidimensional ---------- 137.

6C - Modelo de 12 vértices compressível bidimensional ---------- 142.

6D - Outros modelos compressíveis para o AQ ----- 145.

COMENTÁRIOS FINAIS ---------- 148.

APÊNDICE 1 - CONDIÇÃO SUFICIENTE PARA QUE A MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA DOS MODELOS DE VÉRTICES COM CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICAS SEJA HERMITIANA ---------- 151.

APÊNDICE 2 - BLOCO- DIAGONALIZAÇÃO DE MODELOS DE VÉRTICES UNIDIMENSIONAIS SUBMETIDOS A CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICAS ---------- 154.

APÊNDICE 3 - ASPECTOS NUMÉRICOS RELACIONADOS COM OS CÁLCULOS DE GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO FENOMENOLÓGICO ---------- 160.

REFERÊNCIAS ---------- 163.

INTRODUÇÃO

Esta dissertação é fruto de nosso interesse em explicar a transição de fases antiferroelétrica que ocorre no ácido quadrático ($H_2C_4O_4$ - AQ) a partir de modelos microscópicos. Nesta transição há fortes evidências experimentais de que o ordenamento dos prótons nas ligações de hidrogênio existentes no cristal desempenha um papel importante. O interesse teórico é aguçado pelo fato das ligações de hidrogênio estarem dispostas em camadas. A baixas temperaturas, as camadas de ligações de hidrogênio se ordenam ferroeletricamente, com um ordenamento antiferroelétrico entre camadas. Embora os dados experimentais iniciais indicassem uma transição de segunda ordem, resultados posteriores mostraram que na realidade se trata de uma transição descontínua. Esta controvérsia ainda não parece ter sido inteiramente resolvida.

No capítulo 1 apresentamos os fenômenos da ferro e antiferroeletricidade e suas interpretações teóricas. As propriedades das soluções exatas de Lieb para o modelo de 6 vértices e de Baxter para o modelo de 8 vértices são discutidas, uma vez que estes modelos bidimensionais são inspirados em transições ferro e antiferroelétricas do tipo ordem-desordem.

Os resultados experimentais relacionados com a transição de fases do AQ estão descritos no capítulo 2. Procurare-

mos ressaltar os itens em que estes resultados, obtidos através de uma grande diversidade de técnicas, formam um quadro coerente, indicando, também os pontos onde parece haver contradição. Concentramos a nossa atenção sobre resultados de caráter estático, pois, apesar do interesse despertado pelas propriedades dinâmicas de sistemas ferro e antiferroelétricos, nossa abordagem teórica se aplica apenas a aspectos estáticos da transição.

Modelos de vértices para a transição de fases do AQ são propostos no capítulo 3. Concentramo-nos particularmente no estudo de um modelo de 12 vértices. Não foi possível resolver exatamente o modelo bidimensional de 12 vértices, mas alguns resultados exatos deste modelo e de outros com ele relacionados foram obtidos. A resolução do modelo de 12 vértices na aproximação de Bethe, com a inclusão de um termo de interação entre as camadas, revela uma transição de segunda ordem.

No capítulo 4 demonstramos que uma certa categoria de modelos de vértices bidimensionais, da qual o modelo de 12 vértices faz parte, apresenta a propriedade de positividade por reflexão. Esta propriedade, por meio de um argumento de Peierls, nos permite estabelecer nestes modelos a existência de ordem de longo alcance a temperaturas suficientemente baixas, assegurando assim a ocorrência de uma transição de fases.

No início do capítulo 5 apontamos o interesse em obter resultados sobre o modelo bidimensional de 12 vértices numa aproximação melhor que a de Bethe. Isto é conseguido pela técnica do grupo de renormalização fenomenológico, através da qual obtemos estimativas sobre o comportamento crítico de um modelo bidimensional a partir do estudo de análogos unidimen-

sionais. Apresentamos resultados para a temperatura crítica e para o expoente ν do modelo de 12 vértices e de um modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising na rede quadrada. Estes resultados foram obtidos a partir de modelos unidimensionais submetidos a condições de contorno periódicas e a condições de contorno helicoidais. No final do capítulo 5, estudamos a forma de escala das energias livres associadas aos modelos de largura finita. Temos resultados para os modelos de 12 e de 16 vértices, submetidos a condições de contorno periódicas e helicoidais.

O capítulo 6 é dedicado à proposição e estudo de modelos de vértices compressíveis para o AQ. Acreditamos que o acoplamento entre o ordenamento protônico e os graus de liberdade elásticos da rede cristalina explica uma possível transição de fases de primeira ordem no AQ. Nosso ponto de vista é respaldado pelos resultados que obtivemos a partir de um modelo compressível de 12 vértices, inspirado no modelo compressível de Ising resolvido por Domb. Na aproximação de Bethe, o modelo de 12 vértices compressível apresenta uma transição de fases de primeira ordem.

CAPÍTULO 1

FERRO E ANTIFERROELETRICIDADE: ASPECTOS EXPERIMENTAIS, MODELOS E SOLUÇÕES EXATAS

1A. DESCRIÇÃO DA FERRO E ANTIFERROELETRICIDADE

Os materiais ferro e antiferroelétricos são uma das várias categorias de sistemas físicos que exibem transições de fases. Nesses cristais ocorre uma alteração estrutural a uma certa temperatura T_c. Quando as celas unitárias das estruturas cristalinas tiverem dimensões comparáveis acima e abaixo de T_c caracterizamos a transição como ferrodistorciva. Já uma duplicação da cela unitária na transição a qualifica como antidistorciva.

As transições ferro e antiferroelétricas são casos particulares das transições ferro e antidistorcivas em que os elementos do cristal cujo deslocamento caracteriza a mudança estrutural não são eletricamente neutros. Isto provoca o aparecimento de momentos de dipolo elétrico no interior das celas cristalinas, em geral na fase de baixas temperaturas. Nos materiais ferroelétricos observa-se uma polarização elétrica espontânea abaixo de T_c e esta polarização pode ser invertida

com a aplicação de um campo elétrico ao cristal. Já os cristais antiferroelétricos não revelam uma polarização elétrica a baixas temperaturas, apresentando, porém, anomalias em seu comportamento dielétrico na transição. Com a aplicação de um campo elétrico suficientemente forte, é possível impor um ordenamento do tipo ferroelétrico a um cristal antiferroelétrico em temperaturas inferiores à de transição. As definições acima estão ilustradas esquematicamente na figura 1.

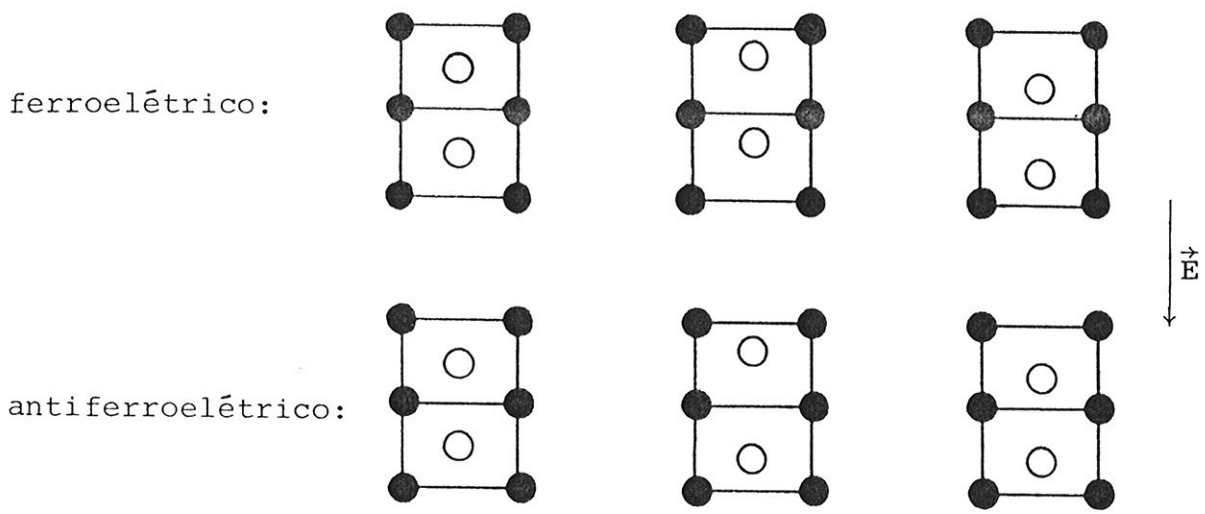


Fig.1 - Esquema das transformações estruturais em cristais ferro e antiferroelétricos. Note-se a duplicação da cela unitária do cristal antiferroelétrico quando se passa de temperaturas superiores para temperaturas inferiores a T_c. (● = íons ou grupos com carga negativa ; ○ = íons ou grupos com carga positiva).

Convém ressaltar que às transições ferro e antiferroelétricas sempre está associada uma transformação da estrutura cristalina, ao contrário do que ocorre com a maioria das transições de fases em sistemas magnéticos, onde acontece o ordenamento dos spins atômicos. Assim, às transições de fases ferro

e antiferroelétricas estão associadas anomalias nas propriedades dinâmicas da rede cristalina, que podem ser estudadas por meio de técnicas de espalhamento Raman e de ultrassom, por exemplo. A interação entre as propriedades elétricas e elásticas dos cristais não pode, em geral, ser desprezada. Quando, num cristal ferroelétrico, podemos inverter o sentido da polarização espontânea através da aplicação de tensão mecânica, qualificamo-no como ferroelástico. A definição de um cristal antiferroelástico é análoga.

Podemos classificar os ferro e antiferroelétricos em displacivos ou do tipo ordem-desordem. Ferroelétricos displacivos são aqueles cuja fase de altas temperaturas (fase paraelétrica) é microscopicamente não-polar, enquanto nos ferroelétricos do tipo ordem-desordem o caráter não polar da fase paraelétrica provém de uma média térmica sobre configurações microscópicas polares. Vamos ilustrar esses conceitos com um exemplo concreto. Os íons ou grupos positivos considerados no ferroelétrico esquemático da figura 1 podem estar sob a ação de um potencial cujo mínimo se localiza no centro dos quadrados formados pelos grupos ou íons negativos. O deslocamento do mínimo para um ponto fora do centro dos quadrados levaria o cristal para a sua configuração de baixas temperaturas. Esta seria a caracterização de um ferroelétrico displacivo. Por outro lado, o grupo ou íon positivo poderia estar sujeito a um potencial em forma de duplo poço, com dois mínimos situados em posições simétricas relativamente ao centro do quadrado. Na fase de altas temperaturas, a excitação térmica faria com que o íon positivo oscilasse entre os dois poços e, em média, ficasse situado no centro do quadrado. Já abaixo de T_c, o íon se localizaria predominantemente numa posição assimétrica, em

um dos dois poços de potencial. Assim descreveríamos um ferroelétrico do tipo ordem-desordem.

A classificação indicada acima é bastante simplificada, observando-se na natureza uma riqueza de comportamento entre os cristais relacionados com a ferroeletricidade. Muitas vezes não é possível caracterizá-los em nenhuma das categorias descritas. Uma discussão mais completa das características experimentais desses cristais e das limitações da classificação usual encontra-se no livro de Lines e Glass[1].

1B. TEORIA DAS TRANSIÇÕES DE FASES FERRO- E ANTIFERROELÉTRICAS

Inicialmente, podemos dividir as descrições teóricas das transições de fases observadas em cristais ferro e antiferroelétricos em dois grupos: tratamentos macroscópicos e cálculos microscópicos realizados a partir de modelos.

Os tratamentos que chamamos de macroscópicos são englobados pela teoria de Landau[2], que pode ser resumida nos passos abaixo:

(i) Estabelece-se um parâmetro de ordem que descreva a transição. Este parâmetro deve caracterizar quantitativamente o grau de ordenamento da fase de baixas temperaturas. Para um cristal ferroelétrico, uma escolha óbvia é o vetor polarização $\vec{P}(\vec{r})$.

(ii) Expande-se a densidade volumétrica local de energia livre em termos dependentes do parâmetro de ordem, invariantes sob as operações de simetria do cristal. É claro que existe um número ilimitado de termos possíveis, mas apenas os de

ordem mais baixa são relevantes na descrição do comportamento crítico do cristal. Para um ferroelétrico isotrópico, escreveríamos a energia livre como

$$\frac{F}{k\,T} = \frac{F_o}{k\,T} + \int \left\{ A(\vec{P}.\vec{P})^2 + B(\vec{P}.\vec{P})^4 + C\left[(\vec{\nabla}P_x)^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + (\vec{\nabla}P_y)^2 + (\vec{\nabla}P_z)^2\right]\right\} dV \quad , \qquad (1.1)$$

onde A , B e C são funções analíticas da temperatura e F_o é a energia livre da fase de altas temperaturas.

(iii) Estuda-se o comportamento crítico do cristal ajustando os coeficientes da expansão em função dos dados experimentais. O valor de equilíbrio do parâmetro $\vec{P}(\vec{r})$ será aquele que minimiza a energia livre. No exemplo que estamos considerando, uma transição de fases de segunda ordem (contínua) seria descrita por

$$A(T_c) = 0 \quad , \quad B(T_c) > 0 \quad e \quad C(T_c) > 0 \quad . \qquad (1.2)$$

A teoria de Landau apresenta a vantagem de ser simples e de fácil aplicação a uma grande variedade de sistemas físicos que apresentam transições de fases. Em geral, as suas previsões concordam qualitativamente com as experiências. Entretanto, trata-se de uma teoria fenomenológica. Quando nos utilizamos da teoria de Landau para estudar algum sistema físico, aprendemos muito pouco sobre os mecanismos microscópicos envolvidos na transição de fases em questão. Além disso, para uma grande variedade de sistemas físicos as previsões desta teoria para o comportamento assintótico das grandezas termodinâmicas

na região crítica estão em desacordo com as medidas experimentais mais precisas. Cálculos exatos das propriedades de modelos estatísticos, em particular aqueles relacionados com o modelo de Ising[3], também estão em desacordo com as previsões da teoria clássica de Landau para a região crítica. A falha da teoria clássica na região crítica provém da supressão de todas as flutuações do parâmetro de ordem, pois o sistema é descrito por uma única configuração $\vec{P}(\vec{r})$. Esta debilidade da teoria é hoje bem compreendida e existe um critério quantitativo que delimita a região de validade das previsões clássicas, o critério de Ginsburg[4].

Aparentemente a maioria dos cristais ferro e antiferroelétricos exibem um comportamento crítico clássico, isto é, o comportamento assintótico de suas propriedades nas vizinhanças de T_c é aquele previsto pela teoria de Landau. Isto é, em geral, atribuído à presença de interações de longo alcance, tais como a interação dipolar. Assim, caso ocorram desvios da teoria clássica no comportamento crítico desses cristais, devem acontecer numa região muito estreita em torno de T_c, cuja exploração experimental é difícil. Outro fator que dificulta as medições da região crítica em ferro e antiferroelétricos é o acoplamento, freqüentemente forte, entre o parâmetro de ordem e as deformações do cristal. Este acoplamento de caráter local pode ter o efeito de fazer com que a transição aconteça num certo intervalo, ao invés de se dar numa temperatura bem determinada. Impurezas e defeitos podem também provocar um "arredondamento" das curvas experimentais na região crítica, dificultando a medição dos expoentes críticos[5,6].

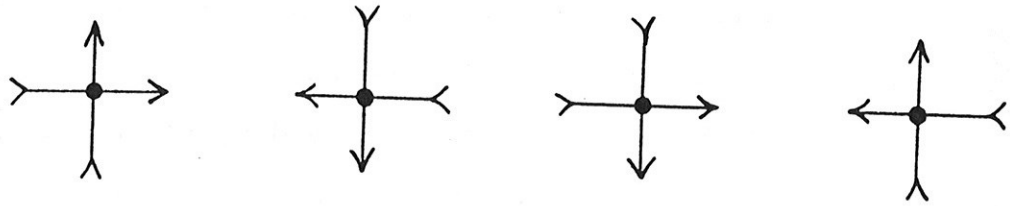
As dificuldades relacionadas acima fazem com que as comparações entre as modernas teorias de transições de fases e

os experimentos sejam muito raramente feitas para cristais ferro e antiferroelétricos, contrastando com o que ocorre, por exemplo, no caso dos materiais magnéticos. No artigo de revisão de Nattermann[7] são apresentados alguns resultados experimentais interpretados sob o ponto de vista de um cálculo que introduz flutuações na teoria de Landau, via grupo de renormalização. Cálculos recentes realizados com essa técnica podem ser encontrados no artigo de Blankschtein et al.[8].

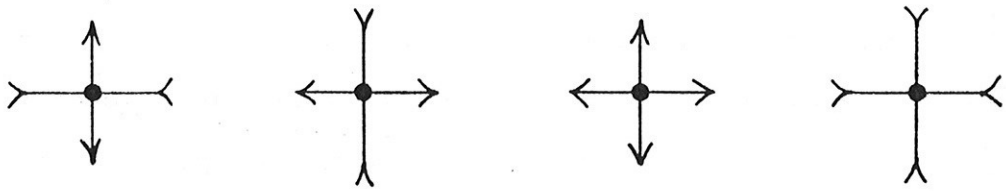
Outra maneira de empreender o estudo teórico de sistemas ferro e antiferroelétricos consiste em formular modelos microscópicos para os cristais e procurar obter o seu comportamento termodinâmico com um mínimo de aproximações, eventualmente até de forma exata. A categoria dos ferro e antiferroelétricos do tipo ordem-desordem se revelou mais apropriada para esta abordagem, por permitir a formulação de modelos mais simples e, portanto, passíveis de um tratamento teórico que envolva menos aproximações. O material ferroelétrico KH_2PO_4 (KDP) é o sistema físico mais estudado sob este ponto de vista. Este cristal é formado de uma rede de grupos PO_4 em que cada grupo é ligado a quatro outros por pontes de hidrogênio. Estas ligações são formadas por prótons submetidos a um potencial com dois poços; observa-se o ordenamento desses prótons nas ligações, em temperaturas abaixo de T_c, dando origem à polarização espontânea observada no cristal.

Slater[9] reconheceu a importância do papel desempenhado pelo ordenamento dos prótons na transição de fases do KDP e propôs um modelo microscópico em que é atribuída uma energia a cada grupo PO_4, dependendo da localização dos prótons nas quatro ligações de hidrogênio nele incidentes. As 16 configurações que um vértice (isto é, grupo PO_4) pode assumir es

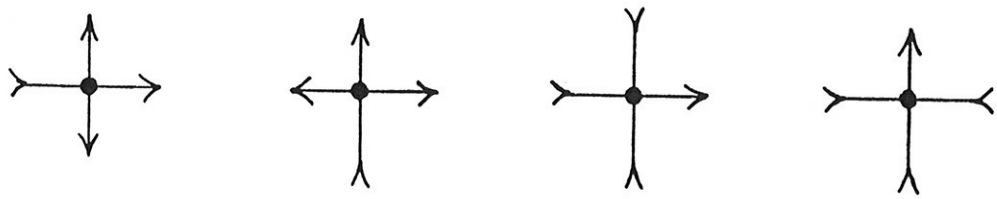
tão representadas na fig. 2 , onde as posições dos prótons estão indicadas por setas. Em seu modelo para o KDP , Slater im



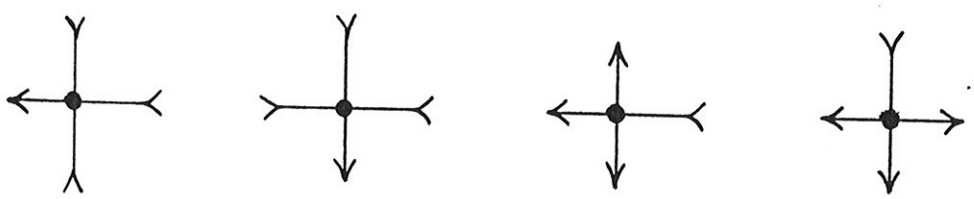
ξ = 1 2 3 4



ξ = 5 6 7 8



ξ = 9 10 11 12



ξ = 13 14 15 16

Fig.2 - As dezesseis configurações de vértice em uma rede de coordenação 4 .

pôs a neutralidade elétrica local, implicando a existência de dois prótons próximos a cada grupo PO_4 (regra do gelo). Assim, cada vértice pode assumir uma entre as seis primeiras configurações da figura 2, razão pela qual o modelo de Slater é qualificado como sendo um modelo de 6 vértices. As energias atribuídas por Slater às configurações foram

$$E(1) = E(2) = 0$$
$$E(3) = E(4) = E(5) = E(6) = \epsilon > 0 \quad . \tag{1.3}$$

O cálculo da função partição do modelo

$$Z_N = \sum_{conf} \exp\left[- \sum_{i=1}^{N} E(\xi_i) / kT \right] \tag{1.4}$$

foi efetuado por Slater de maneira aproximada e revelou uma transição de fases de primeira ordem na temperatura

$$T_c = \frac{\epsilon}{k \ln 2} \quad . \tag{1.5}$$

A baixas temperaturas, a solução de Slater indica que o modelo encontra-se totalmente ordenado, com uma polarização apontando numa direção inclinada de 45° na figura 2 e assumindo o seu valor máximo para qualquer temperatura abaixo de T_c. No KDP, a transição de fases também é de primeira ordem, mas a polarização não fica saturada imediatamente abaixo de T_c. A inclusão das oito configurações uma vez ionizadas (ξ = 9, 10,...,16), feita por Takagi[10], faz com que a transição do modelo, resolvido aproximadamente, passe a ser de segunda ordem. A comparação entre essas teorias e os resultados experimentais não é muito boa. Isto é atribuído à não inclusão de interações

dipolares e ao fato de não se considerar a possibilidade de tunelamento dos prótons[1]. Ambos os efeitos podem ser considerados quando se formula o modelo de 16 vértices como um modelo de Ising cujos "pseudospins" estão localizados nas ligações da rede original e podem assumir duas configurações, associadas às duas posições possíveis dos prótons nas pontes de hidrogênio. Voltaremos a esta eqüivalência entre modelos mais adiante. Os resultados teóricos mais aderentes às observações experimentais provêem de resoluções aproximadas de modelos de Ising com a inclusão de interações dipolares e efeitos de tunelamento[11-13].

Apesar do modelo de Slater simplificar demais a descrição da transição de fases no KDP, constitui, justamente em função de sua simplicidade, um modelo estatístico atraente para tentativas de resoluções exatas. Mesmo o cálculo da entropia de altas temperaturas do modelo constitui um desafio teórico considerável. Após alguns progressos nesta direção[14], Lieb[15] logrou resolver exatamente o modelo de 6 vértices na rede quadrada, mesmo na presença de um campo elétrico. Esta solução exata, bem como a resolução exata do modelo de 8 vértices devida a Baxter[16], serão objeto do último item deste capítulo. Existem alguns materiais ferro e antiferroelétricos cujas propriedades foram discutidas a partir de modelos estatísticos exatamente solúveis, tais como o SCD[17], o CFT[18] e o CDP[19]. A confirmação experimental de algumas previsões teóricas para esses materiais foi feita em uma série de experiências de difração de nêutrons realizadas por Youngblood e colaboradores. Uma revisão deste trabalho foi publicada recentemente[20].

O ácido quadrático, que passaremos a designar por AQ, é um material antiferroelétrico aparentemente promissor pa

ra uma abordagem teórica centrada em modelos de vértices exatamente solúveis. O caráter bidimensional das ligações de hidrogênio neste cristal favorece este tipo de tratamento e torna difíceis cálculos como o de expansão em ϵ, realizados a partir de um modelo de dimensão 4[7]. A transição de fases observada no ácido quadrático constituiu a motivação inicial para o presente trabalho.

1C. PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES EXATAS DOS MODELOS DE 6 E 8 VÉRTICES NA REDE QUADRADA

São escassos os modelos estatísticos resolvidos exatamente que apresentam transições de fases. Uma revisão atualizada desses modelos e de suas soluções pode ser encontrada no excelente livro de Baxter[21]. Além da sua importância num sentido fundamental de revelar, por exemplo, que as transições de fases podem ser estudadas no âmbito da mecânica estatística do equilíbrio, essas soluções exatas se prestam para testar a confiabilidade de métodos aproximados adequados para tratar problemas mais realísticos.

Não pretendemos, aqui, descrever em detalhe as resoluções exatas dos modelos de 6 e de 8 vértices. Estas podem ser encontradas no artigo de revisão de Lieb e Wu[22], no livro de Baxter[21] e nas referências ali citadas. Vamos apenas resumir algumas propriedades desses modelos, particularmente aquelas relacionadas com as transições de fases.

Na descrição de uma transição de fases um papel relevante é desempenhado pelos expoentes críticos, que caracterizam o comportamento das funções termodinâmicas na vizinhança do

ponto crítico. Damos, abaixo, as definições de alguns desses expoentes para um sistema ferroelétrico, com $t = \frac{T - T_c}{T_c}$,

$$
\begin{aligned}
&P(T,E=0) \sim (-t)^{\beta} &&, \quad t \to 0^- \\
&P(T_c,E) \sim E^{1/\delta} &&, \quad E \to 0 \\
&\chi(T,0) \sim t^{-\gamma} &&, \quad t \to 0^+ \\
&\chi(T,0) \sim (-t)^{-\gamma'} &&, \quad t \to 0^- \\
&C(T,0) \sim t^{-\alpha} &&, \quad t \to 0^+ \\
&C(T,0) \sim (-t)^{-\alpha'} &&, \quad t \to 0^- \\
&\xi(T,0) \sim t^{-\nu} &&, \quad t \to 0^+ \\
&\xi(T,0) \sim (-t)^{-\nu'} &&, \quad t \to 0^- \\
&\Gamma(T_c,\vec{r}) \sim r^{-d+2-\eta} &&, \quad r \to \infty \quad ,
\end{aligned}
\tag{1.6}
$$

onde P , χ , C , ξ e Γ têm os seus significados habituais. A notação $A \sim B$ significa que A/B tende a um valor não nulo no limite indicado. Na definição do expoente η , associado ao decaimento crítico da função de correlação $\Gamma(T,\vec{r})$, d representa a dimensionalidade espacial do modelo considerado.

A hipótese de escala[23] consiste em supor que certas funções termodinâmicas sejam funções homogêneas generalizadas. Desta hipótese decorrem relações simples entre os expoentes críticos, denominadas relações de escala. Vamos citar algumas delas

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$\gamma = \gamma' = \beta(\delta-1)$$

$$\nu = \nu' \qquad (1.7)$$

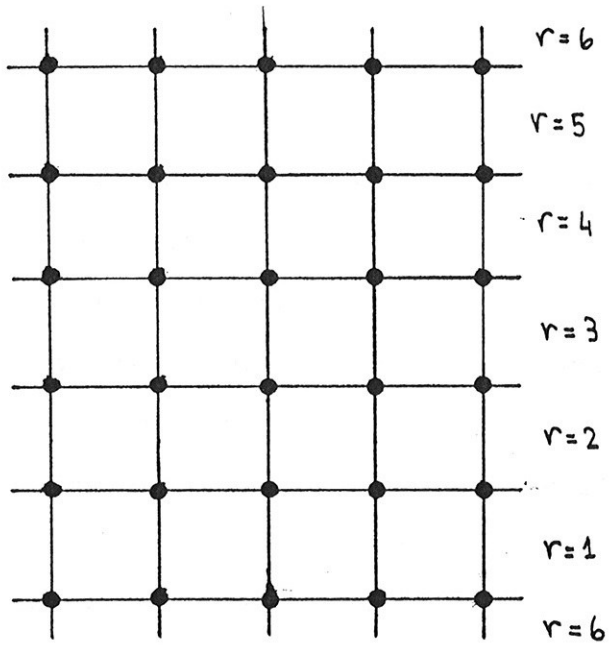
$$(2-\eta)\nu = \gamma$$

$$d\nu = 2 - \alpha \quad .$$

A última dessas relações envolve a dimensionalidade espacial do sistema e decorre de uma hipótese de escala mais forte, a chamada hipótese de hiperescala. Acredita-se que os valores dos expoentes críticos sejam determinados por algumas características fundamentais dos sistemas físicos, tais como a sua dimensionalidade espacial, dimensionalidade do parâmetro de ordem, alcance das interações, etc.. Assim, sistemas físicos distintos, tais como um fluido e um ferromagneto por exemplo, podem apresentar o mesmo elenco de expoentes críticos caso coincidam essas características fundamentais. Esta é a hipótese da universalidade[23], que permite agrupar os sistemas físicos em conjuntos com os mesmos expoentes, as chamadas classes de universalidade. As hipóteses de escala e de universalidade emergem naturalmente dentro da teoria do grupo de renormalização, com a qual nos ocuparemos no capítulo 5.

As soluções dos modelos de 6 e de 8 vértices utilizam o conceito de matriz de transferência, que vamos apresentar aqui da maneira como é empregado, na resolução desses modelos[21,22]. Consideremos uma rede quadrada formada por m linhas e n colunas. Vamos supor que esta rede esteja submetida a condições de contorno toroidais. Notamos que as ligações verticais da rede podem ser divididas em conjuntos situados en

tre duas linhas adjacentes de sítios. Temos m conjuntos desse tipo, cada qual formado por n ligações verticais. Vamos numerar esses conjuntos com $r = 1,2,\ldots,m$ de baixo para cima.



As 2^n configurações possíveis de um conjunto r de ligações verticais serão chamadas de estados desse conjunto e designadas por ϕ_r.

A função partição do modelo é dada por (1.4) e pode ser reescrita como

$$Z_{nm} = \sum_{\{\phi\}} \sum_{\{\theta\}} \exp\left[- \frac{E_{nm}(\{\phi\},\{\theta\})}{kT} \right] , \qquad (1.8)$$

onde θ_r designa a configuração da linha de n ligações horizontais, situada entre as linhas de ligações verticais r e r+1. Como a energia global de uma configuração de setas é determinada pela soma das contribuições de cada vértice, notamos

que as contribuições dos vértices situadas numa linha são determinadas por dois conjuntos adjacentes de ligações verticais e um conjunto de ligações horizontais, ou seja:

$$E_{nm}(\{\phi\},\{\theta\}) = E_n(\phi_1,\phi_1,\phi_2) + E_n(\phi_2,\phi_2,\phi_3) + \\ + \ldots + E_n(\phi_m,\phi_m,\phi_1) \tag{1.9}$$

Vemos, então, que a função partição pode ser reescrita na forma

$$Z_{nm} = \sum_{\phi_1} \sum_{\phi_2} \ldots \sum_{\phi} T(\phi_1,\phi_2)\, T(\phi_2,\phi_3) \ldots T(\phi_m,\phi_1) = \\ = \mathrm{Tr}(\underset{\sim}{T})^m \tag{1.10}$$

onde a matriz de tranferência $\underset{\sim}{T}$ é definida por

$$T(\phi,\phi') = \sum_{\theta} \exp\left[-\frac{E_n(\phi,\theta,\phi')}{kT}\right] . \tag{1.11}$$

Supondo que a matriz $\underset{\sim}{T}$ possa ser diagonalizada através de uma transformação de similaridade, a expressão (1.10) leva a

$$Z_{nm} = \sum_{i=1}^{2^n} \Lambda_i^m , \tag{1.12}$$

sendo Λ_i os autovalores de $\underset{\sim}{T}$. Numerando os autovalores na ordem de módulo decrescente, teremos

$$Z_{nm} = \Lambda_1^m \left[1 + \sum_{i=2}^{2^n} \left(\frac{\Lambda_i}{\Lambda_1}\right)^m\right] . \tag{1.13}$$

Apenas um termo desta soma é relevante no limite termodinâmico, ou seja,

$$Z_{nm} \sim \Lambda_1^m \tag{1.14}$$

quando $n \to \infty$, $m \to \infty$ e n/m constante.

No caso particular do modelo de 6 vértices, em que nos restringimos às configurações $\xi = 1,2,\ldots,6$ da figura 1, notamos que o número de vértices com configuração $\xi = 5$ numa linha necessariamente deve ser igual ao número de vértices com $\xi = 6$ nesta mesma linha. Daí decorre que o número de setas para cima em dois conjuntos adjacentes de ligações verticais deve ser igual, ou seja, $T(\phi_r, \phi_{r+1}) = 0$ se o número de setas para cima em ϕ_r for diferente daquele em ϕ_{r+1}. Esta conservação do número de setas para cima faz com que a matriz de transferência para o modelo de 6 vértices seja bloco-diagonal; cada bloco pode ser indexado pelo número de setas para cima presentes nos estados que o formam. Esta propriedade da matriz de transferência do modelo de 6 vértices é explorada na solução de Lieb.

O modelo de 6 vértices na rede quadrada foi resolvido da maneira mais geral possível, mas nós vamos nos restringir ao comentário das propriedades críticas do modelo de Slater para o KDP (1.3) na ausência de campo elétrico. A temperatura crítica neste caso é dada por

$$1 = 2e^{-\frac{\epsilon}{kT_c}} , \tag{1.15}$$

coincidindo, portanto, com aquela obtida no cálculo aproximado

de Slater. O comportamento da polarização espontânea da solução exata também é análogo àquele observado na solução aproximada, sendo $P_o \equiv P(T,E=0) = 0$ para $T > T_c$ e $P_o = 1$ para $T<T_c$. Da definição (1.6) concluímos que

$$\beta = 0 \tag{1.16}$$

para este modelo.

O modelo apresenta-se congelado abaixo de T_c, sua energia livre nesta região valendo simplesmente

$$g(T,E=0) = 0 \qquad (T \leqslant T_c) \quad . \tag{1.17}$$

Conseqüentemente, o calor específico se anula abaixo de T_c. Acima da transição, o calor específico diverge com $t^{-1/2}$. Quando o calor específico apresenta um salto na temperatura crítica, as definições (1.6) para α e α' não são adequadas. Uma maneira alternativa de definir o expoente α consiste em definir a "parte singular" da energia livre como sendo

$$g_s(T,0) = g_+(T,0) - g_-(T,0) \quad , \tag{1.18}$$

onde g_+ e g_- são as continuações analíticas no plano T das energias livres acima e abaixo de T_c, respectivamente. Definimos então o expoente α por

$$g_s(T,0) \sim t^{2-\alpha} \quad . \tag{1.19}$$

Essa definição é equivalente à anterior (com $\alpha = \alpha'$) quando $C(T,0)$ diverge acima e abaixo de T_c[21]. Aplicando essa definição ao modelo do KDP na rede quadrada, conclui-se que[21]

$$\alpha = 1 \quad . \tag{1.20}$$

O modelo do KDP pode ser resolvido na presença de um campo elétrico, daí se concluindo

$$\gamma = 1 \quad . \tag{1.21}$$

Como vemos, os expoentes críticos indicados obedecem à primeira relação de escala em (1.7).

Em modelos de vértices, podemos definir dois tipos distintos de correlações:

(i) Correlações pseudospin-pseudospin: definimos variáveis binárias nas ligações ($\sigma = \pm 1$, conforme as setas apontem num ou noutro sentido) e calculamos as correlações entre duas ligações da rede.

(ii) Correlações vértice-vértice: estudamos as correlações entre configurações de dois vértices. Na formulação usual da matriz de transferência para ferroelétricos, vimos que os estados são definidos pelas configurações de conjuntos de ligações verticais. Como veremos adiante, as correlações pseudospin-pseudospin podem ser formulados como funções dos autovetores e autovalores da matriz de transferência. Essas correlações foram calculadas, ao menos em alguns casos particulares. Para o modelo do KDP na rede quadrada[24,25] esses cálculos indicam que abaixo de T_c temos

$$\Gamma(T,\vec{r}) \equiv \langle\sigma_o\sigma_{\vec{r}}\rangle - \langle\sigma_o\rangle\langle\sigma_{\vec{r}}\rangle = 0 \qquad (T < T_c) \tag{1.22}$$

pois o modelo encontra-se totalmente ordenado. Acima de T_c observa-se que as correlações decaem com uma lei de potência e

não exponencialmente, como é usual,

$$\Gamma(T,\vec{r}) \sim \frac{1}{r^2} \quad . \qquad (T > T_c) \tag{1.23}$$

A amplitude da função de correlação acima de T_c depende da orientação de $\vec{r}$ e pode, em certos casos, ser nula. Vemos, portanto, que o comprimento de correlação $\xi(T)$, definido por

$$\Gamma(T,\vec{r}) \sim e^{-\frac{r}{\xi(T)}} \tag{1.24}$$

é infinito para todas as temperaturas acima de T_c e nulo abaixo de T_c. O sistema, portanto, não está desordenado no sentido usual a altas temperaturas.

As propriedades críticas incomuns do modelo de 6 vértices, particularmente a fase de baixas temperaturas "congelada", são atribuídas à rigidez introduzida através das regras do gelo. A relaxação dessas regras foi sugerida por Sutherland[26] e por Fan e Wu[27] através da inclusão das configurações 7 e 8 da figura 1. Baxter[16,21] logrou resolver este modelo de 8 vértices quando a atribuição de energias às configurações é invariante sob inversão das setas, ou seja, na ausência de um campo elétrico.

Comentaremos um modelo de 8 vértices ferroelétrico obtido pela generalização do modelo de Slater. A atribuição de energias é:

$$\begin{aligned} &E(1) = E(2) = 0 \quad , \\ &E(3) = E(4) = E(5) = E(6) = \epsilon > 0 \quad , \\ &E(7) = E(8) = \epsilon' > \epsilon \quad . \end{aligned} \tag{1.25}$$

Vamos definir as atividades

$$Z(i) = e^{-\frac{E(i)}{kT}} \quad . \tag{1.26}$$

Como temos invariância sob inversão de setas, o modelo mais geral resolvido por Baxter é descrito por

$$\begin{aligned} Z(1) = Z(2) \equiv Z_1 \quad , \quad Z(5) = Z(6) = Z_3 \quad , \\ Z(3) = Z(4) \equiv Z_2 \quad , \quad Z(7) = Z(8) = Z_4 \quad , \end{aligned} \tag{1.27}$$

e o modelo ferroelétrico (1.25) corresponde a

$$\begin{aligned} Z_1 &= 1 \quad , \\ Z_2 = Z_3 &= e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \equiv Z \quad , \\ Z_4 &= e^{-\frac{\epsilon'}{kT}} \equiv Z' \quad . \end{aligned} \tag{1.28}$$

A solução de Baxter prevê um ordenamento ferroelétrico do modelo a temperaturas suficientemente baixas, quando

$$1 > 2Z + Z' \quad . \tag{1.29}$$

Em geral, a energia livre do modelo será analítica, exceto quando uma das atividades Z_i (1.27) for igual à soma das outras três. Para o modelo ferroelétrico a temperatura crítica é fixada por

$$1 = 2Z_c + Z'_c \quad . \tag{1.30}$$

No regime de altas temperaturas, quando

$$1 < 2Z + Z' \quad , \tag{1.31}$$

o modelo ferroelétrico estará desordenado.

A polarização espontânea do modelo de Baxter ainda não foi calculada exatamente. Entretanto, existe uma conjutura bastante plausível devida a Baxter e Kelland[28]. A expressão para P_o é extremamente complexa, envolvendo integrais elíticas e funções elíticas de Jacobi. A partir de sua conjutura, Baxter e Kelland obtiveram para o expoente crítico associado a P_o o valor

$$\beta = \frac{\pi}{4\mu} - \frac{1}{4} \tag{1.32}$$

onde μ depende dos níveis de energia atribuídos ao modelo. Em particular, para o modelo (1.28), temos

$$\mu = \cos^{-1}\left[-\frac{Z_c}{1 - Z_c}\right] \tag{1.33}$$

onde Z_c é solução da equação (1.30) e claramente depende da razão ϵ'/ϵ em (1,28). O limite $Z' \to 0$ corresponde ao modelo de 6 vértices e neste caso obtemos $\mu = \pi$ e $\beta = 0$, em acordo com (1.16).

O valor do expoente crítico α foi obtido por Baxter a partir da energia livre, através do procedimento relatado para o modelo de 6 vértices, resultando

$$\alpha = \alpha' = 2 - \pi/\mu \quad . \tag{1.34}$$

Finalmente, é possível efetuar cálculos para as correlações no modelo de 8 vértices[21]. Em geral, fica definido

um comprimento de correlação $\xi(T)$ e seu comportamento próximo de T_c é descrito por

$$\nu = \nu' = \frac{\pi}{2\mu} \quad . \tag{1.35}$$

O fato dos expoentes críticos para o modelo de Baxter dependerem das energias atribuídas às configurações de vértices através do parâmetro μ contradiz a hipótese de universalidade. Kadanoff e Wegner[29] estudaram o modelo de Baxter no contexto do grupo de renormalização e concluíram que, devido às suas propriedades de simetria, operadores marginais provocam a variação dos expoentes críticos com os parâmetros da hamiltoniana. É notável que o modelo de 8 vértices obedeça as duas relações de escala de (1.7) que podem ser verificadas. Em particular, a relação de hiperescala é satisfeita, com $d = 2$.

Além do modelo de Baxter, acredita-se que dois outros modelos apresentem uma violação da hipótese de universalidade. São o modelo de Ashkin-Teller[30,31] e o modelo de Ising na rede quadrada com interações ferromagnéticas entre primeiros vizinhos e antiferromagnéticas entre segundos vizinhos[32-34]. As evidências de quebra de universalidade nesses dois modelos são bastante fortes. Entretanto, eles não foram resolvidos exatamente.

CAPÍTULO 2

ÁCIDO QUADRÁTICO: FATOS EXPERIMENTAIS

2A. RESULTADOS EXPERIMENTAIS RELACIONADOS COM A TRANSIÇÃO DE FASES OBSERVADA NO AQ

Procuraremos enfeixar aqui as observações experimentais ligadas à transição de fases que ocorre no AQ. Alertamos para o fato de que as conclusões decorrentes das experiências não formam um quadro totalmente coerente, havendo várias controvérsias ainda por serem elucidadas. Entretanto, seria pretencioso de nossa parte empreender uma revisão crítica das conclusões experimentais existentes pois, considerando a grande diversidade das técnicas empregadas, tal tarefa só poderia ser levada a cabo por um pesquisador de grande vivência experimental. Assim, nos limitaremos à citação das conclusões apresentadas nos artigos de natureza experimental, ressaltando eventuais contradições entre elas e enfatizando aquelas que nos parecem mais relevantes para uma melhor compreensão dos mecanismos microscópicos que dão origem à transição de fases observada.

O ácido quadrático (3,4-dihidroxi-3-ciclobuteno-1,2-dione-$H_2C_4O_4$) é um ácido orgânico forte sintetizado pela primeira vez em 1959[35]. Cristais de AQ podem ser crescidos a partir de uma solução aquosa e apresentam hábito bipiramidal, são transparentes e de coloração branca ou amarelada[36]. À temperatura ambiente, a estrutura cristalina é monoclínica ($P2_1/m$). O cristal é constituído de camadas formadas por conjuntos C_4O_4 ligados entre si por pontes de hidrogênio e dispostas perpendicularmente ao eixo cristalográfico. Cada grupo C_4O_4 se localiza no espaço intersticial de quatro grupos situados na camada adjacente. A figura 3 mostra um esquema dessa estrutura, obtido a partir de experiências de difração de raios-X[37,38] e de nêutrons[38].

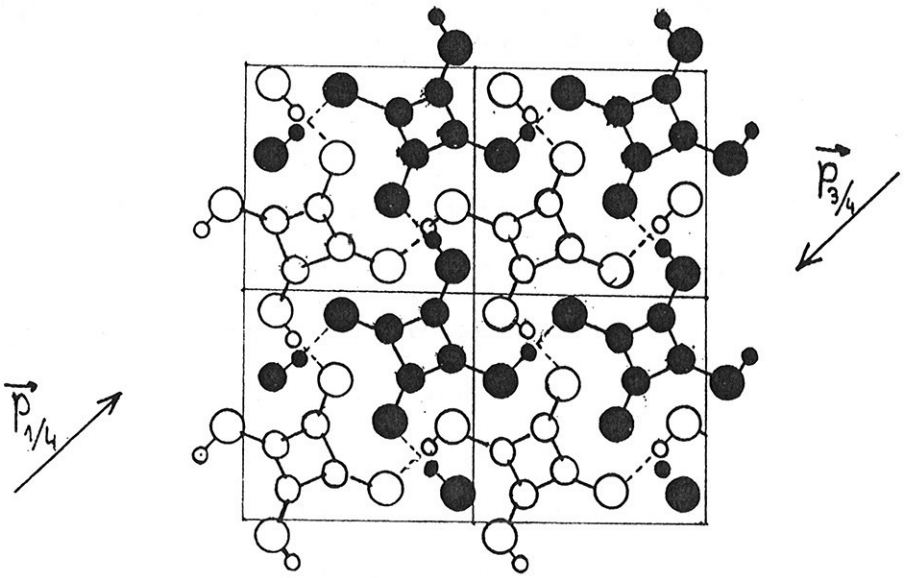


FIG. 3 - Quatro células unitárias do AQ, situadas no plano {a,c}. Círculos vazios correspondem a moléculas situadas no plano y=1/4 e círculos cheios àquelas localizadas em y=3/4. As setas indicam a polarização das duas camadas. (○ = O , ○ = C , o = H).

Os prótons se localizam de tal maneira que temos dois prótons próximos a cada grupo C_4O_4 , situados em ligações adjacentes.

Este ordenamento anisotrópico dos prótons faz com que surja uma polarização elétrica resultante dentro de cada camada. Entretanto, camadas vizinhas apresentam polarizações em sentidos opostos, de maneira que o cristal como um todo não revela uma polarização resultante. Em resumo, o cristal de AQ à temperatura ambiente é constituído por camadas com ligações de hidrogênio ordenadas ferroeletricamente, com um ordenamento antiferroelétrico entre elas. O interesse teórico pelas propriedades deste material é aguçado porque não existe contato protônico entre camadas, caracterizando-o assim como um protótipo de um sistema bidimensional. A estrutura lamelar do AQ se reflete nas propriedades mecânicas dos cristais, que apresentam clivagem extremamente fácil ao longo dos planos (010).

À temperatura ambiente, podem ser observados domínios nos cristais de AQ com o auxílio de um microscópio de luz polarizada. Os eixos cristalográficos a e c estão permutados em domínios adjacentes. Ao aumentar-se a temperatura, esta estrutura de domínios desaparece[39]. Este fato levou Semmingsen e Feder a suspeitarem da possibilidade de ocorrência de uma transição de fases no AQ, constatada inicialmente a partir de uma experiência de birrefringência[39]. A anisotropia da estrutura cristalina indicada acima leva a índices de refração distintos para ondas luminosas propagadas ao longo da direção b, com diferentes planos de polarização. A diferença Δn entre esses índices de refração tende a diminuir com o aumento da temperatura do cristal até desaparecer totalmente para temperaturas acima de aproximadamente 98°C. Conclui-se que acima desta temperatura os prótons devem em média localizar-se em posições eqüidistantes dos átomos de oxigênio. Em outras palavras, o AQ passa por uma transição de fases estrutural a 98°C e apresenta

simetria tetragonal de corpo centrado (I_4/m) acima desta temperatura[39]. A grande importância do papel desempenhado pelas ligações de hidrogênio nesta transição pode ser constatada a partir de experiência semelhante realizada com cristais deuterados de ácido quadrático ($D_2C_4O_4$ - que passaremos a designar por AQD). No AQD se observa um deslocamento da temperatura crítica em relação à do material hidrogenado ($T_{c,AQD} = 243^oC$)[39]. A birrefringência Δn pode ser associada ao quadrado do parâmetro de ordem, que é a polarização elétrica nas camadas[39]. Apresentamos, na figura 4, os resultados de Semmingsen e Feder[39] para Δn. Os dados, consistentes com a interpretação de que a transição é de segunda ordem, são bem descritos por uma expressão do tipo

$$\Delta n^{1/2} \propto p \sim \left[\frac{T_c - T}{T_c}\right]^{\beta} \qquad (2.1)$$

com expoentes críticos $\beta_H = 0,17 \pm 0,001$ e $\beta_D = 0,19 \pm 0,02$ para o AQ e o AQD respectivamente. A dependência acima é válida até uma região com $T/T_c \sim 0,9$, o que tornaria a região crítica do AQ consideravelmente mais larga que a de outros materiais ferro- e antiferroelétricos.

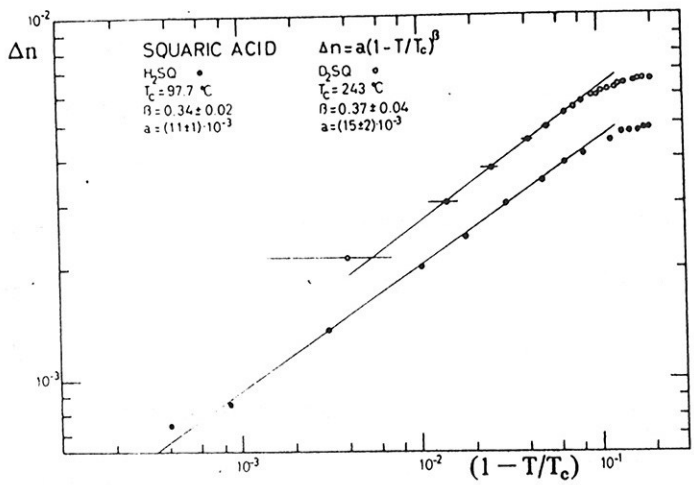


FIG. 4 - Birrefringência parcial como função da temperatura reduzida para o AQ e o AQD[39].

Após a constatação da transição de fases no AQ, foram refinadas as determinações de estrutura cristalina abaixo[40] e acima[41] de T_c. Os novos resultados de difração de nêutrons confirmaram os anteriores. A 25°C a estrutura cristalina corresponde ao grupo espacial $P2_1/m$, com cela unitária monoclínica de dimensões $a = 6,143(2)\mathring{A}$, $b = 5,286(2)\mathring{A}$ e $c = 6,148(2)\mathring{A}$. O ângulo β é igual a $89,96(2)^{\circ}$. A distância entre os átomos de hidrogênio e oxigênio, quando próximos, é de $1,034\mathring{A}$ e entre os dois átomos de oxigênio de uma ligação foi medida uma distância de $2,554\mathring{A}$. O ângulo O-H---O é de $177,5^{\circ}$. Já na fase de altas temperaturas (121°C), o grupo espacial que descreve a estrutura cristalina é I_4/m com celas tetragonais de corpo centrado de dimensões $a = c = 6,137(2)\mathring{A}$ e $b = 5,337(2)\mathring{A}$. A escolha não convencional do eixo b como eixo único foi feita tendo em vista facilitar a comparação entre as estruturas de altas e baixas temperaturas. Note-se, porém, que a molécula localizada no centro da cela tetragonal é idêntica, do ponto de vista estrutural, àquelas localizadas nos seus vértices (isto porque na fase de altas temperaturas as camadas de ligações de hidrogênio se encontram desordenadas). Assim, a fase de altas temperaturas admite uma cela primitiva cujo tamanho é aproximadamente a metade do da cela primitiva monoclínica da fase de baixas temperaturas[39,42].

Uma conclusão importante dos estudos mais recentes de difração de nêutrons é a de que na fase de altas temperaturas os resultados são melhor descritos pela hipótese de que os prótons se movem num duplo poço de potencial (sem ordem de longo alcance). Portanto, a transição de fases não altera qualitativamente o potencial que governa os movimentos protônicos[41]. As distâncias entre os átomos de oxigênio ligados por pontes

de hidrogênio são de 2,548(2)Å e entre átomos de hidrogênio e de oxigênio próximos há uma distância de 1,014(4)Å. O ângulo O-H---O é de 176,2(6)°. É importante notar que as dimensões estruturais do AQ são comparáveis nas fases de baixas e altas temperaturas, não ocorrendo mudanças drásticas de estrutura quando se passa através de T_c.

A transição de fases antiferroelétrica do AQ foi investigada através de uma grande variedade de técnicas experimentais. Existem na literatura resultados de birrefringência[39,43], difração de nêutrons[44,45], espalhamento Raman[46-51], constante dielétrica a pressão atmosférica[52,53] e sob pressão hidrostática[54-55], ressonância magnética nuclear[56-61], absorção na região do infravermelho[47,48], dilatometria[54,62], velocidade de ultrasom[42], microscopia ótica com luz polarizada sob pressão uniaxial[63] e com variação da temperatura[64], calor específico[65] e espalhamento Brillouin[66]. Antes de descrever e comentar alguns desses resultados, vamos ressaltar uma controvérsia que teve início com a repetição da experiência de birrefringência por Kuhn, Maier e Petersson[43]. Constatou-se então uma descontinuidade da birrefringência parcial Δn na temperatura crítica (Fig. 5), o que caracterizaria a transição de fases como sendo de primeira ordem. É sabido que a distinção experimental entre uma transição de fases contínua e outra com uma pequena descontinuidade pode ser muito difícil, de maneira que a controvérsia sobre a ordem da transição persiste. Nas publicações mais recentes a hipótese de que exista uma pequena descontinuidade na transição tem prevalecido.

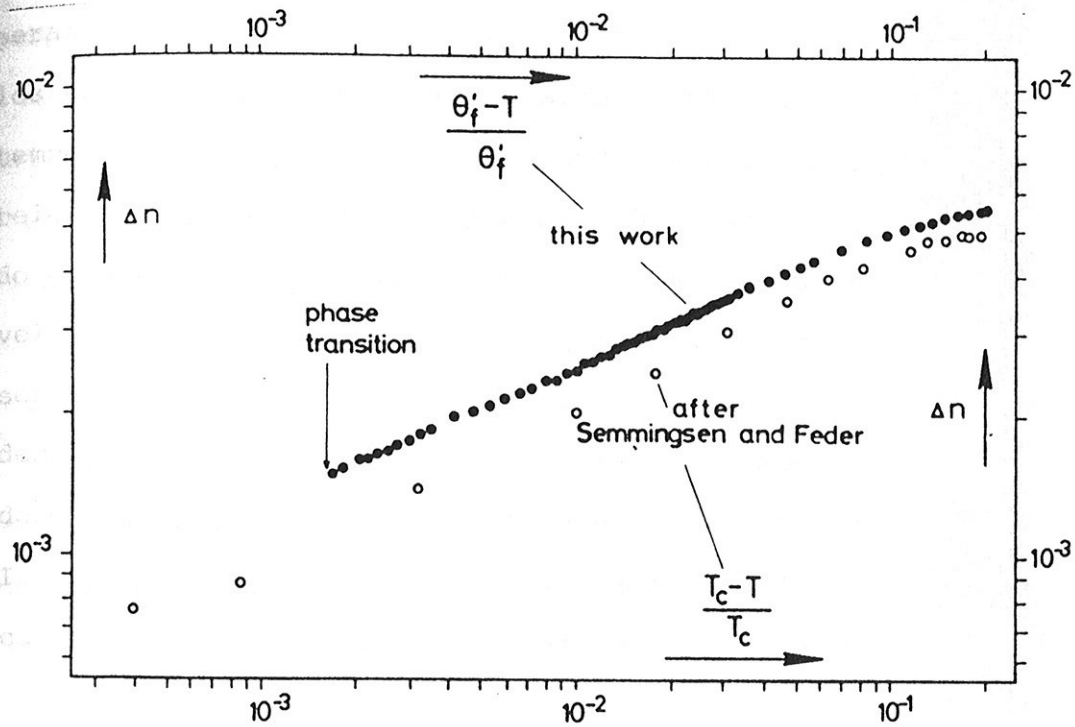


FIG. 5 - Resultados de Kuhn, Maier e Petersson[43] para a birrefringência parcial do AQ, evidenciando uma descontinuidade no parâmetro de ordem. Os resultados de Semmingsen e Feder[39] também estão indicados.

Os resultados de difração de nêutrons na região crítica, sensíveis à movimentação dos prótons, são particularmente importantes para uma compreensão dos mecanismos microscópicos que determinam a transição. A transformação pela qual passam as ligações de hidrogênio, de uma configuração ordenada a baixas temperaturas para uma situação desordenada acima de T_c, é de grande relevância na explicação da transição de fases. Isto é evidenciado pelo deslocamento da temperatura crítica quando se substitui o cristal hidrogenado pelo deuterado e pela pequena alteração estrutural sofrida pelo cristal na transição de fases. Samuelson e Semmingsen[44] mediram as intensidades de

algumas reflexões permitidas na fase monoclínica de baixas temperaturas, mas proibidas pela simetria tetragonal exibida pelos cristais acima da transição. Ao estudarem a influência da temperatura sobre as intensidades dos feixes refletidos, estabeleceram a dependência térmica dos parâmetros da rede, concluindo que a(c) apresentam uma expansão térmica regular, provavelmente com um pequeno salto em T_c. Já o parâmetro b apresenta um coeficiente de expansão térmica dez vezes superior aos demais, sem evidência de anomalia na transição. A intensidade das "superreflexões" (em relação à fase de altas temperaturas, I_4/m) é proporcional ao quadrado do parâmetro de ordem e três casos estudados foram bem descritos por uma lei

$$\eta \propto I^{1/2} \sim \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\beta} \qquad (2.2)$$

com $\beta = 0,137 \pm 0,010$ e $T_c = 370 \pm 0,5K$. O valor do expoente β, um pouco abaixo daquele obtido na experiência de birrefringência, foi atribuído ao caráter bidimensional da transição de fases, via argumentos de universalidade. Para o modelo de Ising bidimensional, por exemplo, temos $\beta = 1/8$ e sistemas tridimensionais com interações de curto alcance apresentam $\beta \sim 0,33$. Como as intensidades determinadas predominantemente pela deformação das moléculas revelam a mesma dependência com a temperatura daquelas fortemente influenciadas pela localização dos prótons somos levados à conclusão de que as deformações moleculares abaixo de T_c devem ser proporcionais ao parâmetro de ordem.

Foi observada uma componente de espalhamento difuso acima de T_c, atribuída pelos autores[44] a flutuações no ordenamento protônico, cuja anisotropia mostra que logo acima

de T_c existe uma correlação intracamadas cujo alcance é da ordem de 25 celas unitárias, enquanto apenas 3 a 5 camadas adjacentes encontram-se correlacionadas. Esta conclusão qualitativa reforça o caráter bidimensional do cristal, indicando que as interações dentro das camadas devem ser bem mais fortes do que aquelas entre as camadas. Conclue-se também que as moléculas individuais devem manter essencialmente a sua conformação de baixa temperatura acima de T_c[44,45], de maneira que a simetria I_4/m aplica-se apenas em média ao cristal em altas temperaturas.

A manutenção da conformação de baixas temperaturas das moléculas de AQ acima de T_c é confirmada pela reinterpretação devida a Thackerray et al[67] dos resultados de espectroscopia Raman publicados por Nakashima e Balkanski[46]. O espectro Raman acima de T_c revela modos de oscilação no cristal proibidos pela simetria tetragonal[67]. Novos resultados de espectroscopia Raman e infravermelho foram obtidos por Bougeard e Novak[47], com a confirmação de que a estrutura das moléculas do AQ é praticamente a mesma nas fases de baixas e altas temperaturas. Este quadro não é significativamente alterado pelos trabalhos subseqüentes de espectroscopia ótica. Cabe citar o estudo que Samuelson et al[49] realizaram com relação à intensidade de uma linha Raman, proibida na fase de altas temperaturas, que permitiu nova determinação do expoente crítico β ($\beta = 0,137$). Esses resultados puderam ser reproduzidos por cálculos baseados em um modelo que admite a estrutura monoclínica das moléculas em todas as temperaturas[50,51] e supõe um ordenamento remanente das camadas acima da transição.

Os primeiros resultados para a constante dielétrica são devidos a Søvik e Feder e podem ser encontrados no arti

go de revisão de Feder[52]. Nota-se uma diferença marcante no comportamento dielétrico do AQ ao comparar os resultados obtidos com o campo aplicado numa direção perpendicular ou tangencial às camadas. No primeiro caso, a constante dielétrica é relativamente pequena e mostra uma dependência muito fraca com a temperatura. Já no segundo, existe um máximo arredondado na curva da constante dielétrica na região crítica e os seus valores são bem superiores ao caso anterior (Fig. 6). É marcante

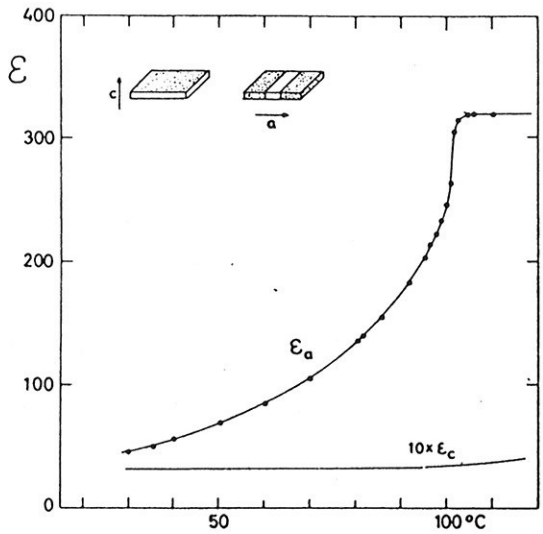


FIG.6 - Resultados de Søvik e Feder[18] para a constante dielétrica de $H_2C_4O_4$ a baixas frequências (f = 1kH$_z$). Note-se a diferença do comportamento observado quando a constante dielétrica é medida nas direções normal (ε_c) e tangencial (ε_a) às camadas.

a discrepância entre esses resultados e a teoria de Landau, frequentemente aplicável a materiais ferro e antiferroelétricos[68,69]. Uma teoria desse tipo prevê um decaimento da constante dielétrica com $1/T+\theta$ acima da transição; no entanto é observado que ε_c se mantém aproximadamente constante acima de T_c. A constante dielétrica como função da temperatura e da frequência (parte real e imaginária) na direção paralela às camadas

foi determinada por Petersson e colaboradores[53]. No que concerne à parte estática, seus resultados concordam rezoavelmente com os de Søvik e Feder. As novas medidas da constante dielétrica estática apresentam uma pequena queda acima de T_c, contrastando com os valores aproximadamente constantes reportados por Søvik e Feder.

Uma experiência particularmente interessante em materiais ferro- e antiferroelétricos é o estudo de suas propriedades dielétricas sob pressão[68]. Quando a transição de fases é induzida pelos movimentos protônicos nas ligações de hidrogênio, a aplicação de uma pressão hidrostática permite alterar o potencial ao qual os prótons estão sujeitos, pois a deformação do cristal modifica os comprimentos das ligações. Os resultados de Yasuda et al.[54] para o AQ mostram que a temperatura de transição (definida por eles através do máximo de $d\varepsilon_c/dT$) diminui quando é aplicada uma pressão hidrostática ao cristal. Esses pesquisadores notaram uma dependência aproximadamente linear da temperatura crítica com a pressão, caracterizada pela inclinação $dT_c/dP \approx -13K/Kbar$. Este valor é bastante alto quando comparado ao de outros materiais ferro- e antiferroelétricos com ligações de hidrogênio (por exemplo, para o KDP temos $dT_c/dP \approx -5,7K/Kbar$[70]). A interpretação usual para esses resultados, que supõe um aumento da probabilidade de tunelamento do próton de um para outro mínimo do potencial, provocado pelo encurtamento da ligação de hidrogênio[68], foi empregada por Yasuda et al.[54] para o AQ. Entretanto, esta interpretação não é corroborada pelos resultados de Samara e Semmingsen[55], que realizaram determinações de temperaturas críticas sob pressão também para o cristal deuterado, não constatando influência apreciável da deuteração sobre os valores de dT_c/dP.

Se os efeitos do tunelamento fossem determinantes do deslocamento da temperatura crítica sob pressão, seria esperado um valor significativamente menor de $|dT_c/dP|$ para o cristal deuterado, como acontece com o KDP, por exemplo[71]. O fato do comprimento das ligações de hidrogênio ser maior no AQ do que no KDP (2,55Å e 2,48Å respectivamente) leva à suposição de que no ácido quadrático os mínimos do duplo poço de potencial devem estar mais separados que no KDP, diminuindo a importância relativa do tunelamento. Em resumo, os resultados de Samara e Semmingsen podem ser interpretados supondo uma alteração do potencial visto pelos prótons nas ligações de hidrogênio devido ao encurtamento das ligações, sem necessidade de recorrer ao efeito de tunelamento. A influência da deuteração sobre a temperatura crítica poderia ser explicada pelo fato de que no cristal deuterado o comprimento das ligações de hidrogênio é maior em 0,021Å do que o comprimento correspondente no cristal hidrogenado[72].

As medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) constituem ferramenta importante para a investigação de propriedades locais dos sistemas que apresentam uma transição de fases. No caso do AQ, com exceção de algumas medidas pouco conclusivas relatadas por Maier et al.[56], o estudo da transição de fases através da RMN foi realizado por Mehring e colaboradores[57-61]. O deslocamento químico do próton foi determinado por Suwelack et al.[57] e não foi constatada nenhuma diferença entre os resultados de baixas e altas temperaturas. Isto significa que, dentro dos limites da precisão experimental, não há alteração nas funções de onda eletrônicas das ligações de hidrogênio através da transição de fases. Já os resultados de deslocamento químico do núcleo ^{13}C são qualitativamente dife

rentes, sendo fortemente influenciados pela transição de fases[58]. A anisotropia da fase de baixas temperaturas faz com que haja duas ressonâncias distintas do ^{13}C, cuja separação diminui com o aumento da temperatura até desaparecer acima de T_c. A separação dessas linhas pode ser associada ao parâmetro de ordem, permitindo a Becker et al[58] estabelecer a estimativa $\beta = 0,141 \pm 0,010$. Foi também estudada a influência de impurezas sobre a transição[59,61] e os resultados de RMN do ^{13}C para cristais dopados com cromo revelam a existência de aglomerados ordenados acima de T_c. Em cristais deuterados, foi observada uma dependência aproximadamente linear da temperatura crítica com a concentração de deutério. Os novos resultados de RMN do ^{13}C podem ser interpretados dentro do contexto de uma transição de fases de 1ª ordem[61]. Suwelack e Mehring[60] mediram também o tempo de relaxação spin-rede do ^{13}C, relacionado com propriedades dinâmicas da transição.

As medidas de expansão térmica de Yasuda et al[54] indicam anomalias das dilatações na direção a(c) como também nos deslocamentos medidos na direção b. Entretanto, as curvas são contínuas, em desacordo com resultados mais recentes de Ehses[62] que apresentam uma descontinuidade na transição.

A determinação de algumas constantes de rigidez elástica de um cristal de AQ a partir de medidas de velocidade de ultrasom foi realizada por Rehwald e Vonlanthen[42]. O comportamento das constantes elásticas pode ser resumido no fato de que os modos cujas direções de propagação e de polarização estão confinadas às camadas (C'_{11} e C'_{66}, por exemplo, na notação adotada por Rehwald e Vonlanthen), mostram uma forte anomalia em T_c (aparentemente, existe uma descontinuidade). Já sobre os modos que envolvem direções normais às camadas, pouca ou

nenhuma influência da transição de fases é observada. Os autores concluem que seus resultados são consistentes com uma transição de fases clássica de primeira ordem.

Observações com um microscópio de luz polarizada revelam um aumento das dimensões de um domínio quando se aplica pressão uniaxial ao cristal[63], mostrando inclusive uma curva de histerese elástica. Este resultado evidencia o acoplamento entre os movimentos protônicos e os graus de liberdade elásticos da rede.

O calor específico é uma das grandezas experimentais de comparação mais direta com cálculos teóricos realizados a partir de modelos microscópicos. Por outro lado, sua determinação precisa na região crítica constitui sempre um desafio aos pesquisadores experimentais, exigindo grande dose de engenho e técnica apurada, devido principalmente aos tempos relativamente grandes para que se atinja uma situação de equilíbrio. Feder[52] cita resultados devidos a Grønvold para o calor específico do AQ, mas discutiremos os resultados aparentemente mais precisos de Barth et al[65], reproduzidos na figura 7. Estes resultados foram interpretados no contexto de uma transição de fases de primeira ordem, com uma entropia latente de 0,228 J/molK. Abaixo de T_c, a anomalia é bem descrita por um expoente $\alpha'=0,5$. A partir da curva experimental para o calor específico obtém-se um resultado relativamente baixo para a entropia total da transição (S_∞ = 0,930 J/molK).

Finalmente, os resultados de espalhamento Brillouin[66] permitem uma determinação mais precisa das constantes de rigidez elástica na região hipersônica. Usando a convenção para os eixos cristalográficos adotada por Rehwald e Vonlanthen[42],

Krüger et al[66] determinaram as constantes de rigidez elástica C'_{11} , C'_{22} e C'_{66} , que fazem parte do conjunto das constantes mais afetadas pela transição de fases. Existe razoável concordância dos novos resultados com aqueles obtidos no trabalho anterior e as conclusões se referem predominantemente ao comportamento dinâmico do parâmetro de ordem.

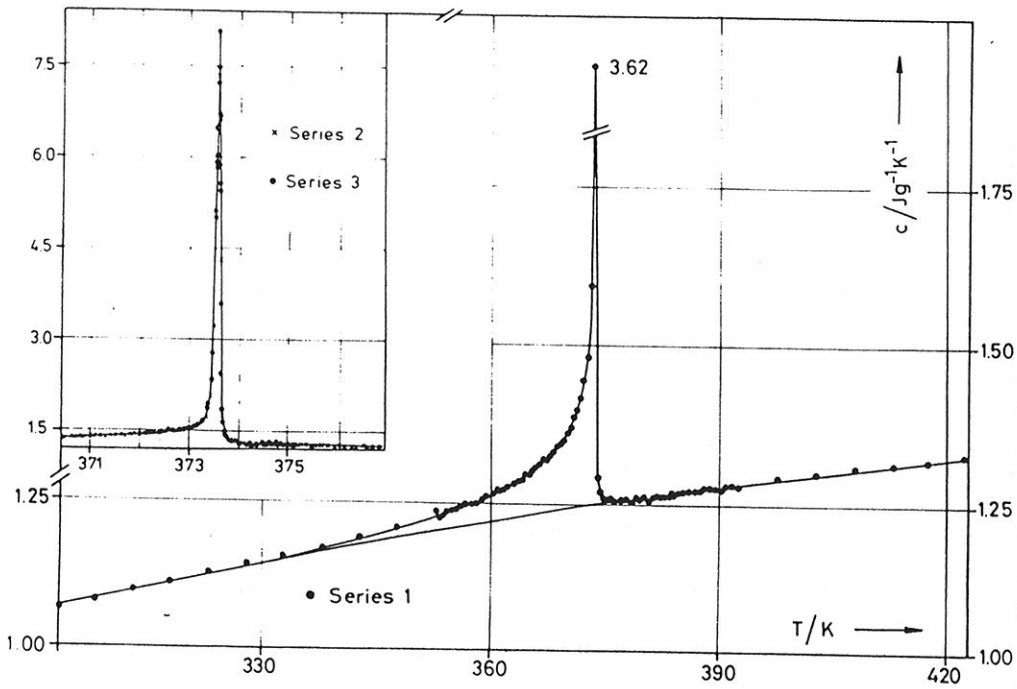


FIG. 7 - Resultados para o calor específico do AQ, obtidos por Barth et al[65].

2B. COMENTÁRIOS FINAIS E ELEMENTOS PARA PROPOSTAS DE MODELOS MICROSCÓPICOS PARA A TRANSIÇÃO DE FASE

A comparação dos resultados experimentais resumidos acima revela uma série de incertezas relacionadas com a tran-

sição de fases do ácido quadrático, entre as quais ressaltamos a dúvida com respeito à ordem da transição. A possibilidade de uma transição de primeira ordem é reforçada por algumas medidas cuja interpretação parece não deixar dúvidas, particularmente pelos resultados de birrefringência de Kuhn et al[43] apresentados na figura 3. Entretanto, admitida a hipótese de uma transição descontínua, devem ser respondidas algumas questões: (i) Qual a explicação para que duas medidas de birrefringência de um mesmo material apresentem resultados qualitativamente tão diferentes quanto as de Semmingsen e Feder[39] e de Kuhn et al[43]? (ii) Como justificar o fato de que as curvas da constante dielétrica, tanto a pressão atmosférica como sob pressão hidrostática, são lisas na transição? (iii) Por que nunca foi observada uma histerese térmica no AQ? Às duas primeiras questões poder-se-ia responder que o processo de preparação das amostras é crucial para a observação da descontinuidade[64] e que eventuais defeitos ou inomogeneidades presentes no cristal provocariam um arredondamento das curvas experimentais. Entretanto, no que se refere à constante dielétrica, existem várias medidas, realizadas por diferentes pesquisadores, com resultados qualitativamente concordantes. À terceira questão pode-se retrucar que a amplitude térmica da curva de histerese deve ser muito pequena. Observamos, porém, que as medidas de calor específico[65] foram realizadas com passos de 0,03K na temperatura, o que evidencia a competência técnica dos pesquisadores experimentais. Acreditamos que esta seja uma questão ainda por ser respondida.

A leitura dos trabalhos experimentais mostra que os cristais utilizados nas medições são, em geral, crescidos pelos próprios pesquisadores que efetuam as medidas, a partir de

soluções aquosas de AQ encontradas no comércio. A sensibilidade muito grande das técnicas utilizadas na investigação da transição de fases do AQ recomenda grande cuidado na preparação das amostras cristalinas, como fica evidenciado por alguns resultados contraditórios existentes na literatura. Seria recomendável, também, que a estrutura desses cristais individuais fosse investigada, particularmente em relação a defeitos, imperceptíveis na morfologia macroscópica do cristal, mas cujo efeito sobre o resultado de algumas medidas, mesmo aquelas sensíveis ao cristal como um todo, pode ser considerável[73].

Outro aspecto ainda por ser esclarecido é a natureza das interações entre as camadas. Geralmente essas interações são consideradas fracas, o que é corroborado pela estrutura cristalina e pela anisotropia das correlações[44]. Nos trabalhos experimentais, essas interações são qualificadas vagamente como sendo de van der Waals[44], mas já foi proposto que sejam interações dipolares[74]. Por outro lado, alguns resultados de espalhamento Raman indicam que estas interações se dão apenas entre camadas vizinhas, sendo de curto alcance[48]. Para a proposição de um modelo microscópico para a transição de fases, é essencial que a dúvida quanto ao alcance dessas interações seja esclarecida. Revisões comentadas dos experimentos podem ser encontradas no artigo de Feder[52] e no trabalho mais recente de Petersson[75].

A nossa omissão na descrição dos resultados experimentais de caráter eminentemente dinâmico existentes na literatura foi proposital, motivada pelo fato de que a abordagem teórica que efetuamos é estática. Ela não constitui, portanto, julgamento de valor quanto à importância intrínseca dos resultados relacionados com a dinâmica da transição de fases.

Alguns fatos são indicados sem contradição pelos resultados experimentais. Entre eles, salientamos a constatação de que o ordenamento das ligações de hidrogênio desempenha um papel central na transição de fases. Existem alguns trabalhos na literatura que procuram explicar a transição de fases do ácido quadrático a partir de um modelo microscópico, entre os quais se inclui o nosso. Comentaremos esses trabalhos ao final do próximo capítulo. Já Petersson e colaboradores[75-77] procuram analisar a transição de fases do AQ no contexto da teoria de Landau, que se aplica bem a muitos materiais ferro e antiferroelétricos até temperaturas muito próximas de T_c, como vimos no capítulo 1. Entretanto essa abordagem, mesmo reproduzindo bem alguns fatos experimentais, tem a desvantagem de ser macroscópica, nada esclarecendo sobre a natureza microscópica dos mecanismos da transição. Além disso, a teoria de Landau não fornece um quadro completamente aderente aos fatos experimentais, particularmente no que se refere à constante dielétrica. Em seu trabalho de revisão[75], Petersson sintetiza seu ponto de vista na afirmação de que o comportamento crítico do AQ pode ser caracterizado como clássico, mas que algumas propriedades não críticas, não explicadas pela teoria de Landau, seriam explicadas pelos detalhes microscópicos da estrutura, tais como as limitações impostas às configurações protônicas das moléculas. Parece-nos existir aquí uma situação antípoda àquela usual em fenômenos críticos, onde se espera que o mecanismo microscópico envolvido na transição se manifeste justamente numa vizinhança próxima do ponto crítico, sendo o comportamento clássico verificado em regiões mais afastadas.

O quadro experimental delineado nesse capítulo e as discussões apresentadas no capítulo 1 evidenciam que a pro-

posição de modelos de vértices para o AQ é bastante oportuna. É claro que não se pode pretender obter toda a riqueza do comportamento crítico do AQ a partir de um modelo simples. Modelos mais realistas, por outro lado, certamente não permitiriam que se obtivessem as suas propriedades termodinâmicas numa aproximação razoável. É necessário, portanto, selecionar entre os fatos experimentais aqueles mais importantes no mecanismo da transição e procurar propor um modelo que os reproduza.

Do ponto de vista teórico, a alternativa de que a transição no AQ seja de segunda ordem certamente é mais atraente, por possibilitar, em princípio, a determinação experimental de expoentes críticos. Entretanto, mesmo que venha a predominar a hipótese de uma transição descontínua, o caráter bidimensional do cristal aumenta a possibilidade de descrever a transição com modelos que permitam cálculos mais precisos que os de campo médio, ao mesmo tempo em que torna difícil o estudo da transição com técnicas fenomenológicas mais sofisticadas[7].

CAPÍTULO 3

MODELOS DE VÉRTICES PARA A TRANSIÇÃO ANTIFERROELÉTRICA DO AQ

3A. PROPOSIÇÃO DE MODELOS DE VÉRTICES PARA O AQ

A maior parte dos resultados que apresentaremos neste capítulo já foi publicada de forma bastante detalhada[78]. Assim, freqüentemente tomaremos a liberdade de omitir algumas passagens.

Vimos que a imposição das regras do gelo nos modelos de vértices na rede quadrada reduz as configurações permitidas às seis primeiras da figura 1. No AQ, porém, existe uma restrição adicional. As configurações $\xi=5$ e $\xi=6$ da figura 1 não podem ser conciliadas com as regras de valência química. Isto diminui o número de configurações fundamentais para apenas 4, indicadas na figura 8, e que correspondem às quatro primeiras configurações da figura 1.

Um modelo básico para a transição do AQ seria, portanto, um modelo de quatro vértices para as camadas, com a inclusão de uma interação de longo alcance entre as camadas para

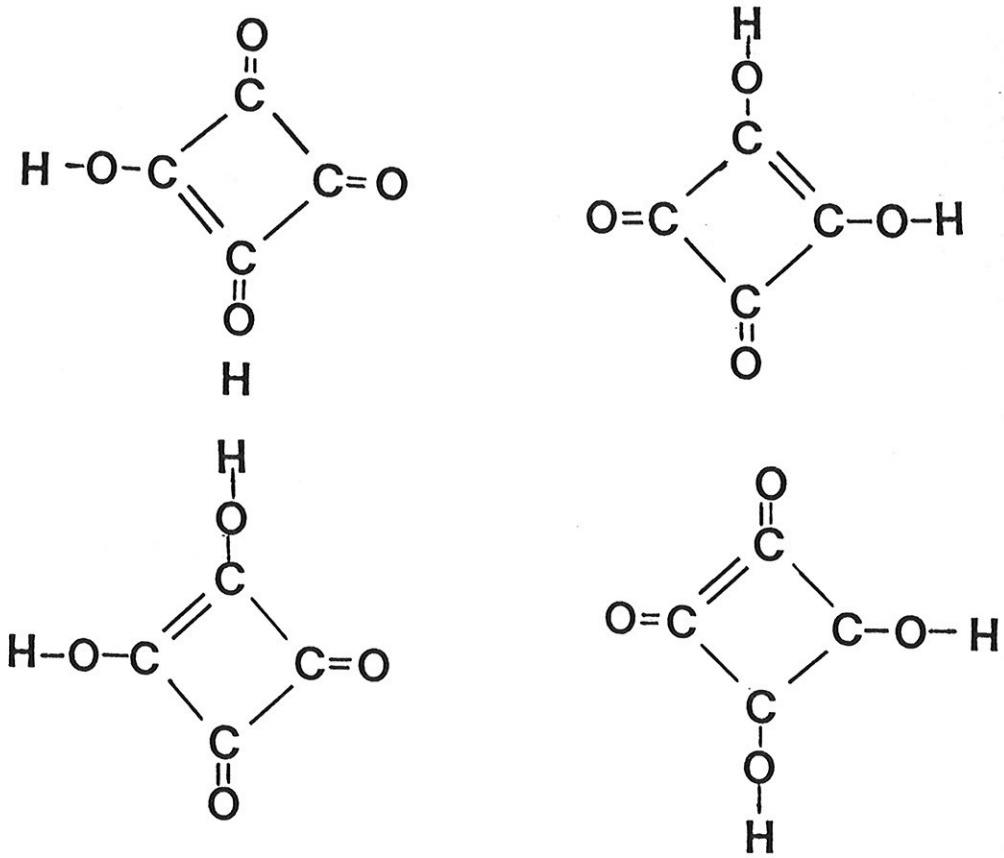


FIG. 8 - As configurações básicas da molécula de AQ.

assegurar o ordenamento antiferroelétrico observado no cristal. Na notação do cap. 1, atribuímos as seguintes energias às quatro configurações:

$$E(1) = E(2) = 0$$
$$E(3) = E(4) = E > 0 \quad . \tag{3.1}$$

Ao admitirmos dois níveis de energia estamos claramente violando a simetria C_4 exibida pelo cristal a altas temperaturas. Entretanto, vimos que as moléculas, individualmente, aparentemente mantêm-se deformadas acima da transição. Além disso, Abraham e Heilmann[79] evidenciam que um modelo de vértices na rede quadrada com as quatro configurações em seu estado fundamental não apresenta transição de fases.

O modelo de quatro vértices é um caso particular do modelo de seis vértices resolvido por Lieb. De fato, sua resolução é trivial e será apresentada no próximo item deste capítulo. No entanto, ele se revela um modelo rígido demais, estando ordenado em todas as temperaturas, com energia livre identicamente nula. Isto torna imperativo levar em consideração configurações iônicas da molécula de ácido quadrático. Se incluirmos as 8 configurações uma vez ionizadas, teremos um modelo de 12 vértices, cujos níveis de energia podem ser dados por

$$E(1) = E(2) = 0 \quad ,$$

$$E(3) = E(4) = E > 0 \quad , \tag{3.2}$$

$$E(9) = E(10) = E(11) = E(12) = E(13) = E(14) = E(15) = E(16) = E' > E \, .$$

Este modelo, em geral, não foi resolvido exatamente. Entretanto, pode ser estudado na aproximação de Bethe (item 3C), a existência de transição de fases é assegurada rigorosamente (cap. 4) e seu comportamento crítico foi estudado através de cálculos de grupo de renormalização (cap. 5).

Poder-se-iam incluir também as quatro configurações restantes no modelo, em níveis de energia superiores aos demais. Teríamos, então, um modelo de 16 vértices para a transição do ácido quadrático.

3B. RESULTADOS EXATOS PARA OS MODELOS DE VÉRTICES PROPOSTOS

A resolução do modelo de 4 vértices (3.1) não apresenta dificuldades. Consideremos uma rede com M linhas e N

colunas e vamos calcular a matriz de transferência do modelo (1.11). Observando as quatro configurações, fica claro que $T(\phi,\phi') \neq 0$ apenas para $\phi=\phi'$, ou seja, a matriz de transferência é diagonal. Para as configurações $\phi=\phi'$ com n setas para cima, teremos

$$T(\phi,\phi) = \exp\left[-\frac{En}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{E(N-n)}{kT}\right] \quad . \tag{3.3}$$

O número de configurações com n setas para cima é dado por

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} \quad . \tag{3.4}$$

A função partição (1.12) pode ser escrita como

$$\rightarrow \quad Z = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} \left\{\exp\left[-\frac{En}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{E(N-n)}{kT}\right]\right\}^M \quad . \tag{3.5}$$

vemos que

$$Z \leq \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} \left\{1 + \exp\left[-\frac{NE}{kT}\right]\right\}^M = 2^{N+1} \left\{1 + \exp\left[-\frac{NE}{kT}\right]\right\}^M \tag{3.6}$$

o que nos leva à conclusão que a energia livre por vértice é dada por

$$-\frac{f(T)}{kT} = \lim_{\substack{N\to\infty \\ M\to\infty \\ N/M \text{ cte}}} \frac{1}{NM} \ln Z = 0 \quad . \tag{3.7}$$

Outro modelo que pode ser resolvido exatamente é um

modelo de 16 vértices que, além das 12 configurações (3.2) inclua as outras quatro num único nível de energia:

$$E(5) = E(6) = E(7) = E(8) = E'' > E' \quad . \tag{3.8}$$

O modelo de 16 vértices pode ser convertido em um modelo de Ising cujos spins estão localizados nas ligações da rede original, assumindo valores $^{+}1$ ou $^{-}1$ conforme a orientação das setas nas ligações. Em geral, este modelo de Ising apresenta interações de primeiros e segundos vizinhos, além de interações de quatro spins. Seguindo Suzuki e Fisher[80], podemos transformar o modelo de 16 vértices ((3.2)-(3.8)), no caso em que E=0 , num sistema de cadeias unidimensionais de Ising interagindo entre sí através de termos de quatro spins. O hamiltoniano deste modelo para um sistema original de N×N vértices pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = NJ_o + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left\{ J\left[\sigma_{i-\frac{1}{2},j}\ \sigma_{i+\frac{1}{2},j} + \sigma_{i,j-\frac{1}{2}}\ \sigma_{i,j+\frac{1}{2}}\right] + \right.$$

$$\left. + J'\ \sigma_{i-\frac{1}{2},j}\ \sigma_{i+\frac{1}{2},j}\ \sigma_{i,j-\frac{1}{2}}\ \sigma_{i,j+\frac{1}{2}} \right\} \quad , \tag{3.9}$$

onde J_o , J e J' são funções de E' e de E" . Os vértices da rede original estão localizados nos pontos (i,j). Supondo condições de contorno abertas, fazemos a transformação

$$\sigma_{\frac{1}{2},j} = \tau'_{1,j} \quad ; \quad \sigma_{i-\frac{1}{2},j}\ \sigma_{i+\frac{1}{2},j} = \tau'_{i+1,j}$$

$$\sigma_{i,\frac{1}{2}} = \tau''_{i,1} \quad ; \quad \sigma_{i,j-\frac{1}{2}}\ \sigma_{i,j+\frac{1}{2}} = \tau''_{i,j+1} \tag{3.10}$$

e o hamiltoniano (3.9) pode ser desacoplado em dois paramagnetos de Ising com interações de pares entre si. A energia livre por vértice pode então ser obtida facilmente, resultando

$$f(T) = -\frac{E'}{2} - \frac{E''}{4} - kT\,\ell n\left[2\exp\left(\frac{E'}{2kT} - \frac{E''}{4kT}\right) + \right.$$

$$\left. - 2\exp\left(-\frac{E'}{2kT} + \frac{E''}{4kT}\right)\cosh\left(\frac{E''}{2kT}\right)\right] \quad . \qquad (3.11)$$

Em conformidade com a conjectura de Abraham e Heilmann[79], este modelo não apresenta transição de fases.

A técnica dos grafos fracos[81,82] permite converter o modelo de 12 vértices em um certo modelo de 8 vértices. A eqüivalência entre os modelos pode ser escrita em termos das funções partição

$$Z_{12}\left[z,z'\right] = 2^{-2NM}\, Z_8\left[z(1),z(2),z(3),z(4),z(5),z(6),z(7),z(8)\right] \quad , \qquad (3.12)$$

onde

$$z = e^{-\frac{E}{kT}} \quad \text{e} \quad z' = e^{-\frac{E'}{kT}} \qquad (3.13)$$

são as atividades do modelo de 12 vértices (3.2). As atividades $z(i)$ do modelo de 8 vértices são dadas por

$$\begin{aligned} z(1) &= 2(1+z+4z') \quad , \\ z(2) &= 2(1+z-4z') \quad , \\ z(3) &= z(4) = 2(1+z) \quad , \\ z(5) &= z(6) = z(7) = z(8) = 2(1-z) \quad . \end{aligned} \qquad (3.14)$$

Note-se, porém, que temos $z(1) \neq z(2)$ em geral, de maneira que o modelo de 8 vértices em questão não é invariante sob inversão de setas. Outro detalhe é que os $z(i)$ dados por (3.14) podem assumir valores negativos.

Apesar da eqüivalência (3.12) não levar à resolução exata do modelo de 12 vértices, ela permite o cálculo exato da entropia de altas temperaturas

$$S(T\to\infty) = k \ln Z_{12}(T\to\infty) \quad . \tag{3.15}$$

Temos

$$\begin{aligned} &\lim_{T\to\infty} z(1) = 12 \quad , \quad \lim_{T\to\infty} z(2) = -4 \quad , \\ &\lim_{T\to\infty} z(3) = \lim_{T\to\infty} z(4) = 4 \quad , \\ &\lim_{T\to\infty} z(5) = \ldots = \lim_{T\to\infty} z(8) = 0 \quad . \end{aligned} \tag{3.16}$$

Logo, no limite de altas temperaturas, recaímos num modelo de 4 vértices sem invariância de inversão de setas. A entropia (3.15) será extensiva no limite termodinâmico, resultando[78]

$$s(T\to\infty) = \lim_{\substack{N\to\infty \\ M\to\infty \\ N/M \text{ cte}}} \frac{S(T\to\infty)}{NM} = k \ln 3 \quad . \tag{3.17}$$

A eqüivalência (3.12) permite também calcular exatamente a função partição de um modelo de 12 vértices no caso em que o estado fundamental é quatro vezes degenerado, isto é, com $E=0$ em (3.2). Neste limite, as expressões (3.14) assumem a forma:

$$
\begin{aligned}
z(1) &= 4(1+2z') \quad , \\
z(2) &= 4(1-2z') \quad , \\
z(3) &= z(4) = 4 \quad , \\
z(5) &= z(6) = z(7) = z(8) = 0 \quad .
\end{aligned}
\tag{3.18}
$$

Mais uma vez o problema foi reduzido a um modelo de 4 vértices e a função partição do modelo de 12 vértices neste caso particular é

$$
Z_{12}(z=1,z') = 2^{-2NM} \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} 4^{NM} \cdot
$$

$$
\cdot \left[(1+2z')^{n} + (1-2z')^{N-n}\right]^{M} \quad . \tag{3.19}
$$

O limite termodinâmico pode ser efetuado sem dificuldade levando à seguinte expressão para a energia livre por vértice

$$
f(T) = \lim_{\substack{N\to\infty \\ M\to\infty \\ N/M \text{ cte}}} - \frac{kT}{NM} \ln Z_{12}(z=1,z') = - kT \ln (1+2z') \quad . \tag{3.20}
$$

Novamente obtemos uma energia livre analítica, como seria de se esperar em função da conjectura de Abraham e Heilmann[79]. Obviamente, a entropia de altas temperaturas do modelo de 12 vértices pode ser obtida imediatamente:

$$
s(T\to\infty) = \lim_{T\to\infty} \frac{f(T) - u}{T} = k \ln 3 \quad , \tag{3.21}
$$

pois u deve ser uma função limitada.

3C. RESOLUÇÃO APROXIMADA DO MODELO DE 12 VÉRTICES

Podemos resolver o modelo de 12 vértices (3.2) de uma maneira aproximada, semelhante àquela utilizada por Slater[9] para estudar o modelo de 6 vértices para o KDP. Chamaremos esta resolução de aproximação de Bethe pois, exatamente como na solução aproximada do modelo de Ising proposta por Bethe[83], serão tratadas exatamente as interações entre primeiros vizinhos. No que concerne às propriedades críticas, esta aproximação corresponde a uma teoria clássica, levando aos expoentes críticos previstos pela teoria de Landau.

Nosso cálculo segue de perto o tratamento dado por Uehling[84] ao modelo de Takagi para o KDP. O cálculo pode ser dividido em três fases: (i) Calculamos, para um valor fixo da energia interna do sistema, o número de configurações em que podemos encontrar o modelo. Isto é feito de forma aproximada multiplicando o número irrestrito de configurações por um fator de correção obtido pela imposição de compatibilidade entre configurações de vértices vizinhos (por exemplo, um vértice com $\xi=1$ não pode ser vizinho de um vértice com $\xi=2$). (ii) Uma vez calculada a entropia de uma camada, obtemos uma expressão para a energia livre através de

$$F = U - TS \quad . \tag{3.22}$$

(iii) Introduzimos interações antiferroelétricas entre as camadas com um termo de campo molecular. Se designarmos por A e B as duas subredes do cristal, supondo N/2 vértices em cada uma, a energia livre total é

$$\frac{F}{NkT} = \frac{1}{2}\left[\frac{F_A}{N_A kT} + \frac{F_B}{N_B kT}\right] - \frac{\lambda}{2kT}\, p_A\, p_B \quad , \tag{3.23}$$

onde p_A e p_B são as polarizações normalizadas das duas subredes, assumindo valores entre 0 e 1. O parâmetro λ é negativo para que o ordenamento seja antiferroelétrico. A ação de um campo elétrico externo ε pode ser incluída efetuando uma transformação de Legendre

$$G(T,E) = F(T,P) - \frac{N\mu}{2}\,(p_A+p_B)\,\varepsilon \tag{3.24}$$

e minimizando o segundo termo em relação a p_A e p_B.

Apesar de simples, os cálculos indicados acima são bastante extensos, particularmente a minimização descrita no item (iii). Desta minimização[78], resulta que as polarizações de subrede $p_{A,B}$ são dadas por

$$p_{A,B} = \frac{\frac{1}{2}\left(f_{A,B}-f_{A,B}^{-1}\right) + z'\left(f_{A,B}^{1/2}+f_{A,B}^{-1/2}\right)}{z + \frac{1}{2}\left(f_{A,B}+f_{A,B}^{-1}\right)^{-1} + 2\left(f_{A,B}^{1/2}+f_{A,B}^{-1/2}\right)z'} \quad , \tag{3.25}$$

com

$$f_{A,B} = \frac{1+p_{A,B}}{1-p_{A,B}}\,\exp\left[\frac{\lambda p_{A,B} + \mu\varepsilon}{kT}\right] \quad . \tag{3.36}$$

A resolução numérica do sistema de equações não lineares (3.25 -3.26) permite obter o comportamento termodinâmico do modelo. Para o caso em que $\varepsilon=0$, observamos que $p_A=p_B=0$ é sempre uma solução de (3.25) e notamos que $f_{A,B}(p_{A,B}) = f_{A,B}^{-1}(-p_{A,B})$. Assim, se (p_A,p_B) for uma solução de (3.25), $(-p_A,-p_B)$ tam-

bém o será. A linearização de (3.25-3.26) em torno de $p_A=p_B=0$ leva a uma equação para a temperatura crítica do modelo a campo nulo

$$\lambda<0 : \quad p_A=p, p_B=-p \rightarrow z(T_c) + \left(2 + \frac{\lambda}{kT_c}\right) z'(T_c) = 1 - \frac{\lambda}{kT_c} \quad ;$$

$$\lambda>0 : \quad p_A=p, p_B=p \rightarrow z(T_c) + \left(2 - \frac{\lambda}{kT_c}\right) z'(T_c) = 1 + \frac{\lambda}{kT_c} \quad . \tag{3.27}$$

Na referência (78) são mostradas algumas curvas para a polarização alternada $p_a = (p_A-p_B)/2$, para a temperatura crítica e para a entropia do modelo de 12 vértices a campo elétrico nulo, obtidas numericamente. Apresentaremos aqui resultados para a suscetibilidade elétrica do modelo bem como cálculos efetuados na presença de um campo elétrico. Vamos introduzir os seguintes parâmetros adimensionais

$$t = \frac{kT}{E'} \quad , \quad \delta = \frac{\lambda}{E'} \quad ,$$

$$\zeta = \frac{E}{E'} \quad , \quad \theta = \frac{\mu}{E'} \quad . \tag{3.28}$$

Nos cálculos numéricos apresentados abaixo estudamos dois modelos, caracterizados pelos parâmetros

$$1) \quad \zeta = 0 \quad , \quad \delta = -0{,}01 \quad , \quad \theta = 1 \quad ;$$

$$2) \quad \zeta = 0{,}01 \quad , \quad \delta = -0{,}01 \quad , \quad \theta = 1 \quad . \tag{3.29}$$

Das equações (3.27) obtêm-se as temperaturas críticas dos modelos $t_{c_1} = 0{,}25549$ e $t_{c_2} = 0{,}29595$. Na figura 9, mostramos

resultados para a polarização alternada a campo elétrico nulo dos modelos como função da temperatura reduzida t/t_c .

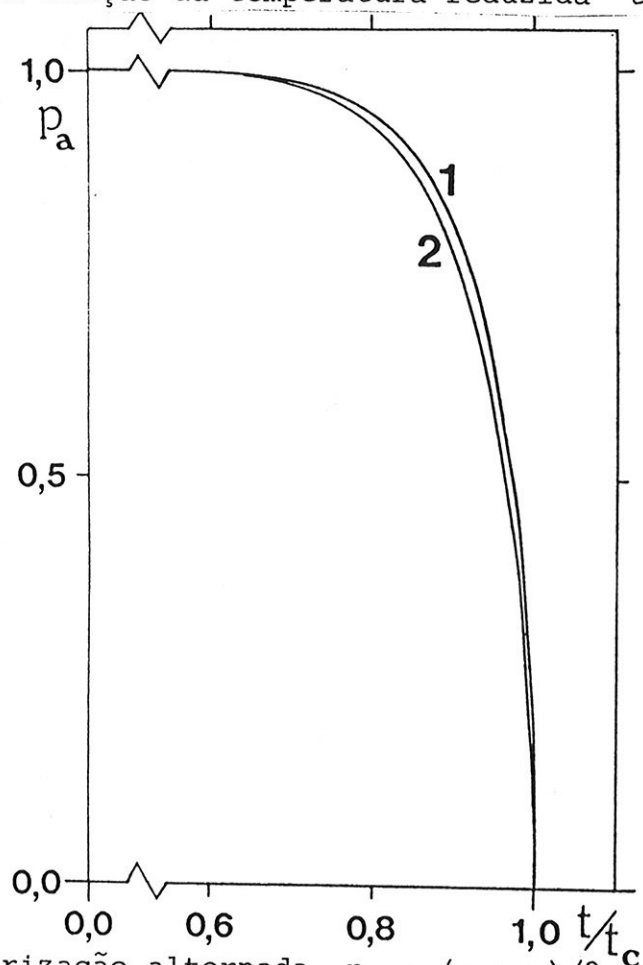


FIG. 9 - A polarização alternada $p_a = (p_A - p_B)/2$ a campo elétrico nulo para os modelos com (1) $\zeta = 0$; $\delta = -0{,}001$; $\theta = 1$ e (2) $\zeta = 0{,}01$; $\delta = -0{,}01$; $\theta = 1$.

A suscetibilidade elétrica pode ser calculada derivando as equações (3.25) em relação ao campo elétrico. Obtemos um sistema de duas equações lineares nas suscetibilidades de subrede $\chi_A \equiv \frac{\partial p_A}{\partial \varepsilon}$ e $\chi_B \equiv \frac{\partial p_B}{\partial \varepsilon}$ cujos coeficientes são funções de t e de ε . Na figura 10 são apresentadas curvas de suscetibilidade total $\chi \equiv \frac{1}{2}(\chi_A + \chi_B)$ a campo elétrico nulo como função de t/t_c . Como esperado, o aspecto das curvas é aquele previsto pela teoria de Landau.

Para estudar o comportamento termodinâmico do mode

lo na presença de um campo elétrico calculamos as polarizações de subrede à temperatura fixa como funções do campo elétrico. Na figura 11 são apresentados resultados para a polarização alternada $p_a \equiv (p_A - p_B)/2$ como função do campo elétrico para duas temperaturas. As curvas correspondentes para a polariza-

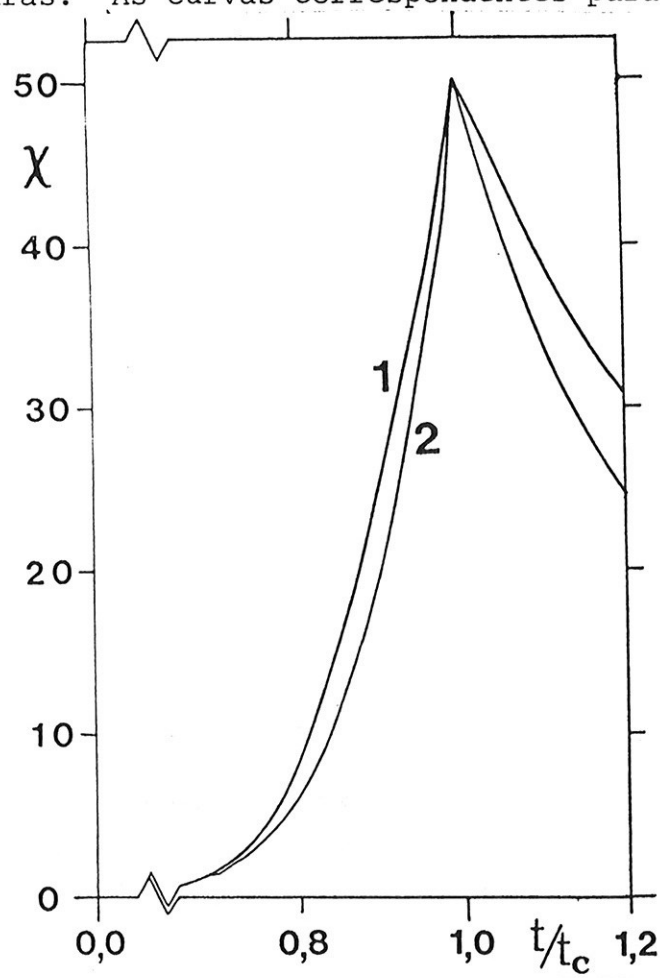


FIG. 10 - Suscetibilidade elétrica $\chi = \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left[\frac{p_A + p_B}{2}\right]$ como função da temperatura para os modelos com (1) $\zeta = 0$; $\delta = -0{,}01$; $\theta = 1$ e (2) $\zeta = 0{,}01$; $\delta = -0{,}01$; $\theta = 1$.

ção $p \equiv (p_A + p_B)/2$ podem ser vistas na figura 12. Nota-se que para este caso os cálculos numéricos evidenciam que a transição de fases é sempre de segunda ordem para temperaturas finitas. Já os resultados correspondentes para o modelo 2 de (3.29), com um estado fundamental de apenas duas configurações, podem ser

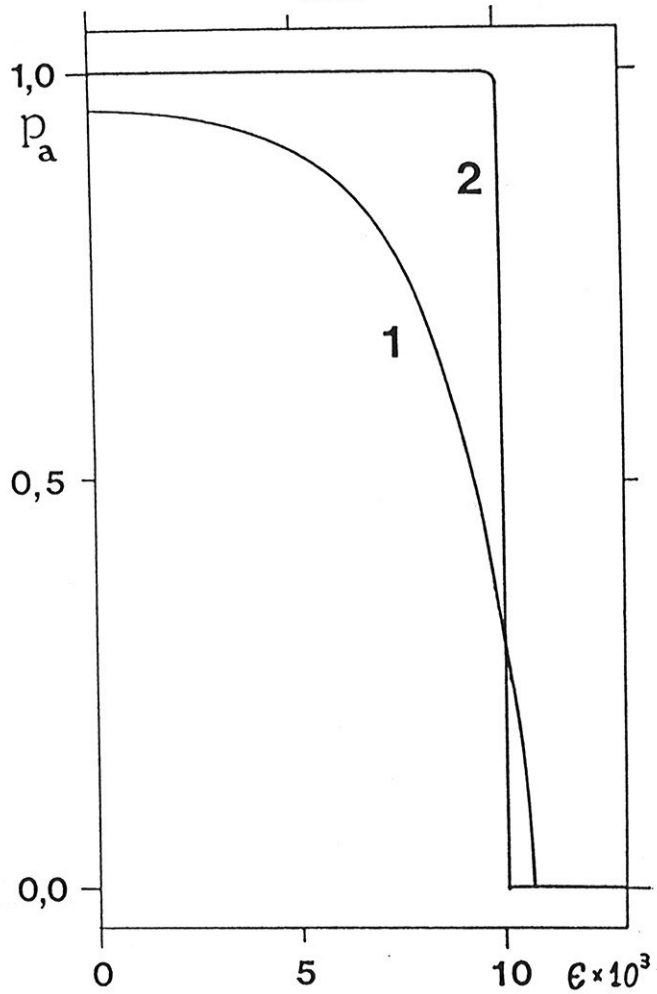


FIG. 11 - Isotermas de $p_a \equiv (p_A - p_B)/2$ como função do campo elétrico para o modelo com $\zeta = 0$; $\delta = -0,01$ e $\theta = 1$. 1) $t = 0,8t_c$; 2) $t = 0,4t_c$.

vistos nas figuras 13 e 14. Nota-se agora que a transição de fases é descontínua a temperaturas baixas, passando a ser de segunda ordem próximo de t_c . Assim, vemos que neste caso o modelo deve exibir um ponto tricrítico localizado aproximadamente em $t_t \cong 0,92t_c$ e $\varepsilon_t \cong 0,0073$. Observamos que o valor de t_t cresce quando aumentamos o parâmetro ζ .

O comportamento do modelo de 12 vértices na presença de um campo elétrico, na aproximação de Bethe, é em muitos aspectos semelhante àquele observado quando se estuda, na aproximação de campo médio, um modelo de Ising metamagnético na pre

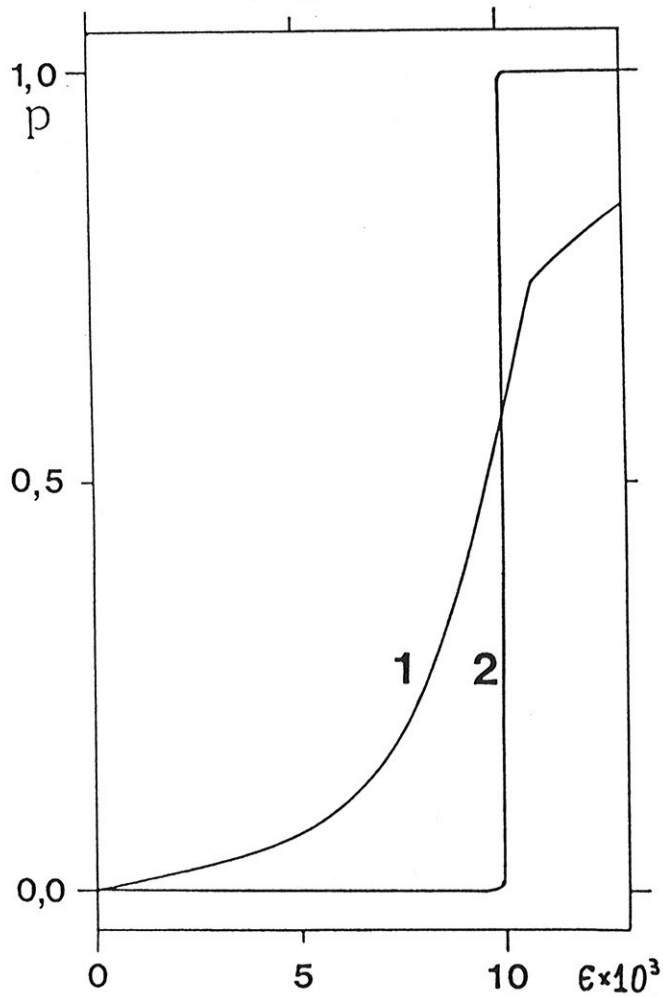


FIG. 12 - Isotermas de $p \equiv (p_A+p_B)/2$ como função do campo elétrico para o modelo com $\zeta = 0,01$; $\delta = -0,01$ e $\theta=1$.

sença de um campo magnético[85]. Entretanto, o sistema de equações não lineares para as polarizações de subrede do modelo de 12 vértices (3.25-3.26) é mais complicado que o sistema correspondente para as magnetizações de subrede do metamagneto de Ising. Assim, não é fácil a obtenção de expressões analíticas para as fronteiras dos diagramas de fases do modelo de 12 vértices. Entretanto, estes diagramas poderiam ser obtidos numericamente a partir das isotermas $p \times \varepsilon$ e $p_a \times \varepsilon$. O estudo sistemático desses diagramas para um conjunto grande de valores dos parâmetros ζ e δ demandaria um considerável esforço computacional. Seria interessante constatar se os diagramas de fases do modelo de 12 vértices também exibem um ponto

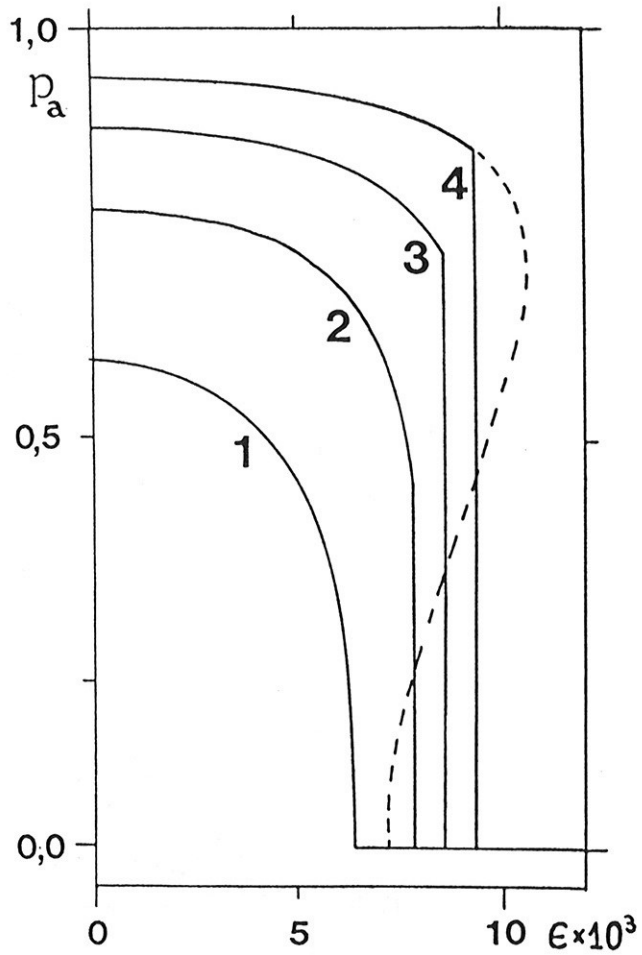


FIG. 13 - Isotermas de $p_a \equiv (p_A - p_B)/2$ como função do campo elétrico para o modelo com $\zeta = 0,01$; $\delta = -0,01$ e $\theta = 1$. 1) $t = 0,95t_c$; 2) $t = 0,90t_c$; 3) $t = 0,85t_c$; 4) $t = 0,80t_c$. Na curva 4, o trecho tracejado corresponde à solução do sistema de equações (3.27), mostrando uma curva característica de van der Waals para transições de primeira ordem. O campo elétrico da transição foi obtido minimizando-se a energia livre de Gibbs do modelo (3.24).

crítico terminal duplo quando os parâmetros do modelo estão compreendidos num certo intervalo, tal como ocorre com a solução de campo molecular do metamagneto de Ising[85].

Em resumo, podemos dizer que o modelo de 12 vértices, resolvido na aproximação de Bethe, exibe uma transição de fases de segunda ordem a campo elétrico nulo. A entropia de al

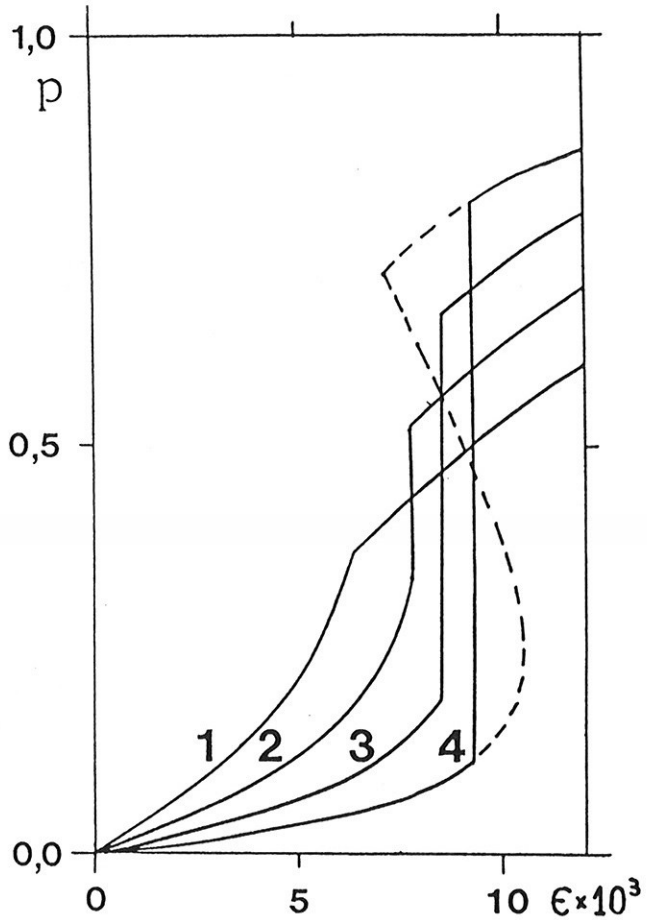


FIG. 14 - Isotermas de $p \equiv (p_A+p_B)/2$ como função do campo elétrico para o modelo com $\zeta = 0,01$; $\delta = -0,01$ e $\theta = 1$. 1) $t = 0,95t_c$; 2) $t = 0,90t_c$; 3) $t = 0,85t_c$; 4) $t=0,80t_c$. O campo elétrico das transições de primeira ordem foi obtido pela minimização da energia livre de Gibbs (3.24).

tas temperaturas calculada nessa aproximação coincide com o valor exato. Na presença de um campo elétrico, a solução apresenta uma transição de primeira ordem a temperaturas suficientemente baixas quando o parâmetro ζ for diferente de zero, ou seja, quando o estado fundamental do modelo planar for composto de apenas duas configurações.

3D. DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM OUTROS MODELOS PROPOSTOS NA LITERATURA

As propostas de modelos microscópicos existentes na literatura para a transição de fases observada no AQ podem, em geral, ser relacionadas com modelos de vértices. Consideramos neste item apenas os modelos que não levam em conta interações entre os níveis de energia das configurações e os graus de liberdade elásticos da rede. Os modelos compressíveis serão tratados no cap. 6.

Zinenko[86] propôs um modelo de 16 vértices para o AQ e transformou este modelo em um modelo de Ising. Os níveis de energia do modelo de Zinenko são

$$
\begin{aligned}
&E(3) = E(4) = 0 \quad , \\
&E(1) = E(2) = E > 0 \quad , \\
&E(9) = E(10) = E(11) = E(12) = E(13) = E(14) = E(15) = E(16) = E' > E, \\
&E(5) = E(6) = E(7) = E(8) = E'' > E' \quad .
\end{aligned}
\tag{3.30}
$$

No entanto, para eliminar o termo de interação de quatro spins no modelo de Ising, é necessário impor que

$$E'' = 2E' + \frac{1}{2} E \quad . \tag{3.31}$$

O modelo de Ising com interações de primeiros e segundos vizinhos é então estudado numa aproximação de Bethe, considerando aglomerados de quatro pseudospins. A interação entre camadas é introduzida via campo médio. Os cálculos indicam uma transi

ção de fases de segunda ordem. Os aspectos qualitativos da transição de fases não são alterados quando se leva em conta a prossibilidade de tunelamento dos prótons.

Deininghaus e Mehring[87] consideram o modelo de Ising com interações de primeiros e segundos vizinhos. As interações de segundos vizinhos constituem um sistema de cadeias lineares, acopladas entre si pelas interações de primeiros vizinhos. Os autores tratam exatamente as cadeias lineares de Ising e incluem as interações de primeiros vizinhos e aquelas entre as camadas via campo molecular. A menos do tipo de aproximação utilizada na resolução, este modelo é idêntico ao de Zinenko. Alguns parâmetros do modelo são ajustados aos dados de difração de nêutrons[44] e os resultados para o parâmetro de ordem obtidos a partir de medidas do deslocamento químico do ^{13}C[58] são reproduzidos com razoável precisão. A transição de fases é sempre de segunda ordem.

Uma abordagem semelhante à de Zinenko é apresentada por Schneider e Tornau[88]. Esses autores consideram um modelo de Ising com interações entre todos os segundos vizinhos, além das interações de primeiros vizinhos. Esse modelo não pode ser mapeado num modelo de vértices. Dependendo dos seus parâmetros, o modelo, resolvido na aproximação de Bethe com um aglomerado de 5 spins, exibe transições de fases de primeira ou de segunda ordem.

Deininghaus[89] apresenta uma proposta semelhante à de Schneider e Tornau, considerando um modelo de Ising com interações entre primeiros e todos os segundos vizinhos, além de termos de quatro spins em todos os quadrados da rede de pseudospins. Este modelo pode ser convertido em um modelo de 8 vér-

tices com níveis de energia diferentes em duas subredes. As suas propriedades termodinâmicas não foram obtidas.

Cálculos semelhantes aos de Deininghaus e Mehring[87] são apresentados por Maier et al[76]. As interações entre camadas são tratadas por campo médio e são feitos também cálculos de Monte-Carlo supondo interações de primeiros vizinhos entre pseudospins de camadas adjacentes. Maier et al. reproduzem qualitativamente o comportamento da constante dielétrica acima de T_c.

Observamos que todas as propostas de modelos indicadas acima são essencialmente modelos de 16 vértices, eventualmente generalizados de alguma maneira. Um dos aspectos em que esses modelos estão em franco desacordo com a experiência é a sua previsão para a entropia de altas temperaturas. Para um modelo de 16 vértices temos $s_\infty = 2k\,\ell n\,2$ enquanto o resultado experimental[36] é $s_\infty \cong 0{,}11185k$. Maier et al[89] sugerem que as cadeias de pseudospins de seu modelo figurem essencialmente ordenadas a temperaturas acima de T_c. Entretanto, uma inspeção da curva de calor específico[36] mostra um rápido decaimento para o valor de fundo acima de T_c, sem nenhuma evidência de alguma entropia residual. Assim, parece natural que as atenções sejam voltadas para modelos que imponham restrições sobre o número de configurações. O modelo de 12 vértices não resolve esta polêmica, pois apresenta $s_\infty = k\,\ell n\,3$, ainda superior por um fator ~10 ao valor experimental.

Concluindo, parece-nos que os modelos de vértices constituem uma maneira natural de descrever as camadas do AQ. Em particular, não existe nenhuma razão física para justificar uma escolha de níveis de energia tais que permitam transformar

o modelo de vértices num modelo de Ising sem interações de quatro spins, como é feito na maioria das propostas que citamos.

CAPÍTULO 4

DEMONSTRAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE ORDEM DE LONGO ALCANCE EM MODELOS DE VÉRTICES A BAIXAS TEMPERATURAS

4A. INTRODUÇÃO

Neste capítulo mostraremos que os modelos de vértices, submetidos a certas restrições, necessariamente devem apresentar uma transição de fases, uma vez que se encontram ordenados a temperaturas suficientemente baixas. A demonstração da existência de uma transição de fases sem que se resolva explicitamente o modelo em questão remonta ao trabalho pioneiro de Peierls[90], que a efetuou para o modelo de Ising anos antes da solução de Onsager[91]. Em sua versão original o argumento de Peierls consiste em mostrar que a magnetização do ferromagneto de Ising, no limite termodinâmico e a campo magnético nulo, é limitada inferiormente por um número positivo quando os spins do contorno têm seus valores fixados em +1. Posteriormente, argumentos semelhantes foram estabelecidos para outros modelos clássicos e também para alguns modelos quânticos[92].

Faremos uso de uma versão alternativa do argumento de Peierls, devida a Fröhlich e colaboradores[93-96]. Esta versão consiste em demonstrar que o modelo possui uma propriedade chamada de positividade por reflexão e depois utilizar esta propriedade para provar que a função de correlação de pares não se anula a longas distâncias no limite termodinâmico e a temperaturas suficientemente baixas. São impostas condições de contorno periódicas. Uma vez estabelecida a positividade por reflexão, o restante do argumento é semelhante para todos os modelos tratados. Entretanto, optamos por apresentar uma versão extensa da demonstração para o modelo de 16 vértices. Um argumento deste tipo foi aplicado a alguns modelos de seis e de oito vértices[95].

4B. DEMONSTRAÇÃO DA POSITIVIDADE POR REFLEXÃO

Vamos considerar um modelo de 16 vértices na rede quadrada, com simetria de inversão de setas e condições periódicas de contorno, atribuindo às configurações da figura 2 as seguintes energias:

$$E(1)=E(2)=E_1 \ , \ E(3)=E(4)=E_2 \ , \ E(5)=E(6)=E_3 \ , \ E(7)=E(8)=E_4 \ ,$$
$$E(9)=E(13)=E_5 \ , \ E(10)=E(14)=E_6 \ , \ E(11)=E(15)=E_7 \ , \ E(12)=E(16)=E_8 \ . \tag{4.1}$$

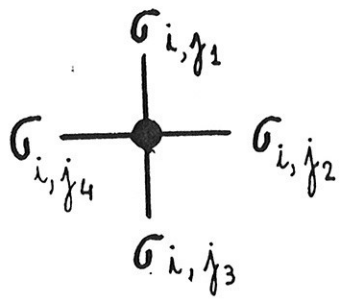
Para converter este modelo em um modelo de Ising[80], associamos um "pseudospin" $\sigma_{i,j}$ a cada ligação (i,j) da rede de acordo com a convenção:

$\sigma_{i,j} = 1$: seta para cima ou para a direita em (i,j);

(4.2)

$\sigma_{i,j} = -1$: seta para baixo ou para a esquerda em (i,j) .

Considerando os quatro "pseudospins" incidentes no vértice i indicados abaixo



vamos escrever a energia associada a este vértice como função de $\{\sigma_{i,j_1}; \ldots ; \sigma_{i,j_4}\}$

$$E(\xi_i) = - J_o - (J_1 \sigma_{i,j_1} \sigma_{i,j_2} + J_2 \sigma_{i,j_2} \sigma_{i,j_3} +$$

$$+ J_3 \sigma_{i,j_3} \sigma_{i,j_4} + J_4 \sigma_{i,j_4} \sigma_{i,j_1} + J_5 \sigma_{i,j_1} \sigma_{i,j_3} +$$

$$+ J_6 \sigma_{i,j_2} \sigma_{i,j_4}) - J_7 \sigma_{i,j_1} \sigma_{i,j_2} \sigma_{i,j_3} \sigma_{i,j_4} \quad . \qquad (4.3)$$

Com a escolha abaixo dos valores de J_i os dois modelos são e qüivalentes:

$$
\begin{aligned}
J_o &= -\frac{1}{8}\sum_{i=1}^{8} E_i \ , \\
J_1 &= \frac{1}{8}\left[(E_2+E_3+E_7+E_8) - (E_1+E_4+E_5+E_6)\right] \ , \\
J_2 &= \frac{1}{8}\left[(E_2+E_4+E_5+E_8) - (E_1+E_3+E_6+E_7)\right] \ , \\
J_3 &= \frac{1}{8}\left[(E_2+E_3+E_5+E_6) - (E_1+E_4+E_7+E_8)\right] \ , \\
J_4 &= \frac{1}{8}\left[(E_2+E_4+E_6+E_7) - (E_1+E_3+E_5+E_8)\right] \ , \\
J_5 &= \frac{1}{8}\left[(E_3+E_4+E_5+E_7) - (E_1+E_2+E_6+E_8)\right] \ , \\
J_6 &= \frac{1}{8}\left[(E_3+E_4+E_6+E_8) - (E_1+E_2+E_5+E_7)\right] \ , \\
J_7 &= \frac{1}{8}\left[(E_5+E_6+E_7+E_8) - (E_1+E_2+E_3+E_4)\right] \ .
\end{aligned}
\tag{4.4}
$$

Estabelecemos linhas de reflexão horizontais e verticais definidas na rede original Ω de N vértices de maneira tal que não contenham vértices da rede original e a dividam em duas partes congruentes Ω_+ e Ω_-, com $N_+ = N_- = N/2$ vértices cada uma. A linha de reflexão ℓ divide os "pseudospins" em três conjuntos:

$\sigma_{i,j} \in \Omega_+$, quando i e j $\in \Omega_+$;

$\sigma_{i,j} \in \Omega_-$, quando i e j $\in \Omega_-$;

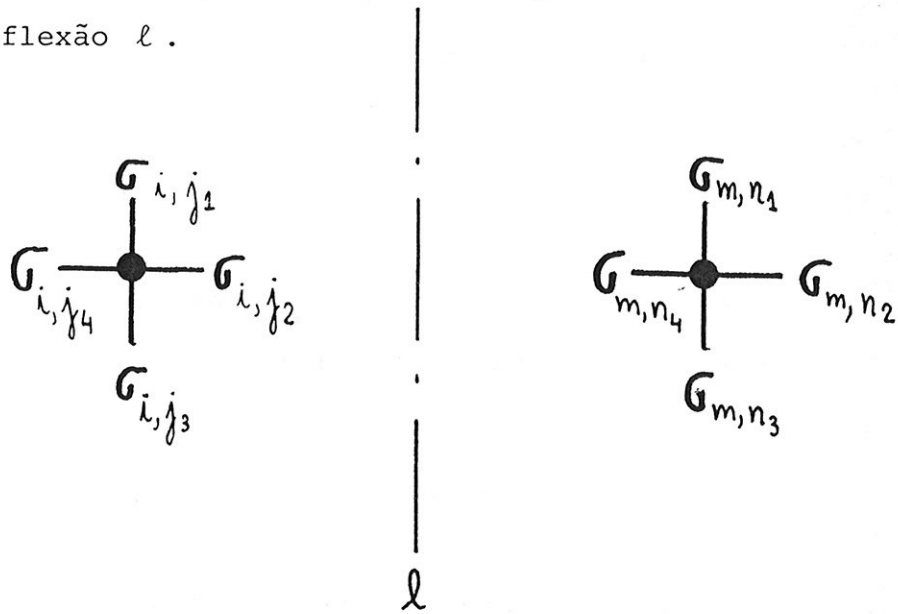
$\sigma_{i,j} \in \Omega_\pm$, quando i e j pertencem a partes distintas ("pseudospins" situados sobre a linha de reflexão).

A operação de reflexão de um "pseudospin" por uma linha ℓ é

definida a partir das reflexões dos vértices que o limitam

$$\theta_\ell(\sigma_{i,j}) \equiv \sigma_{\theta_\ell i,\theta_\ell j} \quad . \tag{4.5}$$

Consideremos dois vértices i e m eqüidistantes de uma linha de reflexão ℓ .



Aplicando a definição (4.5) teremos que

$$\begin{aligned} &\theta_\ell(\sigma_{i,j_1}) = \sigma_{m,n_1} \; ; \quad \theta_\ell(\sigma_{i,j_2}) = \sigma_{m,n_4} \; ; \\ &\theta_\ell(\sigma_{i,j_3}) = \sigma_{m,n_3} \; ; \quad \theta_\ell(\sigma_{i,j_4}) = \sigma_{m,n_2} \quad . \end{aligned} \tag{4.6}$$

Se definirmos a reflexão de uma função de vários "pseudospins" por

$$\theta_\ell F(\{\sigma_{i,j}\}) \equiv F(\{\theta_\ell \sigma_{i,j}\}) \quad , \tag{4.7}$$

vemos, de (4.3), que para que as energias dos vértices satisfaçam a expressão

$$E(\{\sigma_{m,n_1};\ldots;\sigma_{m,n_4}\}) = \theta_\ell E(\{\sigma_{i,j_1};\ldots;\sigma_{i,j_4}) \quad , \tag{4.8}$$

deveremos impor

$$J_1 = J_4 \qquad \text{e} \qquad J_2 = J_3 \quad . \tag{4.9}$$

Repetindo essas passagens para uma linha de reflexão horizontal veremos que será preciso impor

$$J_1 = J_2 \qquad \text{e} \qquad J_3 = J_4 \quad . \tag{4.10}$$

As restrições (4.9) e (4.10) conduzem às seguintes imposições sobre os níveis de energia do modelo

$$E_3 = E_4 \quad , \quad E_5 = E_7 \quad , \quad E_6 = E_8 \quad , \tag{4.11}$$

para que a reflexão da energia de um vértice seja igual à energia do vértice refletido. Levando em conta as restrições acima, a hamiltoniana do modelo de 16 vértices

$$H = \sum_{i \varepsilon \Omega} E(\xi_i) \quad , \tag{4.12}$$

pode ser escrita como

$$H = H_+ + \theta_\ell H_+ \quad ,$$

onde

$$H_+ = \sum_{i \varepsilon \Omega_+} E(\xi_i) \quad , \tag{4.14}$$

considerando qualquer linha de reflexão ℓ .

Seja $F(\{\sigma_{i,j}\})$ uma função real dos "pseudospins"

$\sigma_{i,j}$ tais que i ou j pertençam a Ω_+. A positividade por reflexão é expressa pela desigualdade

$$<F\,\theta_\ell\,F> \;\equiv\; \frac{\sum\limits_{\{\sigma_{i,j}\}} F\,\theta_\ell\,F\,e^{-\beta H}}{\sum\limits_{\{\sigma_{i,j}\}} e^{-\beta H}} \;\geq\; 0 \quad , \tag{4.15}$$

onde ℓ é uma linha de reflexão qualquer. Objetivando demonstrar a validade de (4.15) para o modelo de 16 vértices com as restrições (4.11), vamos definir inicialmente a média aritmética

$$<F\,\theta_\ell\,F>_o \;\equiv\; \frac{\sum\limits_{\{\sigma_{i,j}\}} F\,\theta_\ell\,F}{2^{2N}} \quad ; \tag{4.16}$$

logo,

$$<F\,\theta_\ell\,F>_o \;=\; \frac{\sum\limits_{\{\sigma_{i,j}\in\Omega_\pm\}} \left[\sum\limits_{\{\sigma_{i,j}\in\Omega_+\}} F \sum\limits_{\{\sigma_{i,j}\in\Omega_-\}} \theta_\ell F\right]}{2^{2N}} \,. \tag{4.17}$$

Mas Ω_+ e Ω_- são congruentes, de onde concluímos que

$$\sum_{\{\sigma_{i,j}\in\Omega_+\}} F \;=\; \sum_{\{\sigma_{i,j}\in\Omega_-\}} \theta_\ell F \;\equiv\; f(\{\sigma_{i,j}\in\Omega_\pm\}) \quad , \tag{4.18}$$

e então

$$<F\,\theta_\ell\,F>_o \;=\; \frac{\sum\limits_{\{\sigma_{i,j}\in\Omega_\pm\}} f^2}{2^{2N}} \;\geq\; 0 \quad , \tag{4.19}$$

pois f é real. Agora podemos escrever

$$<F\,\theta_\ell\,F> \;=\; \frac{<F\,\theta_\ell\,F\,e^{-\beta H}>_o}{<e^{-\beta H}>_o} \quad , \tag{4.20}$$

e a realidade de (4.13) nos leva a

$$<e^{-\beta H}>_o\,<F\,\theta_\ell\,F> \;=\; <F\,\theta_\ell\,F\,e^{-\beta(H_+ + \theta_\ell H_+)}>_o \;=$$

$$= <(F\,e^{-\beta H_+})\;\theta_\ell\;(F\,e^{-\beta H_+})>_o \quad . \tag{4.21}$$

Como $<e^{-\beta H}>_o > 0$ e a expressão entre parênteses no segundo termo de (4.21) é uma função dos $\sigma_{i,j} \in \Omega_+, \Omega_\pm$, podemos aplicar a desigualdade (4.19) e concluir que

$$<F\,\theta_\ell\,F> \;\geq\; 0 \quad , \tag{4.22}$$

estabelecendo a positividade por reflexão para o modelo que estamos considerando.

Consideremos a função

$$K(\lambda) \;=\; \lambda F + G \quad , \tag{4.23}$$

onde F e G são funções reais de $\sigma_{i,j} \in \Omega_+, \Omega_\pm$ e λ é uma variável real. De (4.22) segue que

$$<K\theta_\ell K> \;=\; \lambda^2<F\theta_\ell F> + \lambda(<F\theta_\ell G> + <G\theta_\ell F>) +$$

$$+ <G\theta_\ell G> \;\geq\; 0 \quad . \tag{4.24}$$

Como Ω_+ e Ω_- são congruentes, temos $<F\theta_\ell G> = <G\theta_\ell F>$ e para que a desigualdade (4.24) valha para qualquer valor de λ

deveremos ter

$$4\langle F\theta_\ell G\rangle^2 \leq 4\langle F\theta_\ell F\rangle\langle G\theta_\ell G\rangle \quad ,$$

ou seja

$$\langle F\theta_\ell G\rangle^2 \leq \langle F\theta_\ell F\rangle\langle G\theta_\ell G\rangle \quad , \tag{4.25}$$

que é a desigualdade de Schwarz.

4C. ARGUMENTO DE PEIERLS

Utilizando a propriedade de positividade por reflexão (4.22) demonstrada acima, vamos verificar sob quais condições é possível mostrar que

$$\langle\sigma_{0,1}\ \sigma_{i,j}\rangle > 0 \tag{4.26}$$

a temperaturas suficientemente baixas e independentemente da localização de (i,j), ou seja, em que situações o modelo exibe ordem de longo alcance a baixas temperaturas. Dada a definição (4.2) dos "pseudospins" $\sigma_{i,j}$, vemos que (4.26) representa um ordenamento ferroelétrico do modelo.

Definimos os operadores de projeção $P^+_{i,j}$ e $P^-_{i,j}$ que atuam sobre uma configuração de "pseudospins" como

$$\begin{aligned} P^+_{i,j} &\equiv \frac{\sigma_{i,j} + 1}{2} \quad , \\ P^-_{i,j} &\equiv 1 - P^+_{i,j} \quad . \end{aligned} \tag{4.27}$$

Logo,

$$<\sigma_{0,1}\ \sigma_{i,j}> = <P^{+}_{0,1}\ P^{+}_{i,j}> + <P^{-}_{0,1}\ P^{-}_{i,j}> -$$

$$- <P^{-}_{0,1}\ P^{+}_{i,j}> - <P^{+}_{0,1}\ P^{-}_{i,j}> \quad . \qquad (4.28)$$

Como H é invariante sob a transformação $\sigma \to -\sigma$ (inversão de setas), vem

$$\left.\begin{aligned} <P^{+}_{0,1}\ P^{+}_{i,j}> &= <P^{-}_{0,1}\ P^{-}_{i,j}> \quad , \\ <P^{+}_{0,1}\ P^{-}_{i,j}> &= <P^{-}_{0,1}\ P^{+}_{i,j}> \quad . \end{aligned}\right. \qquad (4.29)$$

Podemos portanto reescrever (4.28) na forma

$$<\sigma_{0,1}\ \sigma_{i,j}> = 2\left[<P^{+}_{0,1}\ P^{+}_{i,j}> - <P^{+}_{0,1}\ P^{-}_{i,j}>\right] \quad . \qquad (4.30)$$

Outrossim, sabemos que

$$<P^{+}_{0,1}\ P^{+}_{i,j}> = <P^{+}_{0,1}(1-P^{-}_{i,j})> = <P^{+}_{0,1}> - <P^{+}_{0,1}\ P^{-}_{i,j}>. \qquad (4.31)$$

Lembrando as condições periódicas de contorno e a invariança de inversão de setas, teremos

$$\left.\begin{aligned} <P^{+}_{0,1}> + <P^{-}_{0,1}> &= 1 \\ <P^{+}_{0,1}> &= <P^{-}_{0,1}> \end{aligned}\right\} <P^{+}_{0,1}> = \frac{1}{2} \quad , \qquad (4.32)$$

o que nos permite reescrever (4.30) como

$$<\sigma_{0,1}\ \sigma_{i,j}> \ = \ 1 - 4<P^{+}_{0,1}\ P^{-}_{i,j}> \ . \tag{4.33}$$

Vamos definir uma configuração restrita na rede como sendo uma função $C_{i,j}$ que associa um sinal + ou - a cada ligação da rede original com as restrições

$$\begin{aligned} C_{i,j}(0,1) &= + \ , \\ C_{i,j}(i,j) &= - \ . \end{aligned} \tag{4.34}$$

Uma vez que

$$<P^{+}_{0,1}\ P^{-}_{i,j}> \ = \ <P^{+}_{0,1}\ P^{-}_{i,j} \prod_{(k,\ell)\neq(0,1),(i,j)} (P^{+}_{k,\ell} + P^{-}_{k,\ell})>, \tag{4.35}$$

o valor médio pode ser escrito como uma soma sobre todas as configurações

$$<P^{+}_{0,1}\ P^{-}_{i,j}> \ = \sum_{C_{i,j}} \ < \prod_{(k,\ell)\in\Omega} P_{k,\ell}^{C_{i,j}(k,\ell)} > \ . \tag{4.36}$$

Definimos um contorno $\gamma \subset \Omega$ como sendo uma família de pares de ligações primeiras vizinhas que decompõe Ω em exatamente dois subconjuntos disjuntos. O primeiro, designado por $\Omega_{0,1}$ contém a ligação (0,1) e o segundo, $\Omega_{i,j}$, contém a ligação (i,j) . Vemos que γ é constituído pelos pares de ligações que formam a fronteira entre os dois subconjuntos. Dada uma particular configuração $C_{i,j}$, chamamos de $\Gamma(C_{i,j})$ o conjunto de todos os contornos γ em que as ligações da fronteira contidas em $\Omega_{0,1}$ têm sinal + e aquelas contidas em $\Omega_{i,j}$ têm

sinal $-$. Finalmente, notamos que para qualquer configuração $C_{i,j}$ existe um contorno $\gamma(C_{i,j}) \in \Gamma(C_{i,j})$ tal que:

1) existe um conjunto $\Omega_c \subset \Omega_{0,1}[\gamma(C_{i,j})]$ com $(0,1) \in \Omega_c$ e que seja conexo (cadeia de ligações primeiras vizinhas);

2) $C_{i,j}(k,\ell) = +$ para todo $(k,\ell) \in \Omega_c$;

3) as ligações da fronteira pertencentes a $\Omega_{0,1}$ pertencem a Ω_c .

Vamos ilustrar essas definições com um exemplo concreto, lembrando que as ligações se dispõem numa rede quadrada (fig. 15)

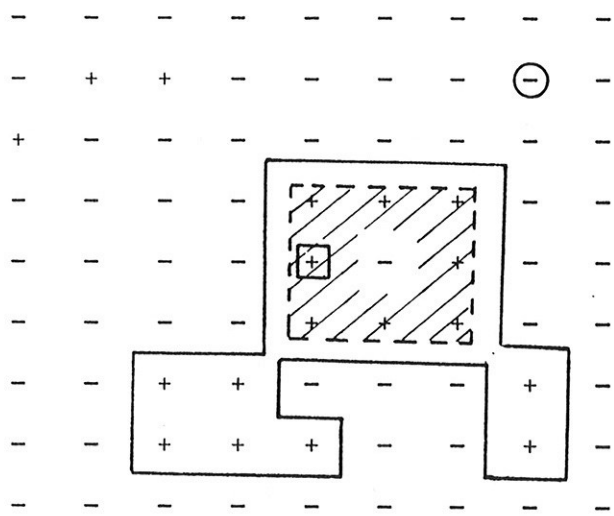


Fig. 15 - Exemplo das definições do texto para uma particular configuração $C_{i,j}$. As ligações (0,1) e (i,j) estão indicadas por um quadrado e por um círculo, respectivamente. Os contornos assinalados pelas linhas cheia e tracejada são exemplos de contornos $\gamma \in \Gamma(C_{i,j})$. O contorno tracejado é $\gamma(C_{i,j})$ e o conjunto de ligações hachurado constitui Ω_c .

Munidos das definições acima, reescrevemos (4.36) como

$$<P^+_{0,1}\, P^-_{i,j}> = \sum_{\gamma} \sum_{\{C_{i,j}|\gamma(C_{i,j})=\gamma\}} < \prod_{(k,\ell)\in\Omega} P_{k,\ell}^{C_{i,j}(k,\ell)} > \quad . \tag{4.37}$$

Entretanto

$$\sum_{\{C_{i,j}|\gamma(C_{i,j})=\gamma\}} < \prod_{(k,\ell)\in\Omega} P_{k,\ell}^{C_{i,j}(k,\ell)} > \leq \sum_{\{C_{i,j}|\gamma\in\Gamma(C_{i,j})\}} < \prod_{(k,\ell)\in\Omega} P_{k,\ell}^{C_{i,j}(k,\ell)} > \tag{4.38}$$

pois todos os termos da primeira somatória estão presentes na segunda e os termos adicionais da segunda somatória são positivos ou nulos. No segundo termo de (4.38) todas as ligações, com exceção de (0,1), de (i,j) e daquelas que pertencem a γ, aparecem duas vezes, em operadores de projeção com sinais trocados. Logo,

$$\sum_{\{C_{i,j}|\gamma\in\Gamma(C_{i,j})} < \prod_{(k,\ell)\in\Omega} P_{k,\ell}^{C_{i,j}(k,\ell)} > =$$

$$= <P^+_{0,1}\, P^-_{i,j} \prod_{(k,\ell),(k',\ell')\in\gamma} P^+_{k,\ell}\, P^-_{k',\ell'} \prod_{\substack{(m,n)\in\Omega \\ (m,n)\neq(0,1),(i,j) \\ (m,n)\notin\gamma}} (P^+_{m,n}+P^-_{m,n})> :$$

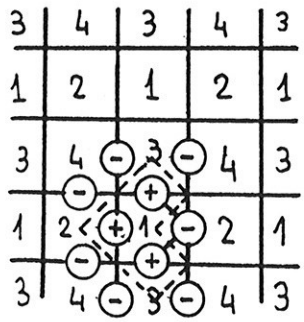
$$= <P^+_{0,1}\, P^-_{i,j} \prod_{\substack{(k,\ell) \\ (k',\ell')}\in\gamma} P^+_{k,\ell}\, P^-_{k',\ell'}> \leq < \prod_{(k,\ell),(k',\ell')\in\gamma} P^+_{k,\ell}\, P^-_{k'\ell'}> \quad . \tag{4.39}$$

De (4.37), (4.38) e (4.39) segue que

$$<P^+_{0,1}\, P^-_{i,j}> \leq \sum_{\gamma} < \prod_{(k,\ell),(k',\ell')\in\gamma} P^+_{k,\ell}\, P^-_{k',\ell'} > \quad . \tag{4.40}$$

Resta-nos obter uma estimativa para o segundo ter-

mo da Eq. (4.40). Para isto, dividimos os quadrados da rede original em quatro grupos, atribuindo-lhes números de 1 a 4 conforme o exemplo indicado no esquema abaixo:



Em seguida, separamos os pares de ligações primeiras vizinhas que formam o contorno γ em quatro conjuntos, indicados por $\gamma_{\alpha,\beta}$, com:

$\alpha = 1,2,3,4$; conforme o par de ligações se situe entre arestas comuns a um quadrado do tipo 1 a 4.

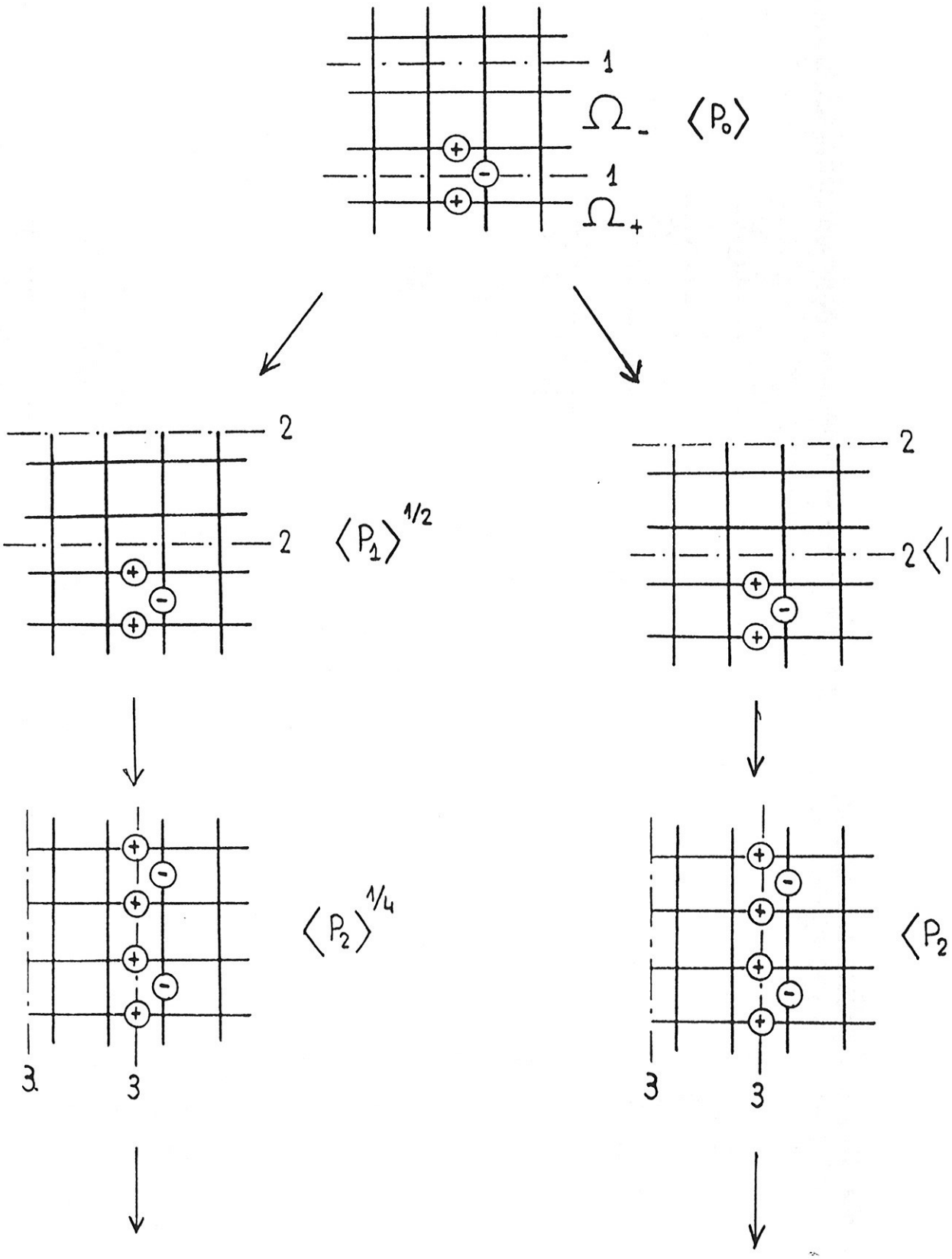
$\beta = h,v$; conforme a ligação + do par seja horizontal ou vertical.

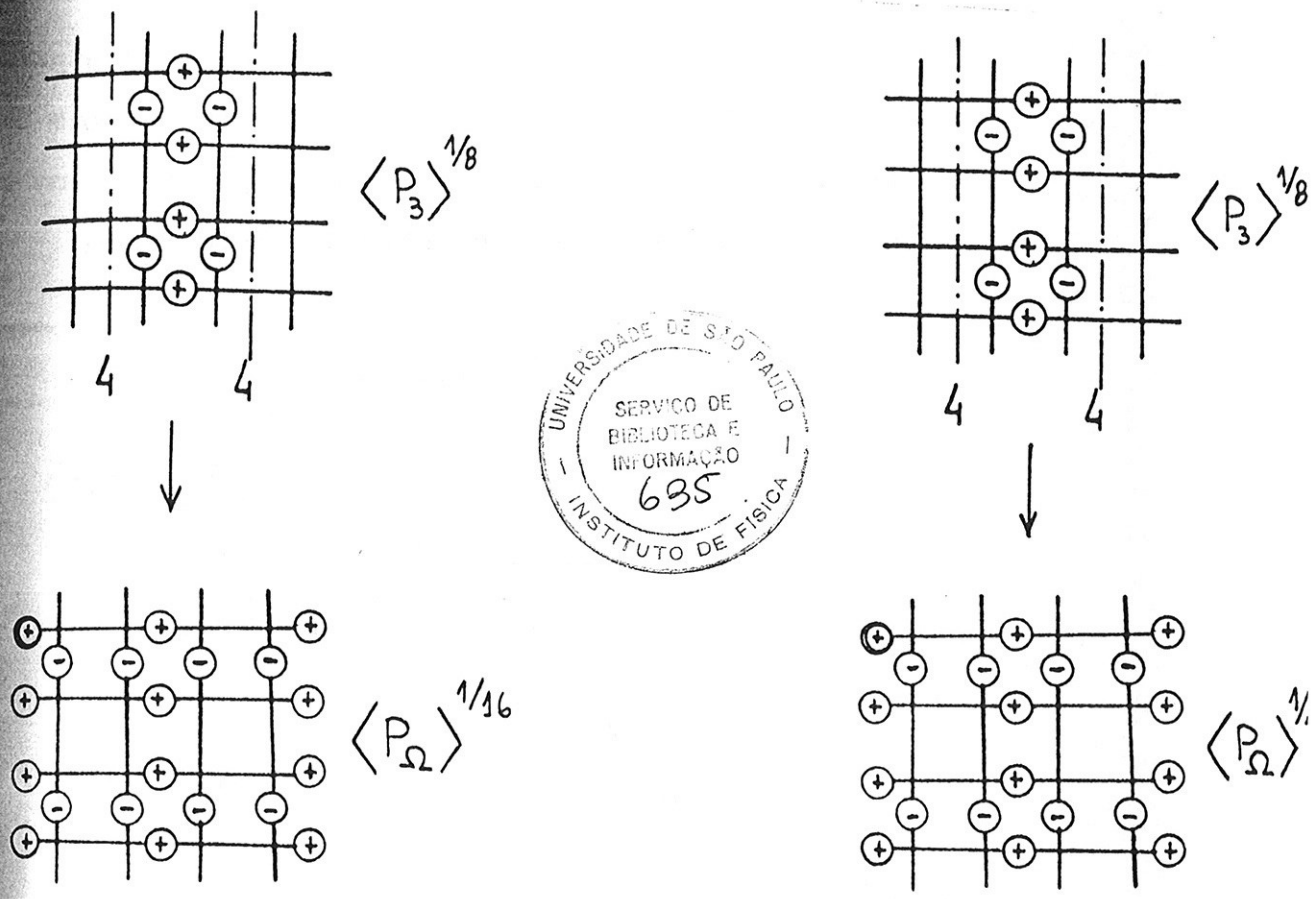
No esquema acima, representamos um contorno γ por uma linha tracejada. O subconjunto de dois pares de ligação $\gamma_{1,h} \subset \gamma$ foi assinalado. Lembrando que $\langle P^+_{k,\ell}\, P^-_{k',\ell'}\rangle$ é positivo definido, podemos aplicar a desigualdade de Schwarz repetidamente ao segundo termo de (4.40) obtendo

$$\langle \prod_{(k,\ell),(k',\ell')\in\gamma} P^+_{k,\ell}\, P^-_{k',\ell'}\rangle = \langle \prod_{\substack{\alpha=1,2,3,4\\ \beta=h,v}} \prod_{(k,\ell),(k',\ell')\in\gamma_{\alpha\beta}} P^+_{k,\ell}\, P^-_{k',\ell'}\rangle \leq$$

$$\leq \prod_{\substack{\alpha=1,2,3,4\\ \beta=h,v}} \langle \prod_{(k,\ell),(k',\ell')\in\gamma_{\alpha\beta}} P^+_{k,\ell}\, P^-_{k',\ell'}\rangle^{1/8} \quad . \qquad (4.41)$$

Agora, aplicamos a desigualdade (4.25) para diferentes linhas de reflexão a cada um dos oito fatores do segundo termo de (4.41). Vamos ilustrar este processo com as ligações de $\gamma_{1,h}$ do exemplo que estamos considerando.





UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
635
INSTITUTO DE FÍSICA

Vemos que nenhuma nova reflexão vai acrescentar algum operador de projeção numa ligação vazia, de maneira que encerramos o processo com P_Ω. Generalizando este processo, conclui-se que para uma rede que seja um quadrado com lado igual a 2^n chegamos a uma situação de preenchimento máximo da rede com operadores de projeção após n reflexões horizontais e n reflexões verticais. Assim

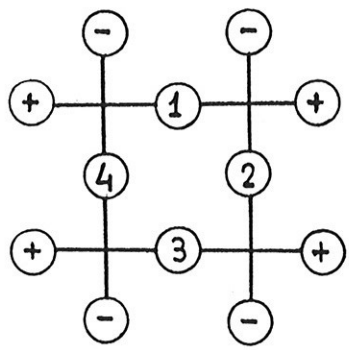
$$\left\langle \prod_{(k,\ell),(k',\ell')\in\gamma_{\alpha\beta}} P^{+}_{k,\ell}\, P^{-}_{k',\ell'} \right\rangle \leq \langle P_\Omega \rangle^{\frac{|\gamma_{\alpha\beta}|}{2^{2n}}} = \langle P_\Omega \rangle^{\frac{|\gamma_{\alpha\beta}|}{N}} \qquad (4.42)$$

onde N é o número de vértices e $|\gamma_{\alpha\beta}|$ é o número de pares de ligações em $\gamma_{\alpha\beta}$. É claro que P_Ω serão operadores diferentes, dependendo de α e β, mas se lembrarmos as restrições (4.11) que impusemos ao modelo, os valores esperados desses o-

peradores serão idênticos, não havendo, portanto, necessidade de distinguir entre eles. A desigualdade (4.42) pode ser generalizada para um sistema retangular de dimensões $2\ell_1 \times 2\ell_2$ (96). Substituíndo (4.42) e (4.41) em (4.40), teremos

$$\langle P^{+}_{0,1}\, P^{-}_{i,j}\rangle \leq \sum_{\gamma} \langle P_{\Omega}\rangle^{\frac{|\gamma|}{8N}} \quad . \tag{4.43}$$

Vamos, agora, calcular $\langle P_{\Omega}\rangle$. Vemos que P_{Ω} pode ser construído pela justaposição de conjuntos como o indicado abaixo



A hamiltoniana deste conjunto, dados (4.3), (4.9) e (4.10) é

$$\begin{aligned} H_c = &- 4J_o - J_1\Big[\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4 + \sigma_4\sigma_1 - 2\sigma_1 + 2\sigma_2 - \\ &- 2\sigma_3 + 2\sigma_4 - 4\Big] - J_5\Big[- 2\sigma_4 - 2\sigma_2\Big] - J_6\Big[2\sigma_1 + 2\sigma_3\Big] + \\ &+ J_7\Big[\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4 + \sigma_4\sigma_1\Big] \quad . \end{aligned} \tag{4.44}$$

Mas

$$\langle P_{\Omega}\rangle = \frac{\sum_{\{\sigma\}} P_{\Omega}\, e^{-\beta H}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta H}} = \frac{Z_c}{Z} \quad , \tag{4.45}$$

onde

$$Z_c = \left[\sum_{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} e^{-\beta H_c} \right]^{N/4} \tag{4.46}$$

e Z é a função partição do sistema. A função partição Z_c pode ser calculada, sendo dada por

$$\begin{aligned} Z_c = \Big[& 4e^{-4\beta J_1} + 2e^{-8\beta J_1 + 4\beta J_5} + 2e^{-8\beta J_1 + 4\beta J_6} + \\ & + 2e^{-4\beta J_5} + 2e^{-4\beta J_6} + e^{-4\beta(4J_1 - J_5 - J_6 - J_7)} + \\ & + e^{-4\beta(-J_5 + J_6 + J_7)} + e^{-4\beta(J_5 - J_6 + J_7)} + \\ & + e^{-4\beta(J_5 + J_6 + J_7)} \Big]^{N/4} e^{+N\beta J_o} \quad . \end{aligned} \tag{4.47}$$

Por outro lado

$$Z \geq e^{-\beta H_o} \quad , \tag{4.48}$$

onde H_o é a energia do estado fundamental do sistema. Vamos supor que o estado fundamental seja formado pelas configurações com $\xi=1$ e $\xi=2$, ou seja, que E_1 seja o menor valor das energias E_i definidas em (4.1). Neste caso, o estado fundamental tem a energia

$$H_o = -N(J_o + 4J_1 + J_5 + J_6 + J_7) \quad . \tag{4.49}$$

A substituição de (4.49) e (4.48) em (4.45) leva a

$$\langle P_\Omega \rangle \leq \frac{Z_c}{e^{\beta N(J_o + 4J_1 + J_5 + J_6 + J_7)}} \equiv \left[\sum_{i=1}^{9} a_i \, e^{-4\beta f_i(\{J\})} \right]^{N/4} \quad . \tag{4.50}$$

De (4.47) teremos que os termos da somatória serão

i	a_i	f_i
1	4	$5J_1 + J_5 + J_6 + J_7$
2	2	$6J_1 + J_6 + J_7$
3	2	$6J_1 + J_5 + J_7$
4	2	$4J_1 + 2J_5 + J_6 + J_7$
5	2	$4J_1 + J_5 + 2J_6 + J_7$
6	1	$8J_1$
7	1	$4J_1 + 2J_6 + 2J_7$
8	1	$4J_1 + 2J_5 + 2J_7$
9	1	$4J_1 + 2J_5 + 2J_6$

(4.51)

As funções f_i podem ser reescritas em termos dos níveis de energia E_i das configurações. Lembrando as restrições (4.11) e tomando a energia do estado fundamental E_1 como nula, resulta que

$$
\begin{aligned}
f_1 &= \frac{1}{4}\left[E_2 + E_3 + E_5 + E_6\right] \\
f_2 &= \frac{1}{2}\left[E_2 + E_6\right] \\
f_3 &= \frac{1}{2}\left[E_2 + E_5\right] \\
f_4 &= \frac{1}{2}\left[E_3 + E_5\right] \\
f_5 &= \frac{1}{2}\left[E_3 + E_6\right] \\
f_6 &= E_2 \\
f_7 &= E_6 \\
f_8 &= E_5 \\
f_9 &= E_3 \quad .
\end{aligned}
\tag{4.52}
$$

Vamos chamar

$$f^* \equiv \min_i f_i \quad , \tag{4.53}$$

de forma que, de (4.50), podemos concluir

$$\langle P_\Omega \rangle \leq e^{-4\beta f^*} \sum_{i=1}^{9} a_i = 16 e^{-4\beta f^*} \quad . \tag{4.54}$$

A substituição de (4.54) em (4.43) resulta em

$$\langle P^+_{0,1} \, P^-_{i,j} \rangle \leq \sum_\gamma e^{-K|\gamma|} \quad , \tag{4.55}$$

onde

$$K \equiv \frac{\beta f^* - \ell n\, 2}{2N} \quad . \tag{4.56}$$

Os contornos γ , da forma como foram definidos, têm sempre um comprimento que é um número par. Vamos estimar o número de contornos com comprimento 2ℓ . Como o contorno deve separar as ligações (0,1) e (i,j), iniciamos a sua construção pela aresta (ou por uma das arestas) que é cortada pela linha que une essas duas ligações. O contorno mais longo possível, com 2ℓ arestas, tem comprimento $(\ell-1)$. Assim, o número de possibilidades de localização do primeiro passo é menor ou igual a $(\ell-1)$. Para cada um dos passos subseqüentes temos 3 opções, com exceção do último, que deve fechar o contorno. O número de contornos de perímetro 2ℓ é, portanto, igual ou inferior a $2(\ell-1)3^{2(\ell-1)}$, onde o fator 2 se deve à possibilidade de desenhar cada contorno ao redor da ligação (0,1) ou da ligação (i,j). Inserindo esta estimativa em (4.55), vem

$$\langle P^{+}_{0,1}\, P^{-}_{i,j}\rangle \leq \sum_{\ell=2}^{\infty} 2(\ell-1)\,3^{2(\ell-1)}\, e^{-2K\ell} \tag{4.57}$$

Supondo $3e^{-K} < 1$, a somatória pode ser efetuada, obtendo-se

$$\langle P^{+}_{0,1}\, P^{-}_{i,j}\rangle \leq \frac{18e^{-4K}}{(1-9e^{-2K})^{2}} \quad . \tag{4.58}$$

A partir da expressão (4.56), observamos que os valores assumidos por K serão arbitrariamente grandes à medida que a temperatura decresce, desde que $f^{*} > 0$. Assim, da expressão (4.58) podemos concluir que $\langle P^{+}_{0,1}\, P^{-}_{i,j}\rangle$ se aproxima de zero neste limite e, de (4.33), inferimos que o modelo apresenta ordem de longo alcance. Em termos dos níveis de energia, a condição $f^{*} > 0$ traduz-se simplesmente em

$$E_2 \;,\; E_3 \;,\; E_5 \;,\; E_6 \;>\; 0 \quad . \tag{4.59}$$

Vemos que o modelo de 12 vértices (3.2) satisfaz as condições (4.11) (com $E_3 = E_4 \to \infty$) e (4.59), desde que $E>0$. No limite $E \to 0$ o argumento de Peierls falha, como deveria, pois a solução exata do modelo se transforma na função analítica (3.20). Se considerarmos os modelos de 16 vértices citados no último parágrafo do ítem 3A, obteríamos conclusões semelhantes, com a demonstração de ordem ferroelétrica de longo alcance no caso em que o estado fundamental apresenta duas configurações. Como poderíamos prever a partir da solução exata (3.11) para este modelo, o argumento falha quando $E = 0$. A conclusão decorrente do argumento de Peierls também é consistente com a solução do modelo ferroelétrico de 8 vértices com $E_1 = 0$, $E_2 > 0$, $E_3 = E_4 > 0$, $E_5 , \ldots , E_8 \to \infty$.

CAPÍTULO 5

MODELOS DE VÉRTICES - CÁLCULOS DE GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO

5A. MOTIVAÇÃO PARA O PRESENTE CÁLCULO

A utilidade de cálculos de campo médio no estudo de propriedades termodinâmicas de modelos estatísticos que apresentam transições de fases é reconhecidamente grande. Estes cálculos, em geral, resultam em descrições qualitativamente corretas do comportamento termodinâmico dos modelos. Entretanto, na região crítica, os cálculos de campo médio são englobados pela teoria de Landau, produzindo valores clássicos para os expoentes críticos, os quais muitas vezes estão em desacordo com os resultados de cálculos exatos e de medidas experimentais.

Um dos objetivos de obtermos as propriedades críticas do modelo de 12 vértices numa aproximação melhor que a de campo médio é a comparação com dados experimentais. Nos trabalhos experimentais iniciais sobre o ácido quadrático[39] havia estimativas para o expoente crítico β bastante diferentes do valor clássico $\beta = \frac{1}{2}$, atribuindo-se na época esses valores ao caráter bidimensional do modelo. Caso, porém, adotemos como

certa a hipótese de que a transição de fases no AQ seja descontínua, não há sentido em comparações deste tipo e acreditamos que devam ser considerados modelos de vértices compressíveis para reproduzir os resultados experimentais.

Há ainda outra razão, de um caráter mais teórico que a primeira, para procurarmos um conhecimento mais preciso das propriedades críticas do modelo de 12 vértices. Existe uma generalização para modelos de vértices do teorema de Lee e Yang[97] sobre a distribuição dos zeros da função partição do modelo de Ising, obtida por Suzuki e Fisher[98]. Consideremos modelos de vértices que exibam simetria de inversão de setas. Suzuki e Fisher foram capazes de mostrar que os zeros da função partição $Z(T,\varepsilon)$, onde ε é o módulo do campo elétrico, estão localizados sobre o eixo imaginário no plano ε-complexo, desde que

$$e^{-\frac{E_1}{kT}} \geq \sum_{j=2}^{8} e^{-\frac{E_j}{kT}} , \qquad (5.1)$$

onde os E_i, $i=1,2,8$ estão definidos em (4.1). Enquanto no modelo de Ising na rede quadrada os zeros da função partição sempre se encontram sobre o eixo imaginário no plano H-complexo, nos modelos ferroelétricos definidos na rede quadrada isto só pode ser provado para temperaturas inferiores a T_o, definida por

$$e^{-\frac{E_1}{kT_o}} = \sum_{j=2}^{8} e^{-\frac{E_j}{kT_o}} . \qquad (5.2)$$

Considerando os modelos ferroelétricos de 6 vértices (1.3) e de 8 vértices (1.25), vemos que as temperaturas T_o

são dadas por

$$1 = 2e^{-\frac{\epsilon}{kT_o}} \quad \text{e} \quad 1 = 2e^{-\frac{\epsilon}{kT_o}} + e^{-\frac{\epsilon'}{kT_o}} , \tag{5.3}$$

respectivamente. Comparando (5.3) com (1.15) e (1.30) concluímos que nesses dois casos acontece uma coincidência entre T_o e T_c. De fato, observamos que para os exemplos acima se constata também uma coincidência entre os valores exatos de T_c e aqueles obtidos a partir da aproximação de Bethe. Analisemos agora a situação para o caso do modelo de 12 vértices (3.2). A temperatura T_o é determinada por

$$1 = e^{-\frac{E}{kT_o}} + 4e^{-\frac{E'}{kT_o}} . \tag{5.4}$$

Por outro lado, da resolução deste modelo na aproximação de Bethe provem a estimativa abaixo para a temperatura crítica $T_{c,B}$:

$$1 = e^{-\frac{E}{kT_{c,B}}} + 2e^{-\frac{E'}{kT_{c,B}}} . \tag{5.5}$$

A comparação de (5.4) e (5.5) permite concluir que

$$T_{c,B} > T_o \tag{5.6}$$

desde que $E' < \infty$. Assim, a tripla coincidência entre T_o, $T_{c,B}$ e T_c, verificada nos modelos de 6 e de 8 vértices, não acontece no modelo de 12 vértices. Devemos ressaltar que a condição (5.1) é uma condição suficiente para que os zeros da função partição estejam sobre o eixo imaginário de ε. É possí-

vel, portanto, que isto continue acontecendo a temperaturas superiores a T_o. De fato, utilizando as transformações (4.4) podemos estabelecer a equivalência entre o modelo de Ising ferromagnético na rede quadrada e um certo modelo de 16 vértices. Neste caso, sabemos que os zeros da função partição permanecem sobre o eixo $I_m\varepsilon$ para todas as temperaturas finitas, embora T_o seja finita.

Estudos numéricos efetuados com modelos de 6 vértices finitos[99], indicam que os zeros da função partição abandonam o eixo $I_m\varepsilon$ imediatamente acima de $T_o=T_c$. Por outro lado, no modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising os zeros se mantêm sobre o eixo $I_m\varepsilon$ mesmo acima de T_o, observando-se que para este modelo $T_{c,B} > T_c > T_o$. Seria interessante verificar qual é a situação no modelo de 12 vértices, através de uma determinação mais precisa de T_c. Por outro lado, o comportamento dos zeros da função partição do modelo de 12 vértices poderia ser estudado por meio de técnicas numéricas semelhantes àquelas aplicadas ao modelo de 6 vértices[99].

Uma das maneiras de se estudar o comportamento crítico de um modelo é através de expansões em série. Entretanto, a expansão das funções termodinâmicas dos modelos de 6 vértices em séries de baixas e altas temperaturas só foi conseguida em alguns casos particulares[100]. O modelo de 12 vértices não constituiu exceção e se revelou refratário às nossas tentativas de estudá-lo por intermédio de expansões em séries. Efetuamos, então, um estudo do modelo utilizando a técnica do grupo de renormalização, seguindo uma proposta formulada por Nightingale e por ele aplicada ao modelo de Ising com excelentes resultados[101].

5B. O GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO FENOMENOLÓGICO

Os cálculos das propriedades críticas de modelos estatísticos por intermédio da técnica do grupo de renormalização têm como um de seus méritos o fato de levarem a valores para os expoentes críticos que em geral estão mais próximos dos valores exatos ou daqueles advindos da experiência. Além disso, o grupo de renormalização constitui um embasamento teórico para as hipóteses de escala e de universalidade.

Em sua versão original[102] a transformação do grupo de renormalização é efetuada no espaço recíproco da rede do modelo original, e as estimativas para os expoentes críticos emergem como expansões numa variável $\varepsilon = d_m - d$ onde d_m é a dimensionalidade marginal, que pode depender do tipo de singularidade termodinâmica em questão e d é a dimensionalidade espacial do modelo. Em dimensões acima de d_m, o modelo apresenta expoentes críticos clássicos. Para pontos críticos simples, $d_m = 4$. As estimativas de expoentes críticos para sistemas de baixa dimensionalidade podem se tornar bastante grosseiras. Em particular, para sistemas bidimensionais faríamos $\varepsilon = 2$ no estudo de pontos críticos simples e as expansões dos expoentes críticos como séries de potências em ε pouco sentido teriam.

Em outra versão do grupo de renormalização[103], a transformação se dá no espaço real, da rede inicial para outra rede isomorfa. Os cálculos que apresentamos inserem-se nesta categoria. A origem do chamado grupo de renormalização fenomenológico[101] está nas conjecturas de Kadanoff[104], que procuram justificar a validade das relações de escala na região crítica. Vamos ilustrar esquematicamente as idéias que levam aos

cálculos de grupo de renormalização.

Consideramos uma rede hipercúbica em d dimensões, com N vértices. Em cada vértice i localiza-se uma variável v_i que pode assumir um conjunto discreto de valores. Essas variáveis poderiam ser spins de Ising σ_i, assumindo os valores ± 1. O caso de variáveis v_i contínuas não oferece maiores dificuldades. A hamiltoniana do nosso modelo será função de um conjunto de interações $\vec{K}$, definidas por $K_\ell = J_\ell/kT$, $\ell = 1,2,\ldots,m$, e dos valores das variáveis $v_i, i = 1,2,\ldots,N$. Chamaremos um particular conjunto de valores dos v_i de configuração do sistema e o representaremos por $\{v_i\}_N$. A função partição do modelo é dada por

$$Z_N(\vec{K}) = \sum_{\{v_i\}_N} \exp\left[- \mathcal{H}(\vec{K},\{v_i\}_N)\right] \quad , \tag{5.7}$$

onde $\mathcal{H} = H(J_\ell,\{v_i\}_N)/kT$.

A energia livre do modelo é dada por

$$F_N(\vec{K},T) = - kT \ \ell n \ Z_N(\vec{K}) \quad , \tag{5.8}$$

mas empregaremos abaixo uma energia livre específica e adimensional definida por

$$f_N(\vec{K}) = \frac{1}{N|\vec{K}|kT} F_N(\vec{K},\beta) = \frac{\ell n \ Z_N(K)}{N \ |\vec{K}|} \quad . \tag{5.9}$$

Seguindo a conjectura de Kadanoff[104], dividimos o nosso sistema original em blocos cúbicos de lado L. Teremos N/L^d blocos com L^d vértices em cada um. As configurações de cada bloco serão designadas por variáveis w_i e poderemos

efetuar a soma (5.7) em duas etapas

$$Z_N(\vec{K}) = \sum_{\{w_i\}_{N/L^d}} \sum_{\{v_i\}_N} P(\{v_i\}_N \mid \{w_i\}_{N/L^d}) \exp\left[- H(\vec{K},\{v_i\}_N)\right] , \tag{5.10}$$

onde

$$P(\{v_i\}_N|\{w_i\}_{N/L^d}) = \begin{cases} 1 & \text{se } \{v_i\}_N \text{ é compatível com } \{w_i\}_{N/L^d} , \\ 0 & \text{em caso contrário;} \end{cases}$$

e, naturalmente,

$$\sum_{\{w_i\}_{N/L^d}} P(\{v_i\}_N|\{w_i\}_{N/L^d}) = 1 \quad . \tag{5.11}$$

Supomos, agora, que as variáveis w_i associadas aos blocos assumam o mesmo elenco de valores que as variáveis originais v_i. Estamos, obviamente, restringindo drasticamente o número de valores que os w_i podem assumir, mas esperamos que próximo da criticalidade os comprimentos de correlação sejam tão grandes que esta descrição simplificada dos blocos faça sentido. Prosseguindo, admitimos que o conjunto de N/L^d blocos possa ser considerado um sistema idêntico ao original, com um número de graus de liberdade menor. Representando por $f^{(i)}_{L,N}(\vec{K})$ a energia livre interna de cada um dos blocos e designando por $\vec{K}_{L,N}(\vec{K})$ o conjunto de interações do sistema de blocos, poderemos escrever, então

$$Z_N(K) = \sum_{\{w_i\}_{N/L^d}} \exp\left\{- \frac{N|\vec{K}|}{L^d} f^{(i)}_{L,N}(\vec{K}) - H(\vec{K}_{L,N},\{w_i\}_{N/L^d})\right\} ,$$

ou seja,

$$Z_N(K) = \exp\left\{- \frac{N|\vec{K}|}{L^d} f^{(i)}_{L,N}(\vec{K})\right\} Z_{N/L^d}(\vec{K}_{L,N}) \quad . \tag{5.12}$$

As equações (5.9) e (5.12) permitem escrever a seguinte relação de escala para a energia livre

$$L^d|\vec{K}| \; f_N(\vec{K}) = |\vec{K}| f^i_{L,N}(\vec{K}) + |\vec{K}_{L,N}| f_{N/L^d}(\vec{K}_{L,N}) \quad . \tag{5.13}$$

Tomando o limite termodinâmico, concluímos que

$$L^d|\vec{K}| f(\vec{K}) = |\vec{K}| f^{(i)}_L(\vec{K}) + |\vec{K}_L| f(\vec{K}_L) \quad , \tag{5.14}$$

onde

$$\vec{K}_L = \lim_{N\to\infty} \vec{K}_{L,N} \quad ,$$

$$f(\vec{K}) = \lim_{N\to\infty} f_N(\vec{K}) \quad \text{e} \tag{5.15}$$

$$f^i_L(\vec{K}) = \lim_{N\to\infty} f^i_{L,N}(\vec{K}) \quad .$$

Suponhamos que em $\vec{K} = \vec{K}_c$ tenhamos um ponto crítico do sistema, ou seja, que a função $f(K)$ apresente uma singularidade em $\vec{K} = \vec{K}_c$. Supondo $f^{(i)}_L(K)$ analítica, mesmo em $\vec{K} = \vec{K}_c$, e admitindo a existência de um único ponto crítico, concluímos, de (5.14), que

$$\vec{K}_L(\vec{K}_c) = \vec{K}_c \quad , \tag{5.16}$$

ou seja, que $\vec{K} = \vec{K}_c$ é um ponto fixo da equação do grupo de re

normalização

$$\vec{K}_L = \vec{K}_L(\vec{K}) \quad . \tag{5.17}$$

Por outro lado, admitimos que $f_L^i(\vec{K})$ e $\vec{K}_L(\vec{K})$ sejam funções analíticas mesmo em $\vec{K} = \vec{K}_c$, o que nos permite escrever as expansões

$$K_{L,\ell}(\vec{K}) - K_{c,\ell} = \sum_{p_1=1}^{\infty} \sum_{p_2=1}^{\infty} \sum_{p_m=1}^{\infty} \lambda_{\vec{p},\ell}^{(L)} \prod_{i=1}^{m} (K_i - K_{c,i})^{p_i}$$

e (5.18)

$$f_L^{(i)}(\vec{K}) = \sum_{p_1=0}^{\infty} \sum_{p_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{p_m=0}^{\infty} \phi_{\vec{p}}^{(L)} \prod_{i=1}^{m} (K_i - K_{c,i})^{p_i} \quad .$$

O procedimento usual em cálculos de grupo de renormalização no espaço real consiste em escolher uma função plausível para $P(\{v_i\}_N | \{w_i\}_{N/L^d})$ que possibilite a obtenção da relação de recorrência (5.17) e de uma expressão para $f_L^{(i)}(\vec{K})$. A partir dos coeficientes das séries (5.18) obtemos os expoentes críticos do modelo, que caracterizam o seu comportamento na vizinhança do ponto crítico, cuja localização é estimada pela relação (5.16). Devemos alertar que em geral não é possível demonstrar a validade das conjecturas formuladas acima, após a expressão (5.11). Entretanto, o sucesso do método no cálculo de expoentes e temperaturas críticas faz com que freqüentemente se adote uma postura pragmática quanto a estas questões fundamentais. Em algumas situações extremamente simples, tal como a do modelo de Ising unidimensional[104], é possível mostrar exatamente a validade de uma transformação nos moldes da

que descrevemos. Para modelos mais complicados, freqüentemente se observa que tentativas de obter transformações de grupo de renormalização exatas introduzem interações no modelo renormalizado que não estavam presentes no modelo original. A eliminação dessas interações implica um caráter aproximado para a transformação.

A proposta de Nightingale[101] envereda por outros caminhos. Inicialmente, como $\vec{K}_L(\vec{K})$ e $f_L^{(i)}(\vec{K})$ são supostamente analíticas, suas propriedades podem ser aproximadas pelas propriedades correspondentes de $\vec{K}_{L,N}(\vec{K})$ e $f_{L,N}^{(i)}(\vec{K})$, associadas a sistemas finitos. Admitindo que saibamos calcular a energia livre de um sistema finito $f_N(\vec{K})$, vemos que a equação (5.13) é insuficiente para determinarmos $\vec{K}_{L,N}(\vec{K})$ e $f_{L,N}^{(i)}(\vec{K})$, como pretendemos. Uma relação adicional pode ser buscada na conjectura de Kadanoff[104]. Na transformação de grupo de renormalização reduzimos as dimensões lineares do sistema de um fator L. Isto nos permite escrever a seguinte relação entre os comprimentos de correlação do sistema original e do sistema renormalizado

$$\xi_{N/L^d}(\vec{K}_{L,N}) = \frac{1}{L}\ \xi_N\ (\vec{K}) \quad . \tag{5.19}$$

Portanto, caso possamos calcular os comprimentos de correlação de sistemas finitos, a equação (5.19) é suficiente para determinar a relação entre $\vec{K}_{L,N}$ e $\vec{K}$, no caso em que m=1, ou seja, quando $\vec{K}$ é um escalar. Em seguida, estimamos $K_L(K)$ e $f_L^{(i)}$ e obtemos informações sobre o comportamento crítico do modelo. Finalmente, a equação (5.19) no limite termodinâmico será dada por

$$\xi(\vec{K}_L) = \frac{1}{L}\ \xi(\vec{K}) \quad , \tag{5.20}$$

implicando, ressalvados os casos de pontos fixos triviais, a divergência do comprimento de correlação no ponto fixo da relação de recorrência $\vec{K}_L = \vec{K}_L(\vec{K})$.

5C. MATRIZES DE TRANSFERÊNCIA PARA MODELOS DE VÉRTICES COM CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICAS E HELICOIDAS

Para que possamos utilizar o grupo de renormalização fenomenológico introduzido acima no estudo de modelos de vértices bidimensionais, devemos saber calcular a energia livre e o comprimento de correlação dos sistemas finitos correspondentes. Temos duas possibilidades: 1) Consideramos modelos definidos em redes finitas, comparando, por exemplo, dois modelos definidos em quadrados de lados n e n/L . 2) Estudamos modelos unidimensionais, isto é, definidos em tiras de largura finita e comprimento infinito. Comparamos, então, os comprimentos de correlação e energias livres de dois modelos definidos em tiras de larguras n e n/L . Nos cálculos que relataremos, optamos pela segunda alternativa.

O conceito de matriz de transferência, tal como é utilizado habitualmente no estudo de modelos de vértices com condições de contorno periódicas, foi introduzido no capítulo 1. Para uma tira de largura n definimos dois conjuntos adjacentes de n ligações verticais S e S' . A matriz de transferência $T(\phi,\phi')$ é a soma sobre os graus de liberdade internos (as ligações horizontais) dos pesos estatísticos associados aos n vértices compreendidos entre S e S' (ver a ex-

pressão (1.11)). Para uma tira de largura n, a matriz de transferência tem dimensão $2^n \times 2^n$. Supondo que Λ_1 seja o maior autovalor desta matriz, vimos que, se mantivermos constante a largura do sistema e aumentarmos indefinidamente o seu comprimento m, teremos, no limite $m \to \infty$, que a função partição é dada por

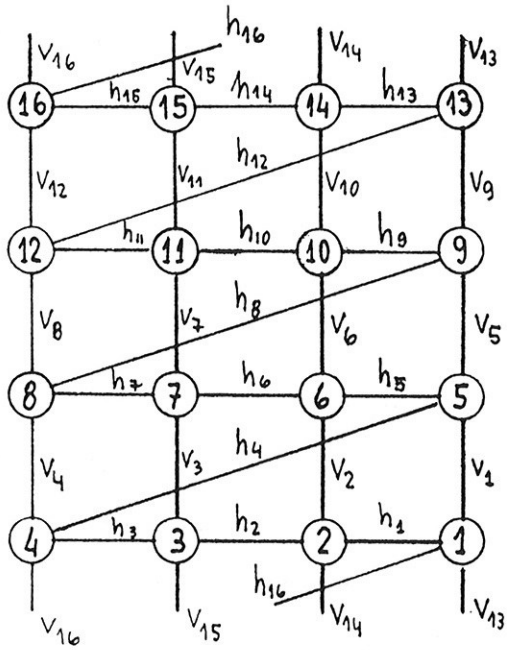
$$Z_{nm} \sim \Lambda_1^m \quad . \tag{5.21}$$

Assim, o cálculo da função partição de modelos de vértices definidos em tiras de largura finita se reduz a encontrar o maior autovalor de uma matriz finita. Vários exemplos desses cálculos podem ser encontrados em um trabalho de Plascak e Salinas[106]. Um aspecto interessante é que estes modelos de vértices unidimensionais podem apresentar transições de fases.

Podemos formular uma definição alternativa para a matriz de transferência, adequada para tratar de modelos de vértices com condições de contorno helicoidais. A utilidade desta formulação foi reconhecida inicialmente por Kramers e Wannier[107], que a aplicaram ao modelo de Ising. Domb[108] generalizou esta proposta para o modelo de Ising tridimensional.

Vamos considerar que temos uma tira com N vértices, N ligações verticais, N ligações horizontais e largura n. As condições de contorno são helicoidais, isto é, o vértice situado mais à esquerda de uma fila está ligado ao vértice situado mais à direita na fila acima. Numeramos as ligações seqüencialmente, a partir de um certo ponto e percorrendo a rede ao longo da hélice formada pelas ligações horizontais. Para um sistema com $N=16$ e $n=4$ teríamos a situação esquema

tizada na figura abaixo. A energia associada a cada vértice é função do sentido das setas nas quatro ligações nele incidentes.



Atribuindo valores ± 1 aos v_i e h_i conforme a convenção (4.2), escrevemos a hamiltoniana do modelo como

$$H = \sum_{i=1}^{N} E(v_i , h_{i-1} , v_{i-n} , h_i) \quad , \tag{5.22}$$

onde, ao impormos condições helicoidais de contorno, teremos

$$v_o = v_N \ , \ v_{-1} = v_{N-1} \ , \ \ldots \ , \ v_{1-n} = v_{N-n+1} \ ;$$
$$h_o = h_N \quad . \tag{5.23}$$

A função partição do modelo será dada por

$$Z_N = \sum_{\{v_i\}} \sum_{\{h_i\}} \prod_{i=1}^{N} e^{-E(v_i,h_{i-1},v_{i-n},h_i)/kT} \quad . \qquad (5.24)$$

Em seguida, agruparemos as ligações em N conjuntos de $(n+1)$ elementos definidos por

$$S_i = \left\{ v_{i-1}, v_{i-2}, \ldots, v_{i-n}, h_{i-1} \right\} \quad , \qquad (5.25)$$

com $i = 1,2,3,\ldots,N$ e $S_{N+1} = S_1$. Observamos que nesta definição S_i e S_{i+1} não são disjuntos, tendo $n-1$ elementos em comum. Podemos, agora, escrever a contribuição do vértice i para a energia do modelo como função das configurações de S_i e de S_{i+1}. Como as configurações podem ser indexadas por uma variável $\phi_i = 1,2,\ldots,2^{n+1}$, reescrevemos a função partição (5.24) na forma

$$Z_N = \sum_{\phi_1=1}^{2^{n+1}} \sum_{\phi_2=1}^{2^{n+1}} \cdots \sum_{\phi_N=1}^{2^{n+1}} \prod_{i=1}^{N} T(\phi_i,\phi_{i+1}) = \mathrm{Tr}\, \underset{\sim}{T}^N \quad , \qquad (5.26)$$

onde a matriz de transferência $\underset{\sim}{T}$ é definida por

$$T(\phi_i,\phi_{i+1}) = \begin{cases} 0 & \text{se } \phi_i \text{ e } \phi_{i+1} \text{ são incompatíveis;} \\ e^{-E(\phi_i,\phi_{i+1})/kT} & \text{, se } \phi_i \text{ e } \phi_{i+1} \text{ são compatíveis .} \end{cases} \qquad (5.27)$$

Vemos, portanto, que em uma linha da matriz de transferência teremos apenas 4 elementos não nulos, pois, dada a configuração ϕ_i, temos quatro configurações ϕ_{i+1} compatíveis com ela. O fato da matriz de transferência ser esparsa é de grande utilidade nos cálculos numéricos. Ordenando de maneira conveniente

os vetores S_i , fica fácil escrever a matriz de transferência para um valor arbitrário de n .

Comparando as duas alternativas apresentadas para definir a matriz de transferência de um modelo de vértices unidimensional, podemos ressaltar que: 1) Obtemos uma matriz esparsa ao impormos condições de contorno helicoidais, o que nem sempre acontece com condições de contorno periódicas (nos modelos de 6 vértices, a matriz de transferência com condições de contorno periódicas é bloco-diagonal). 2) Para uma tira de largura n , a matriz de transferência para condições de contorno periódicas tem 2^n linhas e 2^n colunas. O tamanho desta matriz duplica ao impormos condições de contorno helicoidais. 3) O modelo de 12 vértices tem uma matriz de transferência hermitiana para condições de contorno periódicas (vide apêndice 1). Já para condições de contorno helicoidais, a matriz de transferência deste modelo não é hermitiana. 4) Enquanto para modelos com condições de contorno periódicas a função partição é dada por $\Lambda_1^{N/n}$ no limite termodinâmico, onde N/n é o comprimento da tira e Λ_1 é o maior autovalor da matriz de transferência, ao impormos condições de contorno helicoidais teremos $Z_N = \Lambda_1^N$.

O cálculo do comprimento de correlação do modelo a partir de sua matriz de transferência pode ser encontrado no trabalho de Kac[109]. A título de ilustração, para o caso de condições de contorno helicoidais, vamos calcular a função de correlação

$$\Gamma_N(T,r) = \langle v_1 \, v_{1+nr} \rangle \tag{5.28}$$

entre as configurações de duas ligações verticais situadas na

mesma coluna e separadas por uma distância r . Teremos então, de (5.26), que

$$\Gamma_N(T,r) = Z_N^{-1} \sum_{\phi_1=1}^{2^{n+1}} \sum_{\phi_2=1}^{2^{n+1}} \cdots \sum_{\phi_N=1}^{2^{n+1}} v_1 \, v_{1+nr} \prod_{i=1}^{\pi} T(\phi_i,\phi_{i+1}) =$$

$$= Z_N^{-1} \sum_{\phi_1=1}^{2^{n+1}} \sum_{\phi_{1+nr}=1}^{2^{n+1}} v_1 \, T^{nr}(\phi_1,\phi_{1+nr}) \, v_{1+nr} \, T^{N-nr}(\phi_{1+nr},\phi_1) \; . \tag{5.29}$$

Consideremos, agora, o conjunto dos autovetores pela direita da matriz de transferência $\{\vec{x}_i\}$, definidos por

$$\underset{\sim}{T} \cdot \vec{x}_i = \Lambda_i \vec{x}_i \quad , \quad i = 1,2,\ldots,2^{n+1} \quad . \tag{5.30}$$

Construímos a matriz $\underset{\sim}{X}$ de maneira que sua coluna j seja formada pelas componentes de $\vec{x}_j$. Então as relações (5.30) podem ser escritas

$$\underset{\sim}{T} \cdot \underset{\sim}{X} = \underset{\sim}{X} \cdot \underset{\sim}{D} \tag{5.31}$$

onde

$$\underset{\sim}{D} = \mathrm{Diag}(\Lambda_1,\Lambda_2,\ldots,\Lambda_{2^{n+1}}) \quad . \tag{5.32}$$

Analogamente, podemos considerar o conjunto de autovetores pela esquerda da matriz de transferência

$$\vec{y}_i \cdot \underset{\sim}{T} = \vec{y}_i \Lambda_i \quad , \quad i = 1,2,\ldots,2^{n+1} \quad . \tag{5.33}$$

Definindo a matriz $\underset{\sim}{Y}$ tal que a linha i seja formada pelas

componentes de $\vec{y}_i$, reescrevemos as equações (5.33) como

$$\underset{\sim}{Y} \cdot \underset{\sim}{T} = \underset{\sim}{D} \cdot \underset{\sim}{Y} \quad . \tag{5.34}$$

De (5.30) e (5.33), teremos que

$$(\Lambda_i - \Lambda_j)\ \vec{y}_i \cdot \vec{x}_j = 0 \quad . \tag{5.35}$$

Assim, os autovetores serão ortogonais quando estão associados a autovalores diferentes. Caso ocorram degenerescências podemos lançar mão de algum processo de ortogonalização de maneira que, uma vez devidamente normalizados os autovetores, tenhamos

$$\vec{y}_i \cdot \vec{x}_j = \delta_{i,j} \tag{5.36}$$

ou seja

$$\underset{\sim}{Y} \cdot \underset{\sim}{X} = \underset{\sim}{1} \quad ; \tag{5.37}$$

donde concluímos que

$$\underset{\sim}{Y} = \underset{\sim}{X}^{-1} \quad . \tag{5.38}$$

De (5.31) teremos

$$\underset{\sim}{T} = \underset{\sim}{X}\ \underset{\sim}{D}\ \underset{\sim}{X}^{-1} = \underset{\sim}{X}\ \underset{\sim}{D}\ \underset{\sim}{Y} \quad , \tag{5.39}$$

ou, explicitamente

$$T(i,j) = \sum_{k=1}^{2^{n+1}} \Lambda_k\ x_k(i) y_k(j) \quad . \tag{5.40}$$

Da ortonormalidade dos autovetores vem

$$T^r(i,j) = \sum_{k=1}^{2^{n+1}} \Lambda_k^r \, x_k(i) \, y_k(j) \quad . \tag{5.41}$$

A substituição de (5.41) em (5.29) leva a

$$\Gamma_N(T,r) = Z_N^{-1} \sum_{k,\ell=1}^{2^{n+1}} \Lambda_k^{nr} \, \Lambda_\ell^{N-nr} \, \langle x_k|v_1|y_\ell\rangle\langle x_\ell|v_1|y_k\rangle \quad , \tag{5.42}$$

onde

$$\langle x_k|v_1|y_\ell\rangle = \sum_{\phi_1=1}^{2^{n+1}} x_k(\phi_1) \; v_1 \; y_\ell(\phi_1) \quad . \tag{5.43}$$

No limite termodinâmico, teremos então, para $r\to\infty$

$$\Gamma(T,r) \sim \langle x_1|v_1|y_1\rangle^2 + \left(\frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}\right)^{nr} \langle x_2|v_1|y_1\rangle\langle x_1|v_1|y_2\rangle \quad , \tag{5.44}$$

e o comprimento de correlação é

$$\xi(T,r) = \left[\ell n \left(\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}\right)^n \right]^{-1} \quad . \tag{5.45}$$

O cálculo acima, quando efetuado para o caso de condições de contorno periódicas, resulta em

$$\xi(T,r) = \left[\ell n \left(\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}\right) \right]^{-1} \quad . \tag{5.46}$$

Uma das limitações que impusemos no nosso cálculo foi a de su-

por as duas ligações envolvidas na função de correlação como estando situadas na mesma coluna. Isto não é necessário, mas optamos por manter esta restrição, uma vez que o resultado final não é alterado pela sua eliminação.

5D. RESULTADOS PARA A TEMPERATURA CRÍTICA E PARA O EXPOENTE ν

Aplicamos o grupo de renormalização fenomenológico a dois modelos de vértices: o modelo ferroelétrico de 12 vértices e um modelo de 16 vértices equivalente ao modelo de Ising numa rede quadrada anisotrópica. No processo de renormalização, admitimos que apenas a temperatura do modelo fosse modificada e, portanto, o conjunto de interações $\vec{K}$ tem apenas um elemento, ou seja, a transformação se dá num espaço unidimensional. A linearização da equação do grupo de renormalização (5.18) fica, portanto, reduzida a

$$K_L(K) - K_c = \sum_{p=1}^{\infty} \lambda_p^{(L)} (K-K_c)^p \quad . \tag{5.47}$$

Vamos definir o expoente y como

$$\lambda_1^{(L)} = L^y \quad , \tag{5.48}$$

e escrever o comprimento de correlação do sistema bidimensional como função da variável reduzida $\tau \equiv K-K_c$. A relação de escala (5.20), considerando o termo de primeira ordem em (5.47), resulta em

$$\xi(L^y\tau) \sim L^{-1}\, \xi(\tau) \quad . \tag{5.49}$$

Escolhendo $L = \tau^{-\frac{1}{y}}$, teremos

$$\xi(\tau) \sim \tau^{-\frac{1}{y}} \xi(1) \quad . \tag{5.50}$$

Identificamos, portanto, o expoente y com o inverso do expoente ν que caracteriza o comportamento do comprimento de correlação na vizinhança do ponto crítico.

Para obter os resultados abaixo, calculamos os comprimentos de correlação de dois sistemas unidimensionais de larguras n e $n' = n-1$. A relação de recorrência do grupo de renormalização é então definida a partir da equação (5.19), com $L = \frac{n}{n-1}$. O ponto fixo não trivial da equação de grupo de renormalização constitui uma estimativa para a temperatura crítica do modelo bidimensional e o expoente ν pode ser estimado a partir de

$$\left(1 + \frac{1}{\nu_n}\right) \cong \frac{n\left[\dot{\xi}_n(0)/\dot{\xi}_{n-1}(0)\right]}{n\left[n/(n-1)\right]} \quad , \tag{5.51}$$

onde

$$\dot{\xi}(\tau) \equiv \frac{d\xi}{d\tau} \quad . \tag{5.52}$$

Para calcular o comprimento de correlação dos modelos unidimensionais, obtivemos os dois maiores autovalores de sua matriz de transferência. Claramente, a precisão das estimativas é incrementada ao considerarmos sistemas unidimensionais de larguras crescentes. Por outro lado, vimos que o aumento em uma unidade da largura do modelo unidimensional implica a duplicação

da matriz de transferência associada. Portanto, o limite superior da largura dos modelos unidimensionais que consideramos foi imposto pelo tempo necessário para efetuar os cálculos no computador. No caso de modelos com condições de contorno periódicas, bloco-diagonalizamos a matriz de transferência utilizando teoria de grupos antes de calcular numericamente os seus autovalores. Uma explanação disto pode ser encontrada no apêndice 2. Já para modelos com condições de contorno helicoidais, o fato da matriz de transferência ser esparsa incrementa consideravelmente a rapidez do cálculo de seus dois maiores autovalores por métodos iterativos. Os aspectos numéricos relacionados com os cálculos efetuados são discutidos no apêndice 3.

Os resultados para o modelo de 12 vértices com condições de contorno periódicas (3.2) podem ser encontrados na tabela 1, que relaciona estimativas para $Z_c = e^{-\frac{E}{kT_c}}$ e para ν obtidas a partir de modelos unidimensionais de largura igual ou inferior a 8. São considerados seis valores para o parâmetro $\zeta = E/E'$. As estimativas para este mesmo modelo submetido a condições de contorno helicoidais estão na tabela 2. Neste caso, foram considerados modelos unidimensionais de largura igual ou inferior a 9. Os resultados para o modelo de 12 vértices são apresentados na forma de gráficos nas figuras 16 e 17.

$\zeta = 2$ $\qquad z_{c,B} = 0{,}17157$ $\qquad z_o = 0{,}055728$

n	$z_{c,n}$	ν_n
3	0,15711500	1,32281
4	0,12713754	1,03601
5	0,11242518	0,97044
6	0,10525549	0,95952
7	0,10171230	0,96418
8	0,09991605	0,97162

$\zeta = 1$ $\qquad z_{c,B} = \frac{1}{3}$ $\qquad z_o = 0,2$

n	$z_{c,n}$	ν_n
3	0,28363586	1,05740
4	0,29328729	0,95892
5	0,28704290	0,92826
6	0,28013124	0,92822
7	0,27519931	0,93767
8	0,27207939	0,94861

$\zeta = \frac{1}{2}$ $\qquad z_{c,B}$ $\qquad z_o = 0,39039$

n	$z_{c,n}$	ν_n
3	0,42472724	0,92601
4	0,45779363	0,87494
5	0,46783721	0,84634
6	0,46903156	0,84402
7	0,46740729	0,85684
8	0,46524498	0,87566

$\zeta = \frac{1}{3}$ $\qquad z_{c,B} = 0,58975$ $\qquad z_o = 0,5$

n	$z_{c,n}$	ν_n
3	0,50742270	0,89502
4	0,54334948	0,84354
5	0,55938466	0,80881
6	0,56563497	0,79395
7	0,56736360	0,79627
8	0,56715959	0,80967

$\zeta = \frac{1}{4}$ $\qquad z_{c,B} = 0.64780 \qquad z_o = 0,57195$

n	$z_{c,n}$	ν_n
3	0,56410369	0,88735
4	0,59872374	0,83059
5	0,61657382	0,79203
6	0,62536962	0,76870
7	0,62930096	0,76068
8	0,63071520	0,76489

$\zeta = \frac{1}{5}$ $\qquad z_{c,B} = 0,68914 \qquad z_o = 0,62340$

n	$z_{c,n}$	ν_n
3	0,60625166	0,88739
4	0,63868220	0,82563
5	0,65671836	0,78448
6	0,66669694	0,75633
7	0,67197126	0,74083
8	0,67454728	0,73690

TABELA 1 - Resultados dos cálculos de grupo de renormalização fenomenológico para o modelo ferroelétrico de 12 vértices com condições de contorno periódicas. As estimativas foram obtidas a partir da comparação de dois sistemas unidimensionais de larguras n e (n-1). Estão indicados os valores de $z_{c,B} = e^{-\frac{E}{kT_{c,B}}}$ e $z_o = e^{-\frac{E}{kT_o}}$, onde $T_{c,B}$ e T_o são, respectivamente, a temperatura crítica na aproximação de Bethe (5.5) e a temperatura abaixo da qual foi demonstrado que os zeros da função partição do modelo se dispõem sobre o círculo unitário (5.4).

$\zeta = 2$

n	$z_{c,n}$	ν_n
3	0,052959817	1,33108
4	0,078346631	1,15129
5	0,090241482	1,06366
6	0,094997287	1,02277
7	0,096751839	1,00443
8	0,097352212	0,99687
9	0,097526405	0,99314

$\zeta = 1$

n	$z_{c,n}$	ν_n
3	0,19417511	1,27706
4	0,23339737	1,11834
5	0,25204825	1,04047
6	0,26068100	1,00307
7	0,26456503	0,98657
8	0,26623155	0,97885
9	0,26692300	0,98011

$\zeta = \frac{1}{2}$

n	z_c	ν
3	0,38299787	1,25108
4	0,41870541	1,10051
5	0,43664550	1,02298
6	0,44630372	0,98231
7	0,45166761	0,96122
8	0,45467562	0,95106
9	0,45636544	0,94888

$\zeta = \frac{1}{3}$

n	z_c	ν
3	0,49262761	1,24906
4	0,52247557	1,09774
5	0,53779513	1,01947
6	0,54653687	0,97621
7	0,55181607	0,95162
8	0,55510245	0,93822
9	0,55718220	0,93177

$\zeta = \frac{1}{4}$

n	z_c	ν
3	0,56495065	1,24484
4	0,59030387	1,09738
5	0,60344838	1,01907
6	0,61116536	0,97450
7	0,61603964	0,94982
8	0,61922218	0,93203
9	0,62135662	0,92321

$\zeta = \frac{1}{5}$

n	z_c	ν
3	0,61683873	1,24517
4	0,63882430	1,09813
5	0,65028434	1,01974
6	0,65712219	0,97429
7	0,66153092	0,94615
8	0,66451919	0,92941
9	0,66659980	0,91886

TABELA 2 - Estimativas do grupo de renormalização fenomenológico para o modelo ferroelétrico de 12 vértices com condições de contorno helicoidais.

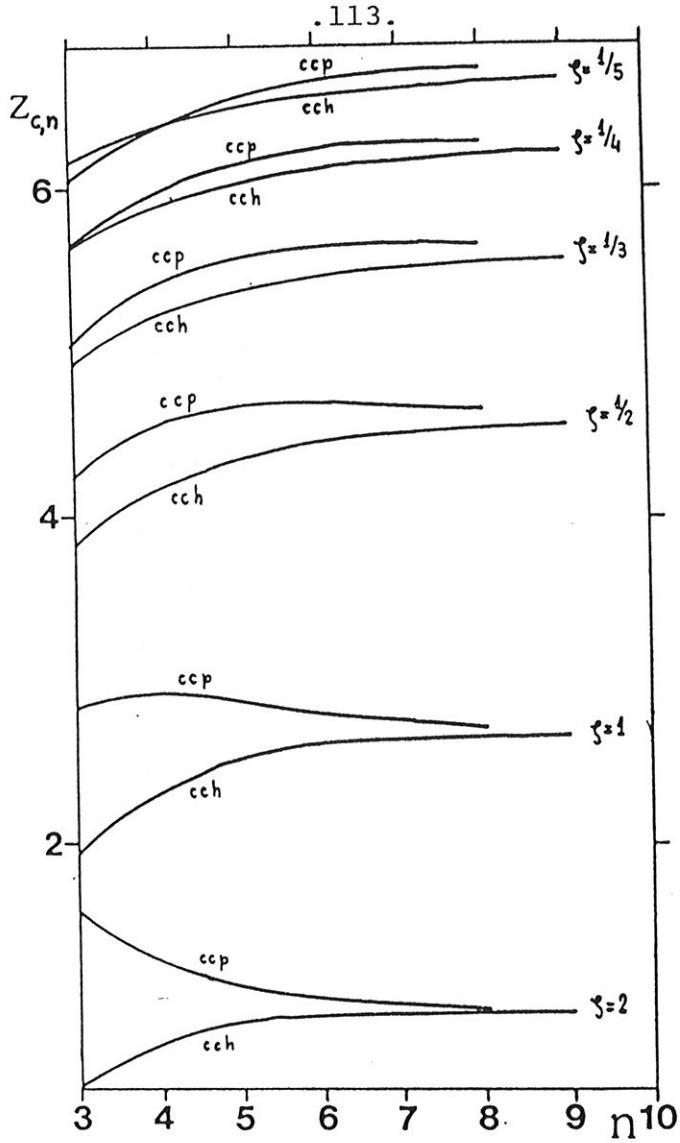


FIG. 16 - Estimativas dos cálculos de grupo de renormalização fenomenológico para a atividade crítica z_c do modelo de 12 vértices. São apresentados resultados obtidos a partir de modelos com condições de contorno periódicas (ccp) e helicoidais (cch).

Como vimos no capítulo 4, podemos converter o modelo de 16 vértices em um modelo de Ising com interações de primeiros e segundos vizinhos e com termos de quatro spins. Para observarmos o desempenho do grupo de renormalização fenomenológico em uma situação em que os valores exatos das grandezas a serem estimadas sejam conhecidos, estudamos um modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising anisotrópico na rede quadrada. Da expressão (4.3) podemos concluir que o modelo com

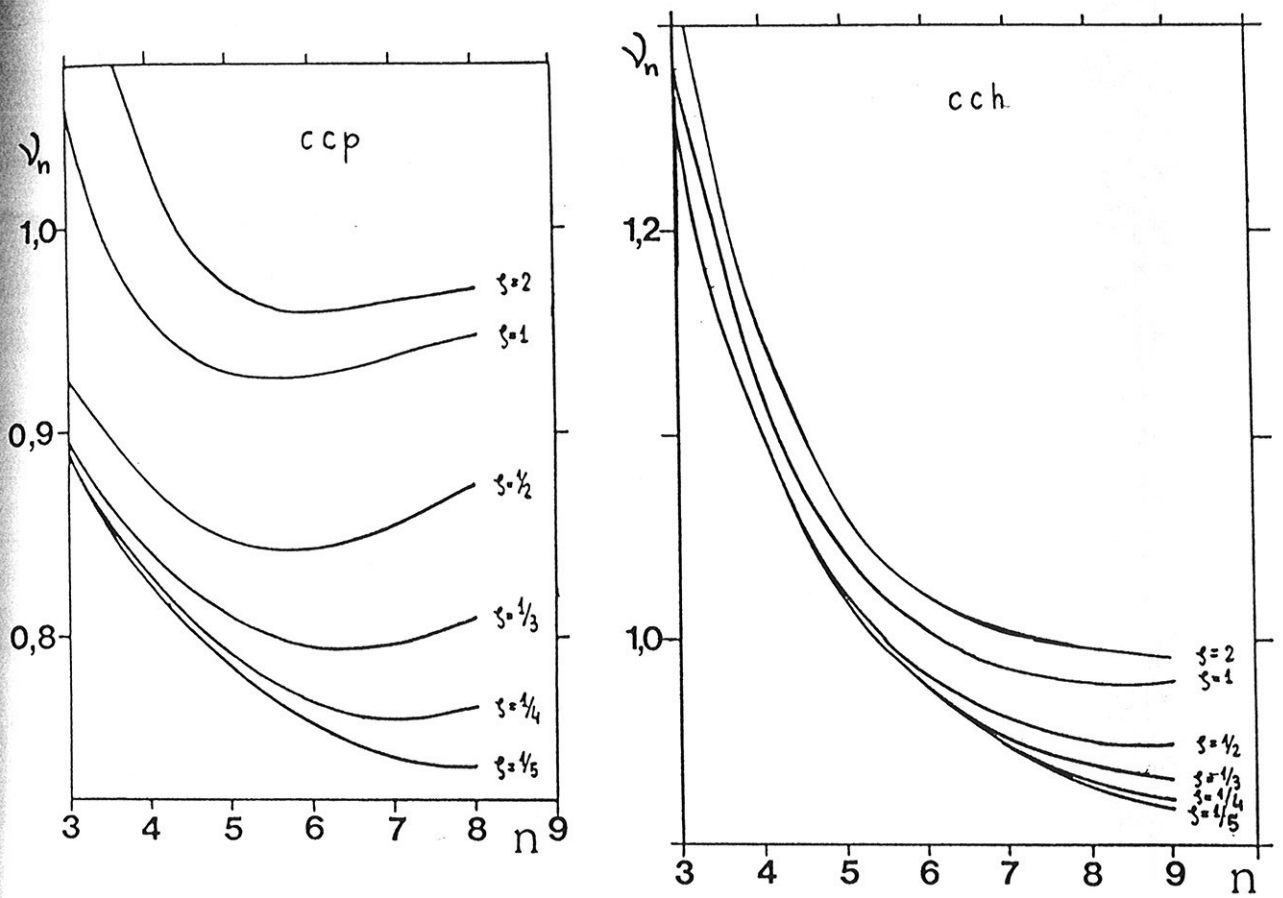


FIG. 17 - Estimativas para o expoente crítico ν do modelo de 12 vértices.

$$E_1 = -2J(1+\alpha) \qquad E_4 = -2J(1-\alpha)$$
$$E_2 = 2J(1+\alpha) \qquad E_5 = E_6 = E_7 = E_8 = 0 \tag{5.53}$$
$$E_3 = 2J(1-\alpha)$$

é eqüivalente ao modelo de Ising ferromagnético com interações de primeiros vizinhos e constantes de intercâmbio J entre spins situados ao longo de uma direção e αJ entre spins situados ao longo da direção ortogonal. Este modelo foi resolvido exatamente por Onsager[91], e sabe-se que a temperatura crítica é dada por

$$\cosh\left[\frac{2J}{kT_c}\right]\cosh\left[\frac{2\alpha J}{kT_c}\right] = \operatorname{senh}\left[\frac{2J}{kT_c}\right] + \operatorname{senh}\left[\frac{2\alpha J}{kT_c}\right] \qquad (5.54)$$

e que $\nu=1$. Nas tabelas 3 e 4 apresentamos os resultados dos cálculos de grupo de renormalização fenomenológico para $\alpha=1$ (caso isotrópico) e $\alpha=2$. Definimos $z \equiv \exp[-J/kT]$. Nas figuras 18 e 19 apresentamos esses mesmos resultados em gráficos.

$\alpha = 1$ $\qquad z_c = 0{,}64360$

n	z_c	ν
3	0,63969666	1,03928
4	0,64205922	1,02131
5	0,64294361	1,01329
6	0,64317412	1,00894
7	0,64333632	1,00659

$\alpha = 2$ $\qquad z_c = 0{,}73736$

n	z_c	ν
3	0,73507046	1,04256
4	0,73649549	1,02562
5	0,73694490	1,01775
6	0,73712829	1,01339
7	0,73721644	1,01068

TABELA 3 - Estimativas para o modelo de Ising com condições de contorno periódicas. Os valores exatos de z_c, obtidos a partir da equação (5.54) estão indicados.

$\alpha = 1$

n	z_c	ν
3	0,624858	1,06027
4	0,635628	1,03877
5	0,639540	1,02639
6	0,641271	1,01886
7	0,642147	1,01412
8	0,642634	1,01094
9	0,642926	1,00860

$\alpha = 2$

n	z_c	ν
3	0,716229	1,16008
4	0,726435	1,10592
5	0,730778	1,07725
6	0,732993	1,05993
7	0,734264	1,04841
8	0,735056	1,04032
9	0,735582	1,03452

TABELA 4 - Estimativas para o modelo de Ising com condições de contorno helicoidais.

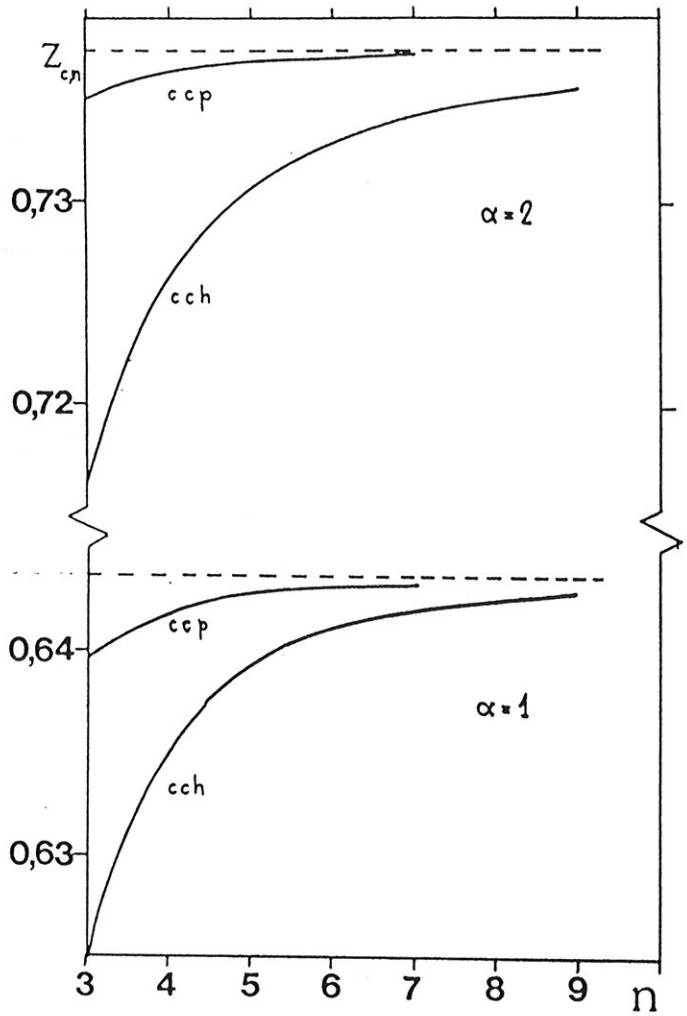


FIG. 18 - Estimativas para a atividade crítica z_c do modelo de Ising. Os valores exatos estão indicados por linhas tracejadas.

Podemos tentar descrever o comportamento das estimativas para valores crescentes de n introduzindo termos não lineares na relação de escala (5.19) para o comprimento de correlação. Nos nossos cálculos $N \propto n$ e $N/L^d \propto n-1$. Reescrevemos a relação (5.19) como

$$\xi(\tau, n^{-1}) = L\ \xi(L^y \tau, Ln^{-1}) \quad , \qquad (5.55)$$

onde consideramos apenas o termo linear em (5.47). Vamos admitir termos não lineares em τ e n^{-1}. Uma aproximação melhor

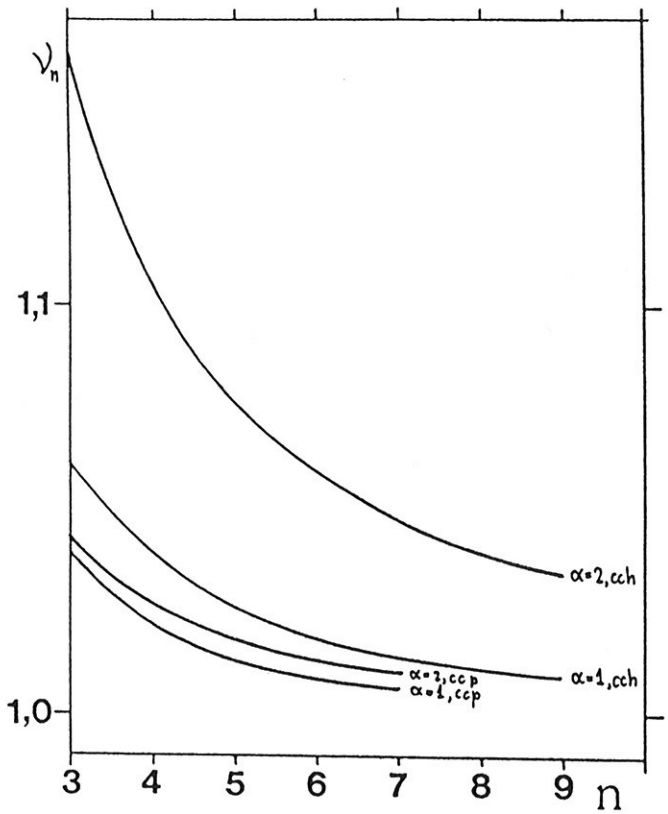


FIG. 19 - Estimativas para o expoente crítico ν do modelo de Ising. O valor exato é $\nu=1$.

seria, então,

$$\xi(\tau,n^{-1}) = L\ \xi(L^{y}\tau + \alpha L^{y_1}\tau^{2}\ ,\ Ln^{-1} + \beta L^{t}n^{-2}) \quad . \qquad (5.56)$$

Utilizando a relação (5.56) nas equações (5.19) e (5.51) para a temperatura crítica e o expoente ν, poderemos concluir que

$$\tau_n \cong \frac{\beta(t-2)}{y\ \frac{1}{\xi}\left[\frac{\partial\xi}{\partial\tau}\right]_{(0,1)}}\ n^{t-y-2}\ , \qquad (5.57)$$

$$\nu_n \cong \frac{1}{y} - \frac{\left[\left(\frac{\partial^2\xi}{k^2}\right)_{(0,1)} \frac{\beta(t-2)}{\frac{y}{\xi}\left(\frac{\partial\xi}{\partial k}\right)_{(0,1)}} - \beta(1+y)\right]}{\left(\frac{\partial\xi}{\partial k}\right)_{(0,1)}} (t-2)n^{t-2} . \tag{5.58}$$

Vemos que as estimativas devem convergir para seu valor exato de forma monotônica, com uma lei de potência em n. Definindo os expoentes e_τ e e_ν através das relações

$$\tau_n \sim n^{-e_\tau} \quad \text{e} \quad \nu_n - \frac{1}{y} \sim n^{-e_\nu} , \tag{5.59}$$

teremos

$$e_\nu = e_\tau + y . \tag{5.60}$$

Este resultado foi obtido também por Derrida e De Sèze, de forma independente[110]. Para o modelo de Ising, Onsager determinou todos os autovalores da matriz de transferência de um modelo unidimensional de largura n[91]. É possível, portanto, calcular exatamente τ_n e ν_n para qualquer n e, consequentemente, determinar os valores de e_τ e e_ν. Chega-se aos resultados[110] $e_\tau=3$ e $e_\nu=2$, consistentes com (5.60), pois para o modelo de Ising $y=1$.

Iniciaremos a análise das estimativas que obtivemos pelos resultados referentes ao modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising, pois neste caso o comportamento das estimativas é bem descrito pelas expressões (5.59) de correções não lineares à hipótese de escala. De fato, podemos efetuar um ajuste com expressões do tipo $f_n = A + Bn^{-x}$ dos resultados ex-

pressos na tabela 3, obtendo os valores indicados na tabela 5 para os parâmetros A , B e x . Observamos, pelos valores dos

α	Estimativas	A	B	x	$\overline{d^2}$
1	$z_{c,n}$	0,64358	-0,13861	3,2536	$7,2 \times 10^{-13}$
1	ν_n	1,0001	0,41074	2,1399	$2,4 \times 10^{-9}$
2	$z_{c,n}$	0,73734	-0,098736	3,4348	$1,1 \times 10^{-12}$
2	ν_n	1,0031	0,33420	1,9454	$7,6 \times 10^{-10}$

TABELA 5 - Ajustes de funções $f_n = A + Bn^{-x}$ às estimativas para o modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising, submetido a condições de contorno periódicas. O desvio quadrático médio $\overline{d^2} \equiv \frac{1}{n_{max}} \sum_{n=1}^{n_{max}} (A+B_n^{-x}-f_n)^2$ indica a qualidade dos ajustes.

desvios quadráticos médios, que os ajustes são de boa qualidade, podendo-se atribuir boa parte dos desvios à incerteza numérica com que as estimativas foram calculadas. A comparação dos valores do parâmetro A com os valores exatos para z_c e ν confirma esta impressão. Notamos erros inferiores a 3×10^{-3}% para z_c e 0,3% para ν. Os expoentes e_z e e_ν que descrevem os comportamentos assintóticos das estimativas diferem, aproximadamente, de uma unidade, como poderíamos prever a partir da relação (5.60).

Sabemos que para o modelo de Ising submetido a condições de contorno periódicas e com a formulação usual para a matriz de transferência, tal como é feito no trabalho de Onsa-

ger[91], os valores exatos são $e_z=3$ e $e_\nu=2$ [110]. Entretanto, em princípio não é possível garantir que estes mesmos valores serão encontrados para o modelo de Ising tal como o formulamos neste trabalho. Os nossos resultados parecem apontar nesta direção, o que talvez fique mais claro observando a tabela 6, onde apresentamos ajustes de três pontos calculados a partir das nossas estimativas. Observando os parâmetros dos ajus-

$\alpha = 1$, z_c

n	A	B	x
3	0,64358	-0,14020	3,2656
4	0,64359	-0,13464	3,2312
5	0,64359	-0,13062	3,2093

$\alpha = 1$, ν

n	A	B	x
3	1,00018	0,41017	2,1395
4	0,99910	0,35904	2,0073
5	1,00192	0,80376	2,6461

$\alpha = 2$, z_c

n	A	B	x
3	0,73733	-0.10117	3,4600
4	0,73734	-0,09262	3,3859
5	0,73735	-0,08578	3,3309

$\alpha = 2$, ν

n	A	B	x
3	1,00363	0,34489	1,9857
4	1,00289	0,31852	1,9042
5	1,00232	0,28928	1,8211

TABELA 6 - Ajustes de funções $f_n = A+Bn^{-x}$ às estimativas associadas a três valores consecutivos n , n+1 e n+2 . Os resultados acima se referem ao modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising sob condições de contorno periódicas.

tes de três pontos, notamos que é possível que no limite $n \to \infty$ tenhamos $e_z=3$ e $e_\nu=2$. Os valores dos parâmetros A , B e X ajustados às estimativas de ν para valores grandes de n não são confiáveis, pois neste caso a diferença entre valores sucessivos de ν_n não é muito maior que a incerteza numérica associada às estimativas.

As estimativas para o modelo de Ising submetido a condições de contorno helicoidais foram analisadas de forma semelhante e os resultados são apresentados nas tabelas 7 e 8.

α	Estimativas	A	B	x	$\overline{d^2}$
1	$z_{c,n}$	0,64367	-0,48819	2,9639	$1,6 \times 10^{-10}$
1	ν_n	0,99437	0,31176	1,4128	$5,7 \times 10^{-8}$
2	$z_{c,n}$	0,73724	-0,26565	2,3097	$2,3 \times 10^{-11}$
2	ν_n	1,00347	0,79030	1,4734	$1,4 \times 10^{-9}$

TABELA 7 - Ajustes de funções $f_n = A+Bn^{-x}$ às estimativas para o modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising, submetido a condições de contorno helicoidais .

$\alpha = 1 , z_c$

n	A	B	x
3	0,64379	-0,47042	2,9244
4	0,64366	-0,50943	2,9938
5	0,64362	-0,53784	3,0337
6	0,64360	-0,55782	3,0575
7	0,64360	-0,56866	3,0689

$\alpha = 1 , \nu$

n	A	B	x
3	0,98453	0,27124	1,1610
4	0,99395	0,33394	1,4487
5	0,99878	0,45901	1,7464
6	0,99902	0,47406	1,7713
7	0,99594	0,29942	1,4396

$\alpha = 2 , z_c$

n	A	B	x
3	0,73717	-0,26857	2,3222
4	0,73723	-0,26388	2,3055
5	0,73726	-0,25956	2,2925
6	0,73729	-0,25427	2,2780
7	0,73730	-0,24988	2,2669

$\alpha = 2$, ν

n	A	B	x
3	1,00422	0,79578	1,4840
4	1,00410	0,79426	1,4819
5	1,00139	0,74746	1,4214
6	1,00260	0,77773	1,4553
7	1,00741	1,00884	1,6460

TABELA 8 - Ajustes de três pontos às estimativas referentes ao modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising sob condições de contorno helicoidais.

Fica evidente que a precisão dos ajustes e das extrapolações é menor neste caso, quando comparada com os resultados obtidos sob condições de contorno periódicas. Os valores obtidos para os expoentes e_z e e_ν , particularmente no caso $\alpha=2$, parecem diferir daqueles obtidos no caso anterior, mas isto pode ser efeito de correções de ordem superior à hipótese de escala. Entretanto, é possível que estes expoentes sejam sensíveis a mudanças nas condições de contorno[111].

Finalmente, observamos que as estimativas por nós obtidas para o expoente ν do modelo de Ising com $\alpha=2$ são sistematicamente melhores do que aquelas calculadas por Sneddon[112]. Sneddon emprega a definição usual de matriz de transferência para modelos de Ising. Já nos nossos cálculos o modelo de Ising fica definido na rede medial de um modelo de 16 vértices. Para o caso do modelo de Ising anisotrópico, nos nossos cálculos a direção em que medimos a largura do modelo unidimensional é equivalente àquela ao longo da qual medimos o comprimento de cor

relação (basta que os níveis de energia (4.1) do modelo obedeçam à relação $E_5 + E_7 = E_6 + E_8$). Este fato não ocorre nos cálculos de Sneddon, o que explicaria a dependência relativamente forte de suas estimativas para ν com o parâmetro α.

As estimativas que obtivemos para o modelo de 12 vértices resistem a uma análise nas linhas daquela que efetuamos para o modelo de Ising. A simples observação das figuras 16 e 17 mostra que as curvas $z_{c,n} \times n$ e $\nu_n \times n$ não são sempre monotônicas e, portanto, não poderiam ser descritas por funções do tipo $f_n = A + Bn^{-x}$ na região coberta pelos nossos cálculos. As estimativas para o modelo de 12 vértices submetido a condições de contorno helicoidais são, em geral, monotônicas no intervalo considerado, mas ajustes de 3 pontos calculados para este caso revelam uma variação grande e sistemática dos parâmetros de ajuste com o valor de n, evidenciando que o regime assintótico não foi atingido até os valores máximos de n que consideramos.

Mesmo sem efetuar extrapolações, podemos concluir que no modelo de 12 vértices a temperatura crítica é inferior àquela prevista pela aproximação de Bethe, mas superior à temperatura limite do teorema de Suzuki e Fisher para a distribuição dos zeros da função partição[98]. No que se refere às estimativas para ν, pouco se pode concluir, pela observação da figura 17, quanto aos valores assintóticos. Caso tivéssemos encerrado os cálculos em ordens mais baixas de n, observaríamos uma convergência aparente das estimativas que nos levaria a conclusões errôneas. Uma das maneiras de se prevenir contra esta armadilha consiste em fazer ajustes de três pontos às estimativas e observar a sua consistência.

Podemos conjecturar que para o modelo de 12 vértices tenhamos efetivamente um comportamento universal, com $\nu=1$. É claro que tal conjectura é bastante audaciosa frente à realidade de nossas estimativas para o modelo. Entretanto, vamos apresentar uma evidência numérica adicional a seu favor. Qualquer tentativa de extrapolar as estimativas para o modelo de 12 vértices deve levar em conta termos de ordem superior àqueles considerados para o modelo de Ising. Após algumas tentativas, nos convencemos de que provavelmente teríamos também correções logarítmicas na forma de escala do modelo de 12 vértices. Apresentamos na tabela 9 os ajustes de funções plausíveis a algumas de nossas estimativas para o modelo de 12 vértices, com condições de contorno periódicas. Não conseguimos ajustar funções às estimativas de ν para valores menores de ζ, com um grau mínimo de confiabilidade, talvez porque neste caso a região em que se localizam as nossas estimativas para ν esteja muito afastada do valor assintótico.

$\underline{\zeta = 2}$

$$z_{c,n} \cong A + Bn^{-x} + Cn^{-(x+y)} \ln n$$

$A = 0{,}097373$ $\quad B = 255{,}98$ $\quad C = -720{,}06$

$x = 5{,}086$ $\quad y = 1{,}086$ $\quad \overline{d^2} = 4{,}7 \times 10^{-11}$

$$\nu_n \quad A + Bn^{-x} \ln^{-2} n + Cn^{-(x+y)} \ln^{-1} n$$

$A = 1{,}0397$ $\quad B = -17{,}051$ $\quad C = 58{,}566$

$x = 1{,}397$ $\quad y = 1{,}128$ $\quad \overline{d^2} = 2{,}2 \times 10^{-8}$

$\zeta = 1$

$z_{c,n} \cong A + Bn^{-x} + Cn^{-(x+y)} \ln n$

$A = 0,26485$ $B = 91,312$ $C = -257,19$

$x = 4,013$ $y = 1,044$ $\overline{d^2} = 1,1 \times 10^{-9}$

$\nu_n \cong A + Bn^{-x} \ln n + Cn^{-(x+y)} \ln^2 n$

$A = 1,0142$ $B = -66,596$ $C = 190,12$

$x = 3,093$ $y = 1,025$ $\overline{d^2} = 6,3 \times 10^{-10}$

$\zeta = \frac{1}{2}$

$z_{c,n}$ $A + Bn^{-x} \ln^{-1} n + Cn^{-(x+y)}$

$A = 0,44807$ $B = 8,3911$ $C = -23,272$

$x = 1,985$ $y = 0,9898$ $\overline{d^2} = 3,5 \times 10^{-10}$

TABELA 9 - Ajustes de algumas estimativas para o modelo de 12 vértices submetido a condições de contorno periódicas.

5E. VERIFICAÇÃO DA FORMA DE ESCALA PARA A ENERGIA LIVRE DOS SISTEMAS UNIDIMENSIONAIS

Vimos no item 5B qual é a forma de escala prevista pelo argumento de Kadanoff para a energia livre. Da equação (5.13) podemos escrever a seguinte relação de escala pa

ra modelos unidimensionais de largura n , considerando apenas o termo linear em (5.47)

$$f(\tau,n^{-1}) = L^{-d} f_L^i(\tau,n^{-1}) + \frac{L^y\tau + K_c}{\tau + K_c} L^{-d} f(L^y\tau,Ln^{-1}) \quad . \qquad (5.61)$$

Na temperatura crítica $\tau=0$ temos

$$f(0,n^{-1}) = g_L(0,n^{-1}) + L^{-d} f(0,Ln^{-1}) \quad . \qquad (5.62)$$

Escolhendo L tal que $Ln^{-1} = 1$ teremos

$$f(0,n^{-1}) = g_n(0,n^{-1}) + n^{-d} f(0,1) \quad . \qquad (5.63)$$

Calculamos as energias livres para modelos unidimensionais de diversas larguras e procuramos estimar os parâmetros da relação de escala (5.63). Estamos interessados particularmente no valor de d , que a teoria prevê ser igual à dimensionalidade espacial do modelo. Obviamente estes cálculos podem ser efetuados com maior precisão para o modelo de Ising, pois conhecemos a sua temperatura crítica exatamente. Os resultados para o modelo de Ising submetido a condições de contorno periódicas e helicodais podem ser vistos nas tabelas 10 e 11, respectivamente. Utilizamos para estes cálculos os valores exatos das temperaturas críticas. Nas tabelas 12 e 13 apresentamos valores para a energia livre de modelos unidimensionais de 12 vértices, calculados nas temperaturas críticas estimadas para este modelo, indicadas na tabela 9.

$\alpha = 1$	
n	$f(0,n^{-1})$
2	-4,35935
3	-4,28347
4	-4,25584
5	-4,24283
6	-4,23571
7	-4,23139

$\alpha = 2$	
n	$f(0,n^{-1})$
2	-6,48424
3	-6,38193
4	-6,34500
5	-6,43769
6	-6,31823
7	-6,31250

TABELA 10 - Resultados para a energia livre de modelos unidimensionais de 16 vértices de largura n (com condições de contorno periódicas e eqüivalentes ao modelo de Ising) calculados nas temperaturas críticas dos modelos bidimensionais.

$\alpha = 1$	
n	$f(0,n^{-1})$
2	-4,33849
3	-4,27813
4	-4,25394
5	-4,24200
6	-4,23528
7	-4,23116
8	-4,22844
9	-4,22655

$\alpha = 2$	
n	$f(0,n^{-1})$
2	-6,41762
3	-6,35988
4	-6,33527
5	-6,32260
6	-6,31525
7	-6,31062
8	-6,30751
9	-6,30533

TABELA 11 - Valores de energia livre de modelos unidimensionais de 16 vértices (com condições de contorno helicoidais e eqüivalentes ao modelo de Ising) calculados nas temperaturas críticas dos modelos bidimensionais.

$\zeta = 1$, $z_c \cong 0,2648$	
n	$f(0,n^{-1})$
2	-0,22191
3	-0,16882
4	-0,15063
5	-0,14313
6	-0,13954
7	-0,13761
8	-0,13645

$\zeta = 1$, $z_c \cong 0,4481$	
n	$f(0,n^{-1})$
2	-0,36988
3	-0,25839
4	-0,21452
5	-0,19475
6	-0,18505
7	-0,17994
8	-0,17707

TABELA 12 - Resultados para a energia livre de modelos unidimensionais de 12 vértices, calculados nas temperaturas críticas estimadas dos modelos bidimensionais. Condições de contorno periódicas.

$\zeta = 1$, $z_c = 0,2648$	
n	$f(0,n^{-1})$
2	-0,16292
3	-0,15141
4	-0,14492
5	-0,14112
6	-0,13880
7	-0,13734
8	-0,13638

$\zeta = \frac{1}{2}$, $z_c \cong 0,4481$	
n	$f(0,n^{-1})$
2	-0,21259
3	-0,19796
4	-0,18917
5	-0,18366
6	-0,18009
7	-0,17773
8	-0.17609

TABELA 13 - Energia livre de modelos unidimensionais de 12 vértices, calculada nas temperaturas críticas estimadas dos modelos bidimensionais. Condições de contorno helicoidais.

Tendo em vista a previsão (5.63) da teoria de Kadanoff, ajustamos funções do tipo $f_n = A + Bn^{-x}$ às nossas estimativas para as energias livres de modelos de 16 vértices unidimensionais eqüivalentes ao modelo de Ising, relacionadas nas tabelas 10 e 11. Os resultados de ajustes por mínimos quadrados podem ser vistos nas tabelas 14 e 15, para modelos submetidos a condições de contorno periódicas e helicoidais, respectivamente. Nas tabelas 16 e 17 apresentamos ajustes de três pontos para as energias livres do modelo submetido aos dois tipos de condições de contorno.

α	A	B	x	$\overline{d^2}$
1	-4,21846	-0,53007	1,9114	$4,7 \times 10^{-9}$
2	-6,29564	-0,71955	1,9316	$5,3 \times 10^{-9}$

TABELA 14 - Ajustes da função $A + Bn^{-x}$ aos resultados da tabela 10. Condições de contorno periódicas.

α	A	B	x	$\overline{d^2}$
1	-4,21703	-0,39889	1,7143	$5,8 \times 10^{-8}$
2	-6,29294	-0,36688	1,5557	$8,3 \times 10^{-8}$

TABELA 15 - Ajustes da função $A + Bn^{-x}$ aos resultados da tabela 11. Condições de contorno helicoidais.

$\alpha = 2$			
n	A	B	x
2	-4,21759	-0,52539	1,8899
3	-4,21872	-0,54208	1,9342
4	-4,21917	-0,55794	1,9637
5	-4,21917	-0,55762	1,9633

$\alpha = 2$			
n	A	B	x
2	-6,29473	-0,71442	1,9145
4	-6,29598	-0,73361	1,9517
4	-6,29632	-0,74632	1,9692
5	-6,29644	-0,75379	1,9776

Tabela 16 - Ajustes de três pontos aos resultados da tabela 10 para três valores sucessivos n, n+1 e n+2. Condições de contorno periódicas.

$\alpha = 1$			
n	A	B	x
2	-4,21328	-0,39560	1,8227
3	-4,21711	-0,41963	1,7552
4	-4,21833	-0,44965	1,8293
5	-4,21883	-0,47440	1,8757
6	-4,21905	-0,49372	1,9056
7	-4,21917	-0,51037	1,9279

$\alpha = 2$			
n	A	B	x
2	-6,28775	-0,35493	1,4505
3	-6,29289	-0,38485	1,5915
4	-6,29472	-0,41536	1,6782
5	-6,29551	-0,44309	1,7365
6	-6,29592	-0,46749	1,7778
7	-6,29614	-0,48889	1,8086

Tabela 17 - Ajustes de três pontos aos resultados da tabela 11 para três valores sucessivos n , n+1 e n+2. Condições de contorno helicoidais.

Notamos que os resultados são consistentes com um valor $d=2$ para o expoente na relação (5.63), como esperado, particularmente se considerarmos os ajustes de três pontos relacionados nas tabelas 16 e 17. Mais uma vez, os resultados para o modelo submetido a condições de contorno periódicas apresentam uma convergência mais rápida e ajustes de melhor qualidade. É interessante comparar os nossos resultados com os valores exatos da solução de Onsager[91], no caso isotrópico $\alpha=1$. É possível mostrar que estes valores são $A = -4{,}419302$, $B \cong 1{,}188142$ e $x = 2$.

A extrapolação dos resultados para o modelo de 12 vértices é mais difícil. Ajustes de três pontos em geral revelam valores de x crescentes à medida que n aumenta. Isto pode ser devido à necessidade de incluir correções de ordem superior na relação de escala (5.63). A verificação numérica desta hipótese não foi possível neste caso, face ao número reduzido de algarismos significativos dos valores calculados para a energia livre, pois conhecemos com pouca precisão a temperatura crítica do modelo. Na tabela 18, apresentamos ajustes de três pontos às energias livres de modelos unidimensionais de 12 vértices, sob condições de contorno periódicas. Pode-se notar a variação dos resultados para x, mas há uma reversão da tendência destes resultados em $n = 6$, não sendo eliminada a possibilidade de uma convergência assintótica para $x = 2$.

Resumindo, podemos afirmar que os nossos cálculos dão algum respaldo à hipótese (5.63) com $d = 2$ para o modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising, não permitindo, porém, estabelecer a validade desta hipótese para o modelo de 12 vértices, possivelmente por não termos atingido o regime assintótico até a ordem que consideramos.

n	A	B	x
2	-0,12813	-0,39083	2,0591
3	-0,13278	-0,52730	2,4423
4	-0,13366	-0,63628	2,6144
5	-0,13383	-0,68801	2,6747
6	-0,13356	-0,55615	2,5301

TABELA 18 - Ajuste de três pontos aos resultados da tabela 12 para o modelo de 12 vértices sob condições de contorno periódicas, com $\zeta = 1$.

CAPÍTULO 6

MODELOS COMPRESSÍVEIS PARA O ÁCIDO QUADRÁTICO

6A. MODELOS COMPRESSÍVEIS

Vamos inicialmente resumir algumas propriedades dos modelos de Ising compressíveis, ou seja, modelos em que as interações de intercâmbio dependem do espaçamento da rede. O modelo de Domb[113] supõe uma hamiltoniana do tipo

$$H = H_{elast} - J(a) \sum_{i,j}' \sigma_i \sigma_j \quad , \tag{6.1}$$

onde H_{elast} é uma função quadrática do deslocamento médio dos pontos da rede em relação às suas posições de equilíbrio e J(a) pode ser tomada como uma função linear deste deslocamento,

$$J(a) = J_o - J_1(a-a_o) \quad , \tag{6.2}$$

a_o sendo o espaçamento de equilíbrio da rede. Através de argumentos simples[113] é possível mostrar que neste modelo, devido à divergência do calor específico, a condição de estabilidade mecânica é violada na vizinhança do ponto crítico. As-

sim, se no modelo de Ising bidimensional rígido ocorre uma transição de segunda ordem, a introdução dos graus de liberdade elásticos no problema, acoplados à interação de troca conforme a expressão (6.2), leva o modelo a apresentar uma transição de fases de primeira ordem.

O modelo de Domb tem a desvantagem de desprezar todas as flutuações das deformações da rede. Estas flutuações são levadas em conta no modelo de Baker-Essam[114], ao preço de não considerar forças de cisalhamento. Em duas dimensões, este modelo pôde ser resolvido exatamente, apresentando uma transição de fases de segunda ordem a pressões positivas. Uma discussão detalhada dos modelos de Ising compressíveis e de seus diagramas de fases pode ser encontrada no trabalho de Salinas[115].

No caso do AQ, a possibilidade da transição de fases ser descontínua[43], associada à observação de uma histerese elástica[53], nos leva naturalmente a considerar modelos compressíveis para a sua explicação[78]. A deformação de grupos C_4O_4 levaria à quebra da degenerescência do estado fundamental do modelo a baixas temperaturas. Numa primeira aproximação, poderíamos considerar os níveis de energia do modelo de 12 vértices como funções lineares de um parâmetro médio de deformação θ e acrescentar um termo elástico à hamiltoniana (como é feito no modelo de Domb). Os níveis de energia do modelo compressível de 12 vértices estão indicados na figura 20. Nos cálculos que apresentaremos a seguir vamos tratar, por simplicidade do caso em que $B=0$. A hamiltoniana do modelo compressível de 12 vértices é dada por

$$H = \sum_{i=1}^{N} E(\xi_i,\theta) + \frac{NC_o}{2}\theta^2 , \qquad (6.3)$$

onde os níveis de energia $E(\xi_i,\theta)$ estão definidos na figura 20.

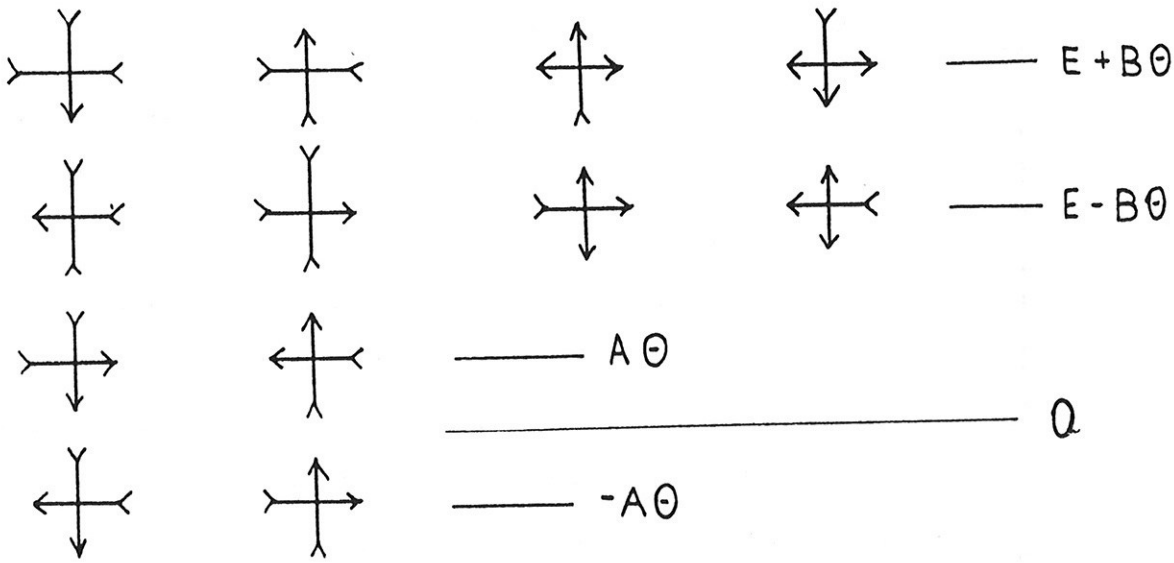


FIG.20 - Níveis de energia do modelo compressível de 12 vértices.

6B. MODELO DE 12 VÉRTICES COMPRESSÍVEL UNIDIMENSIONAL

Como vimos, o modelo de 12 vértices unidimensional rígido não apresenta transição de fases. Vamos estudar o comportamento deste modelo quando permitimos deformações na rede. Consideramos uma cadeia dupla de vértices (n=2) e condições de contorno periódicas. A função partição do modelo é fatorada em uma parte elástica e uma parte configuracional. A segunda parte pode ser obtida a partir da matriz de transferência indicada abaixo

$$\underset{\sim}{T} = \begin{bmatrix} 2\left[\cosh\left(\frac{2A\theta}{kT}\right)+z_E^2\right] & 2z_E\cosh\left(\frac{A\theta}{kT}\right) & 2z_E\cosh\left(\frac{A\theta}{kT}\right) & 2z_E^2 \\ 2z_E\cosh\left(\frac{A\theta}{kT}\right) & 2(1+z_E^2) & 2z_E^2 & 2z_E\cosh\left(\frac{A\theta}{kT}\right) \\ 2z_E\cosh\left(\frac{A\theta}{kT}\right) & 2z_E^2 & 2(1+z_E^2) & 2z_E\cosh\left(\frac{A\theta}{kT}\right) \\ 2z_E^2 & 2z_E\cosh\left(\frac{A\theta}{kT}\right) & 2z_E\cosh\left(\frac{A\theta}{kT}\right) & 2\left[\cosh\left(\frac{2A\theta}{kT}\right)+z_E^2\right] \end{bmatrix}, \tag{6.4}$$

onde

$$z_E \equiv \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) . \tag{6.5}$$

Não é difícil diagonalizar esta matriz. Os autovalores encontrados são

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= \Lambda_2 = 2 , \\ \Lambda_3 &= 4\cosh^2\left(\frac{A\theta}{kT}\right) - 2 , \\ \Lambda_4 &= 4\cosh^2\left(\frac{A\theta}{kT}\right) + 8z_E^2 - 2 . \end{aligned} \tag{6.6}$$

Como $\cosh\left(\frac{A\theta}{kT}\right) \geqq 1$ e $z_E \geqq 0$, Λ_4 é o maior autovalor. Assim, a energia livre é dada por

$$F = -\frac{NkT}{2}\,\ell n\,\Lambda_4 + \frac{NC_o}{2}\,\theta^2 . \tag{6.7}$$

Vamos considerar uma energia livre reduzida definida por

$$f \equiv \frac{F}{NkT} = -\frac{1}{2}\,\ell n\,\Lambda_4 + \frac{C_o}{2kT}\,\theta^2 . \tag{6.8}$$

Encontramos o valor de equilíbrio da deformação θ, representado por θ_o, minimizando (6.8) com relação a θ:

$$\left.\frac{\partial f}{\partial \theta}\right|_{\theta=\theta_o} = 0 \Longrightarrow \frac{C_o\theta_o}{A} = \frac{\operatorname{senh}\left(\frac{2A\theta_o}{kT}\right)}{\cosh\left(\frac{2A\theta_o}{kT}\right) + 4z_E^2} , \tag{6.9}$$

e

$$\left.\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\right|_{\theta=\theta_o} > 0 \Longrightarrow \frac{C_o kT}{A^2} > \frac{1 + 4z_E^2 \cos\left(\frac{2A\theta_o}{kT}\right)}{\left[\cosh\left(\frac{2A\theta_o}{kT}\right) + 4z_E^2\right]^2} . \tag{6.10}$$

Para efetuar os cálculos numéricos, é conveniente introduzir as variáveis

$$b \equiv \frac{2A}{kT} , \quad \eta \equiv \frac{E}{A} \quad \text{e} \quad K \equiv \frac{C_o E}{A^2} . \tag{6.11}$$

Reescrevendo as relações (6.9) e (6.10), vem

$$\frac{K\theta_o}{\eta} = \frac{\operatorname{senh}(b\theta_o)}{\cosh(b\theta_o) + 4\exp(-\eta b)} \equiv h(\theta_o) , \tag{6.12}$$

$$\frac{2K}{\eta b} > \frac{1 + 4\exp(-\eta b)\cosh(b\theta_o)}{\left[4\exp(-\eta b) + \cos(b\theta_o)\right]^2} . \tag{6.13}$$

Podemos, agora, obter curvas $\theta_o(b)$ para várias escolhas dos parâmetros η e K. Notamos que, para $\exp(-\eta b) \geq \frac{1}{2}$, a função $h(\theta_o)$ apresenta um ponto de inflexão, o que faz com que a equação (6.12) tenha mais de uma solução num certo intervalo de valores de b, dependendo do valor de K. Conseqüentemente, concluímos que o modelo apresenta uma transição de fases contí

nua em θ_o, para $K > \ell n \frac{2}{3}$, e descontínua para $K < \ell n \frac{2}{3}$, com um ponto tricrítico localizado em $K_t = \ell n \frac{2}{3}$ e $\eta b_t = \ell n\ 2$. Na figura 21 apresentamos curvas de θ_o contra (b_c/b), para $\eta=2$, notando-se que a curva é contínua para $K = 0,6$ e apresenta um salto $\Delta\theta_o \cong 10,0858$ na transição para $K = 0,1$. Os valores críticos são $b_c \cong 0,63619$ para $K=0,6$ e $b_c \cong 0,18036$ para $K = 0,1$. Podemos expandir a expressão (6.12) em torno de $\theta_o=0$, $b=b_c$ e concluir que o comportamento assintótico de θ na vizinhança de b_c, quando a transição é de segunda ordem, é dado por

$$\theta \sim A(\eta,K)(b-b_c)^{\frac{1}{2}} , \qquad (6.14)$$

como esperado.

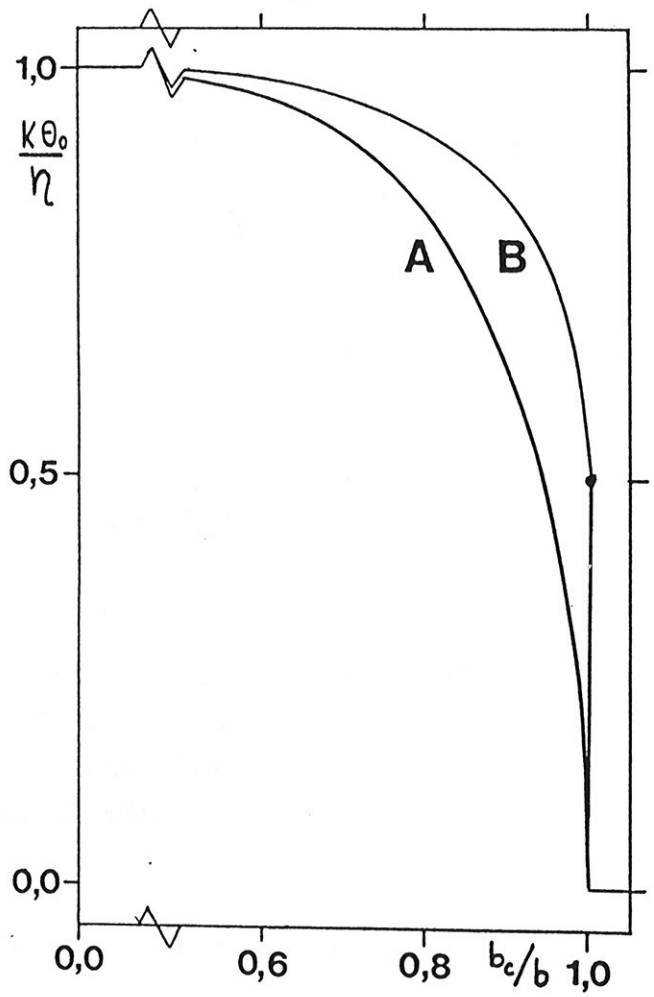


FIG. 21 - Curvas $(K\theta_o/\eta) \times (b_c/b)$ para o modelo unidimensional compressível de 12 vértices. Na curva A, para $K=0,6$ e $\eta=2$, temos $b_c \cong 0,63619$ e notamos que a transição é contínua. Já a curva B, traçada com $K=0,1$ e $\eta=2$, mostra uma transição de fases descontínua em $b_c \cong 0,18036$.

Na figura 22 temos o diagrama de fases do modelo, traçado no plano $\eta b \times K$. As fases de altas temperaturas (simetria C_4) e de baixas temperaturas (simetria C_2) são separadas por uma linha de transições de primeira ordem para $K < \ell n \frac{2}{3}$ e de segunda ordem para $K > \ell n \frac{2}{3}$.

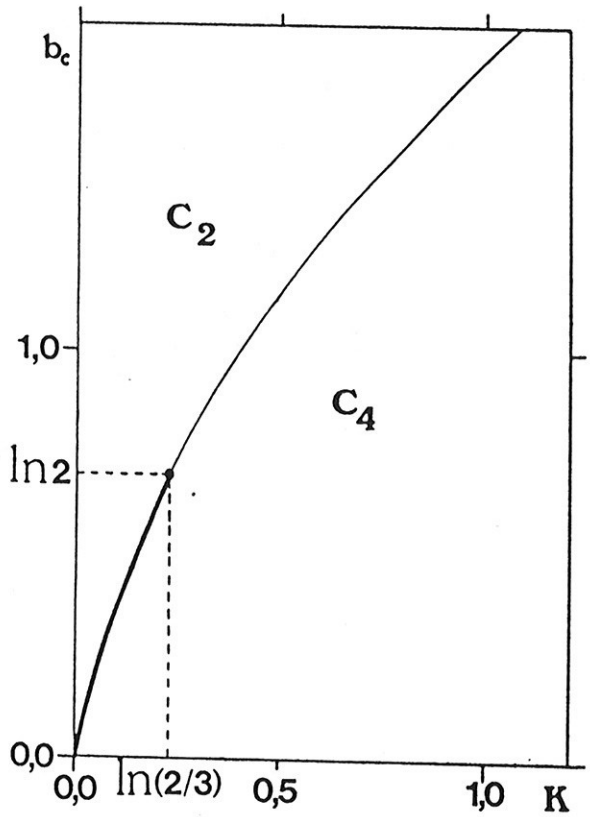


FIG. 22 - Diagrama de fases do modelo unidimensional compressível de 12 vértices no plano $(K, \eta b)$. O ponto tricrítico $(\ell n \frac{2}{3}, \ell n\, 2)$ está indicado. A linha mais forte indica uma transição de primeira ordem.

Concluímos que o modelo unidimensional de 12 vértices, que não apresenta transição de fases quando definido numa rede rígida, mostra transições de primeira ou de segunda ordem quando permitimos deformações da rede e admitimos que os níveis de energia das configurações dependem da amplitude média

das deformações. Seria interessante observar a influência das flutuações nas deformações sobre os nossos resultados.

6C. MODELO DE 12 VÉRTICES COMPRESSÍVEL BIDIMENSIONAL

Como não dispomos de uma solução exata para o modelo de 12 vértices na rede quadrada, também não poderemos resolver exatamente a sua versão compressível, mesmo se desprezarmos as flutuações nas deformações da rede. Entretanto, podemos resolver este modelo na aproximação de Bethe empregada no capítulo 3, considerando os níveis de energia indicados na figura 20 e adicionando um termo elástico à sua energia livre. Os cálculos são mais simples com $B = 0$, razão pela qual nos limitaremos a este caso.

A resolução do modelo de 12 vértices na rede quadrada bidimensional segue de perto o cálculo análogo para o modelo rígido[78]. A energia livre reduzida do modelo compressível pode ser escrita como

$$f_c(p,T) = f_R(p,T,\theta_o) + \frac{C_o}{2kT}\,\theta_o^2 \quad , \tag{6.15}$$

onde θ_o é o valor de θ que minimiza o segundo membro da equação. De fato, a minimização da energia livre é semelhante àquela efetuada para o modelo rígido (capítulo 3), com uma variável e uma equação a mais, substituindo-se E por $2A\theta$ e E' por $E+A\theta$. Assim, a equação correspondente à expressão (3.25) fica

$$p_o = \frac{\frac{1}{2}\left(\gamma^2 - \frac{1}{\gamma^2}\right) + \exp\left[-\frac{b}{2}(\theta+\eta)\right]\left(\gamma - \frac{1}{\gamma}\right)}{\exp(-b\theta) + \frac{1}{2}\left(\gamma^2 + \frac{1}{\gamma^2}\right) + 2\exp\left[-\frac{b}{2}(\theta+\eta)\right]\left(\gamma + \frac{1}{\gamma}\right)} , \qquad (6.16)$$

onde

$$\gamma \equiv \sqrt{\frac{1+p_o}{1-p_o}} , \qquad b \equiv \frac{2A}{kT} , \qquad \eta = \frac{E}{A} . \qquad (6.17)$$

Da minimização da energia livre com relação à variável θ obtemos

$$\frac{K\theta_o}{\eta} = \frac{\frac{1}{2}\left(\gamma^2 + \frac{1}{\gamma^2}\right) - \exp(-b\theta_o)}{\frac{1}{2}\left(\gamma^2 + \frac{1}{\gamma^2}\right) + 2\exp\left[-\frac{b}{2}(\theta_o+\eta)\right]\left(\gamma + \frac{1}{\gamma}\right) + \exp(-b\theta_o)} \qquad (6.18)$$

com $\qquad K \equiv \frac{C_o E}{A^2}$.

Fixada a temperatura, procuramos obter as soluções do sistema de equações (6.16)-(6.18) e entre elas escolher aquela que minimiza a energia livre. Considerando, inicialmente, soluções com $p_o = 0$, vemos que a equação (6.16) é sempre satisfeita e a equação (6.18) assume a forma

$$\frac{K\theta_o}{\eta} = \frac{1 - \exp(-b\theta_o)}{1 + 4\exp\left[-\frac{b}{2}(\theta_o+\eta)\right] + \exp(-b\theta_o)} \qquad (6.19)$$

que apresenta a solução trivial $\theta_o=0$. Para $b > 2K[1+2\exp(-b\eta/2)]/\eta$, a equação admite outra solução, com $\theta_o \neq 0$. Para $p_o \neq 0$, podemos dividir ambos os lados da equação (6.16) por p_o e obter uma expressão explícita para p_o ,

$$\sqrt{1 - p_o^2} = \frac{2\exp\left[-\frac{b}{2}(\theta_o+\eta)\right]}{1 - \exp(-b\theta_o)} , \qquad (6.20)$$

o que permite reescrever a expressão (6.18) na forma

$$\frac{K\theta_o}{\eta} = \frac{1 - 2\exp\left[-b(\theta_o+\eta)\right] \dfrac{1 + \exp(-b\theta_o)}{\left[1 + \exp(-b\theta_o)\right]^2}}{1 + 2\exp\left[-b(\theta_o+\eta)\right] \dfrac{1}{1 - \exp(-b\theta_o)}} . \qquad (6.21)$$

Observamos que $\theta_o=0$ não é solução da equação (6.21). Dependendo do valor de b, a equação (6.21) admite nenhuma, uma ou duas soluções para θ_o. A figura 23 apresenta a curva $p_o \times (b_c/b)$ obtida pela resolução numérica das equações (6.16) e (6.18). A curva $(K\theta_o/\eta) \times (b_c/b)$ é apresentada na figura 24.

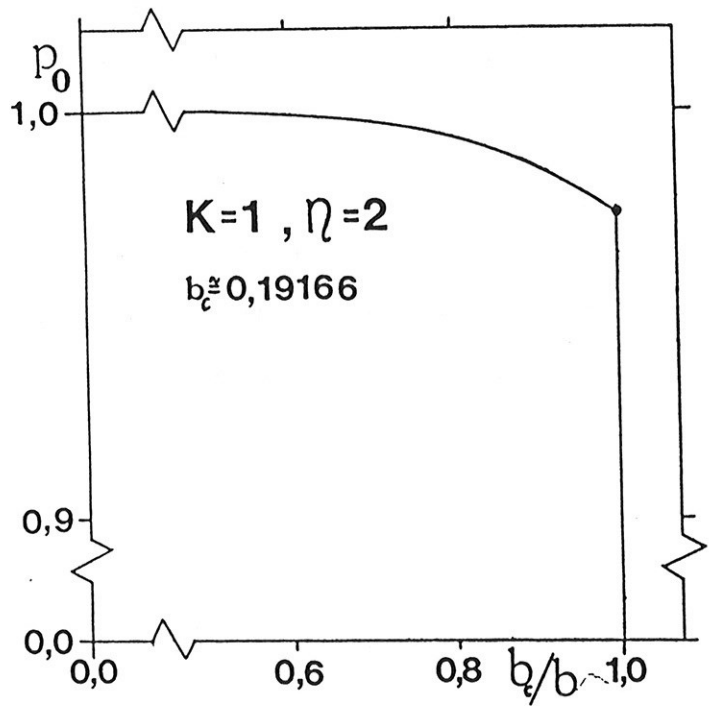


FIG. 23 - Curva $p_o \times (b_c/b)$ para o modelo de 12 vértices bidimensional compressível, calculada com K=1 .

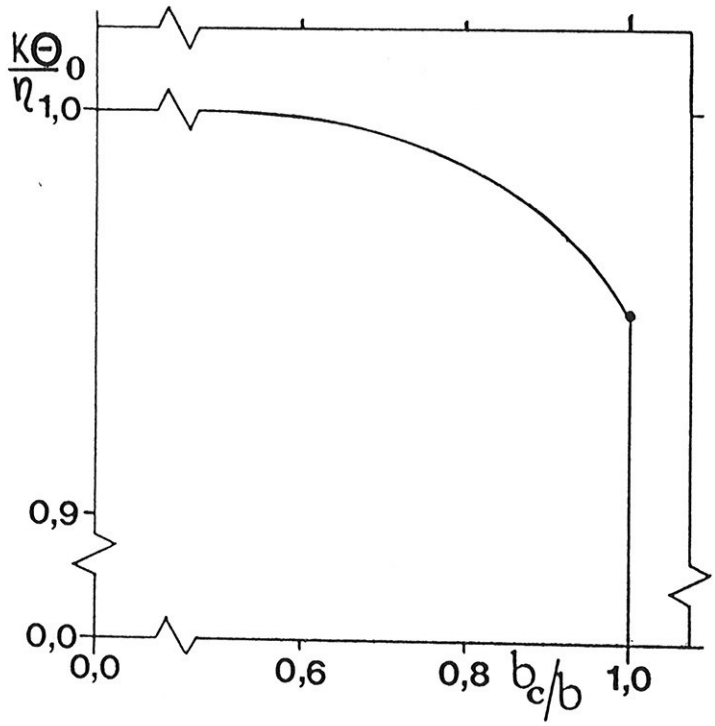


FIG. 24 - Curva $(K\theta_o/\eta) \times (b_c/b)$ para o modelo de 12 vértices bidimensional compressível, calculada com K=1 .

Concluímos que o modelo compressível de 12 vértices, na aproximação de Bethe, apresenta uma transição de fases de primeira ordem com um salto apreciável na polarização espontânea. Este salto se revelou bastante insensível a variações no parâmetro K .

6D. OUTROS MODELOS COMPRESSÍVEIS PARA O AQ

Comentaremos aqui alguns outros trabalhos existentes na literatura onde se procura explicar a transição de fases no ácido quadrático a partir de modelos que incorporam in-

terações entre o ordenamento protônico e os graus de liberdade elásticos da rede.

Matsushita et al.[116] consideram um modelo de 16 vértices na rede quadrada, transformam este modelo em um modelo de Ising e admitem que as constantes de intercâmbio sejam funções lineares de um parâmetro médio de deformação θ. No que se refere às quatro configurações de energia mais baixa, o modelo de Matsushita et al. é idêntico ao nosso modelo compressível de 12 vértices. No modelo de 12 vértices supõe-se que as configurações com os hidrogênios próximos localizados ao longo de uma diagonal do quadrado C_4O_4 se situem a níveis de energia tão altos que possam ser desprezadas. Já na proposta de Matsushita et al. estas configurações são colocadas num nível de energia situado entre os níveis das configurações de energia mais baixa e das configurações uma vez ionizadas. Os autores japoneses resolvem seu modelo numa aproximação de aglomerados, com um aglomerado de dois pseudospins. A interação entre as camadas de ligações de hidrogênio é considerada como sendo dada por produtos de pares de pseudospins situados em planos adjacentes. Um termo de tunelamento também é acrescentado. A solução apresenta uma transição de segunda ordem, o efeito de variação da temperatura crítica para o cristal deuterado é atribuído ao tunelamento e são calculados gráficos para a constante dielétrica e para a constante elástica, com algumas comparações qualitativas com resultados experimentais.

Já afirmamos que a entropia total de transição observada no AQ tem um valor muito baixo, depondo contra modelos que admitam um número grande de configurações de vértices. A atribuição dos níveis de energia precisaria ser, talvez, melhor fundamentada, com base em considerações quantitativas. A im-

portância do tunelamento na transição de fases do AQ é também discutível, fato este que é admitido por Matsushita e Matsubara em trabalho posterior[117]. Mais recentemente, Matsushita e Matsubara[118] efetuaram cálculos utilizando aglomerados de quatro spins e sem termo de tunelamento. Nesta nova aproximação, o modelo apresenta transições de primeira ou segunda ordem, dependendo de parâmetros da hamiltoniana.

Ishibashi[119] propôs um modelo de 6 vértices para o AQ, onde são levadas em conta as seis configurações de energia mais baixa do modelo de Matsushita et al.[116]. Resolvido na aproximação de Bethe, este modelo apresenta uma transição de primeira ordem. Caso admitíssemos que os níveis de energia das configurações moleculares do AQ fossem bem descritos por um modelo de seis vértices, seria possível efetuar cálculos mais aprimorados do que os realizados por Ishibashi, empregando a solução exata para o modelo de seis vértices bidimensional.

Vigren[120] estudou a transição do AQ sem levar em conta nenhum modelo específico, utilizando a teoria de Landau e considerações de simetria. Concluiu que possivelmente o acoplamento entre as deformações locais da rede e o ordenamento protônico induz uma transição de fases de primeira ordem.

COMENTÁRIOS FINAIS

Vamos aqui resumir e agrupar os principais resultados do nosso trabalho.

Propusemos um modelo iônico de 12 vértices para explicar a transição de fase do AQ. Obtivemos alguns resultados exatos para este modelo, tais como a sua entropia de altas temperaturas e uma relação de isomorfismo com um certo modelo de 8 vértices. Resolvendo o modelo de 12 vértices na aproximação de Bethe, constatamos que ele apresenta uma transição de fases de segunda ordem, mesmo se incluirmos o efeito de um termo de interação entre as camadas de ligações de hidrogênio.

Estabelecemos rigorosamente a existência de uma transição de fases no modelo ferroelétrico de 12 vértices e em outros modelos ferroelétricos parecidos.

O estudo do modelo de 12 vértices através do grupo de renormalização fenomenológico nos levou a concluir que a sua temperatura crítica é sistematicamente inferior àquela estimada pela aproximação de Bethe. Uma conclusão definitiva quanto ao valor (ou valores) do expoente ν com que diverge o comprimento de correlação é dificultada pelo comportamento não monotônico das estimativas. Entretanto, mostramos que este comportamento pode ser atribuído a correções não lineares à hipó-

tese de escala, apresentando argumentos que dão respaldo à possibilidade de que o modelo tenha um comportamento universal, com $\nu = 1$.

Obtivemos, também, resultados de cálculos de grupo de renormalização fenomenológico para um modelo de 16 vértices eqüivalente ao modelo de Ising na rede quadrada. Neste caso, as estimativas obtidas convergem monotonicamente para os valores exatos. A convergência de nossas estimativas é mais rápida que aquelas existentes na literatura para o modelo de Ising utilizando a técnica do grupo de renormalização fenomenológico. Isto pode ser atribuído à formulação do modelo de Ising como um modelo de 16 vértices. Além de apresentar resultados para modelos de vértices submetidos a condições de contorno periódicas, desenvolvemos uma maneira de definir a matriz de transferência destes modelos adequada para condições de contorno helicoidais. Neste caso as matrizes de transferência são esparsas, o que é vantajoso nos cálculos numéricos. As estimativas que obtivemos para condições de contorno helicoidais são consistentes com aquelas provenientes de modelos submetidos a condições de contorno periódicas.

Verificamos a forma de escala das energias livres para os modelos unidimensionais que estudamos. Enquanto para o modelo de 16 vértices o comportamento esperado pôde ser observado nos nossos resultados, notamos mais uma vez um comportamento não monotônico nos resultados para o modelo de 12 vértices, dificultando assim afirmações mais conclusivas.

Finalmente, propusemos um modelo de 12 vértices compressível para a transição do AQ. A resolução exata do análogo unidimensional deste modelo pode, curiosamente, apresentar

transições de primeira e de segunda ordem, exibindo um ponto tricrítico. Já o modelo bidimensional, resolvido na aproximação de Bethe, passa por uma transição de fases que é sempre descontínua.

APÊNDICE 1

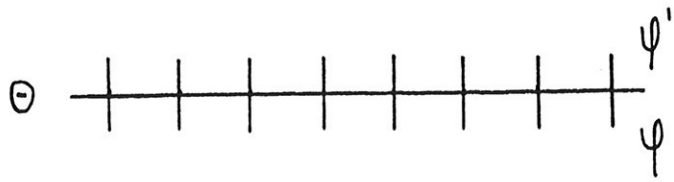
CONDIÇÃO SUFICIENTE PARA QUE A MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA DOS MODELOS DE VÉRTICES COM CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICAS SEJA HERMITIANA

Em geral, as matrizes de transferência para modelos de vértices na rede quadrada não são hermitianas. Mostraremos que, submetido a condições de contorno periódicas, o modelo de 12 vértices satisfaz uma condição suficiente para que a sua matriz de transferência seja hermitiana.

Na notação utilizada no capítulo 1, podemos escrever a matriz de transferência para um modelo de vértices de largura n como

$$T(\phi,\phi') = \sum_{\theta} \exp\left[-\frac{E_n(\phi,\theta,\phi')}{kT}\right] ,$$

que é a expressão (1.11). Nesta definição ϕ e ϕ' indexam as configurações de dois conjuntos adjacentes de n ligações verticais e θ descreve as configurações do conjunto das ligações horizontais situadas entre os dois conjuntos de ligações verticais, como indicamos na figura abaixo



De acordo com a convenção (4.2) podemos associar valores -1 ou 1 a cada ligação, descrevendo as configurações dos três conjuntos de ligações em questão por conjuntos de n valores -1 ou 1. Assim, $\{\sigma_i\}$, com $i = 1,2,\ldots,n$ e $\sigma_i = -1,1$ descreve as configurações do conjunto inferior de ligações verticais (indexado por ϕ), $\{\tau_i\}$ descreve as configurações das ligações verticais indexadas por ϕ' e $\{\rho_i\}$ fica associado ao conjunto de ligações horizontais. Podemos, então, reescrever os elementos (1.11) da matriz de transferência como

$$T(\phi,\phi') = \sum_{\{\rho\}} \prod_{i=1}^{n} z(\sigma_i,\rho_i,\tau_i,\rho_{i+1}) \quad , \qquad \text{(A1.1)}$$

onde $\{\sigma\}$ e $\{\tau\}$ são determinados, respectivamente, por ϕ e ϕ' e $z(\sigma_i,\rho_i,\tau_i,\rho_{i+1})$ é a atividade $\exp[-E_i/kT]$ associada ao vértice i, função das configurações das quatro ligações nele incidentes. Como temos condições de contorno periódicas, vale $\rho_{n+1} = \rho_1$. O elemento transposto àquele explicitado em (A1.1) é dado por

$$T(\phi',\phi) = \sum_{\{\phi\}} \prod_{i=1}^{n} z(\tau_i,\rho_i,\sigma_i,\rho_{i+1}) \quad . \qquad \text{(A1.2)}$$

Vemos, então, que uma condição suficiente para a hermiticidade da matriz de transferência será a validade da relação

$$z(\sigma_i,\rho_i,\tau_i,\rho_{i+1}) = z(\tau_i,\rho_i,\sigma_i,\rho_{i+1}) \qquad \text{(A1.3)}$$

para todo ρ. Em termos da notação do capítulo 1 a validade de (A1.3) é condicionada pela seguintes relações entre os níveis de energia do modelo

$$E(5) = E(8) \quad , \quad E(6) = E(7) \quad ,$$
$$E(9) = E(11) \quad , \quad E(13) = E(15) \; . \tag{A1.4}$$

Os modelos de 4 vértices (3.1) e de 12 vértices (3.2) satisfazem as relações (A1.4), sendo, portanto, hermitianas as matrizes de transferência a eles associadas quando são submetidos a condições de contorno periódicas.

APÊNDICE 2

BLOCO-DIAGONALIZAÇÃO DA MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA DE MODELOS DE VÉRTICES UNIDIMENSIONAIS SUBMETIDOS A CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICAS

Utilizando as simetrias exibidas pelos modelos de vértices com condições de contorno periódicas, é possível efetuar algebricamente a bloco-diagonalização das matrizes de transferência em questão, abreviando, assim, os cálculos numéricos subseqüentes. Para um sistema unidimensional de largura n, lembramos que os estados envolvidos no cálculo da matriz de transferência são as configurações de conjuntos de n ligações verticais. Podemos, de acordo com a convenção (4.2), atribuir valores $+1$ ou -1 para cada ligação, dependendo do sentido da seta. Uma configuração, portanto, ficaria definida por uma n-upla de valores $+1$ ou -1. As n-uplas $|\phi\rangle = \left\{ v_1^{(s)}, v_2^{(s)}, \ldots, v_n^{(s)} \right\}$ podem ser indexadas por um número inteiro

$$\phi = 1 + \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{v_i^{(s)} + 1}{2} \right] \cdot 2^{i-1} \quad , \qquad \text{(A2.1)}$$

que assume os valores $1, 2, \ldots, 2^n$. Em função das condições de contorno periódicas, a hamiltoniana do modelo é invariante sob rotações de $2\pi/n$ em torno do eixo vertical. Outrossim, a invariância sob inversão de setas também é obedecida pelos modelos que consideramos. Ela corresponde a uma operação de re-

flexão horizontal. Assim, o grupo de simetria associado aos modelos que consideramos é o grupo $C_{n,h}$, definido pelo produto direto $C_{n,h} = C_n \otimes S_2$.

A tabela de caracteres $\chi^{(\nu)}(A)$ do grupo de simetria $C_{n,h}$ pode ser obtida pelo produto direto da tabela de caracteres do grupo C_n pela matriz $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$, que constitui a tabela de caracteres do Grupo S_2. Uma vez construída a tabela de caracteres do grupo $C_{n,h}$ (este grupo possui 2n representações irredutíveis de dimensão a), construímos, para cada representação irredutível ν, um operador de projeção

$$p^{(\nu)} = \frac{1}{2n} \sum_{A \in C_{n,h}} \chi^{(\nu)*}(A)\, A \quad . \tag{A2.2}$$

A atuação dos operadores $p^{(\nu)}$ sobre um estado formado por uma combinação linear dos estados $|\phi\rangle$ da base permite identificar uma nova base $|\phi\rangle'$ na qual a matriz de transferência seja bloco-diagonal.

Para maior clareza, vamos apresentar explicitamente os cálculos para $n=2$. Neste caso, a base é composta por quatro elementos:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= (-1,-1) \quad , \quad |2\rangle = (-1,1) \quad , \\ |3\rangle &= (1,-1) \quad , \quad |4\rangle = (1,1) \quad . \end{aligned} \tag{A2.3}$$

As operações de simetria do grupo $C_{2,h}$ atuam sobre os elementos da base como indicado na tabela abaixo

A \ $\|\phi\rangle$	E	C_2	σ_h	$\sigma_h C_2$
$\|1\rangle$	$\|1\rangle$	$\|1\rangle$	$\|4\rangle$	$\|4\rangle$
$\|2\rangle$	$\|2\rangle$	$\|3\rangle$	$\|3\rangle$	$\|2\rangle$
$\|3\rangle$	$\|3\rangle$	$\|2\rangle$	$\|2\rangle$	$\|3\rangle$
$\|4\rangle$	$\|4\rangle$	$\|4\rangle$	$\|1\rangle$	$\|1\rangle$

(A2.4)

Conseqüentemente, a matriz de transferência de um modelo definido numa tira de largura 2 pode ter, no máximo, seis elementos distintos, dispostos da seguinte forma:

$$\underset{\sim}{T} = \begin{pmatrix} t_1 & t_2 & t_2 & t_3 \\ t_4 & t_5 & t_6 & t_4 \\ t_4 & t_6 & t_5 & t_4 \\ t_3 & t_2 & t_2 & t_1 \end{pmatrix} \qquad \text{(A2.5)}$$

A tabela de caracteres do grupo $C_{2,h}$ é dada abaixo

A \ ν	E	C_2	σ_h	$\sigma_h C_2$
1	1	1	1	1
2	1	-1	1	-1
3	1	1	-1	-1
4	1	-1	-1	1

(A2.6)

Consideremos, agora, um estado $|x\rangle$ definido pela combinação linear

$$|x\rangle = x_1|1\rangle + x_2|2\rangle + x_3|3\rangle + x_4|4\rangle \quad . \tag{A2.7}$$

A atuação dos operadores de projeção (A2.2) sobre $|x\rangle$ leva a

$$\begin{aligned}
p^{(1)}|x\rangle &= \frac{1}{2}(x_1+x_4)(|1\rangle + |4\rangle) + \frac{1}{2}(x_2+x_3)(|2\rangle + |3\rangle) \quad , \\
p^{(2)}|x\rangle &= 0 \quad , \\
p^{(3)}|x\rangle &= \frac{1}{2}(x_1 - x_4)(|1\rangle - |4\rangle) \quad , \\
p^{(4)}|x\rangle &= \frac{1}{2}(x_2 - x_3)(|2\rangle - |3\rangle) \quad .
\end{aligned} \tag{A2.7}$$

A nova base é, portanto,

$$\begin{aligned}
|1\rangle' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |4\rangle) \quad , \\
|2\rangle' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |3\rangle) \quad , \\
|3\rangle' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |4\rangle) \quad , \\
|4\rangle' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |3\rangle) \quad ,
\end{aligned} \tag{A2.8}$$

e as coordenadas do vetor $|x\rangle$ nesta base serão dadas por

$$\begin{aligned}
x_1' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_4) \quad , \quad x_2' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 + x_3) \quad , \\
x_3' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_4) \quad , \quad x_4' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 - x_3) \quad .
\end{aligned} \tag{A2.9}$$

A matriz unitária $\underset{\sim}{S}$ que define as transformações das componentes $\vec{x}' = \underset{\sim}{S}\,\vec{x}$ é dada por

$$\underset{\sim}{S} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} . \qquad \text{(A2.10)}$$

A matriz de transferência pode, então, ser transformada para a nova base

$$\underset{\sim}{T}' = \underset{\sim}{S} \times \underset{\sim}{T} \times \underset{\sim}{S}^{+} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2(t_1+t_3) & 4t_2 & 0 & 0 \\ 4t_4 & 2(t_5+t_6) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (2t_1-t_3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(t_5-t_6) \end{pmatrix}, \qquad \text{(A2.11)}$$

o que completa o processo de bloco-diagonalização.

O trabalho necessário para efetuar os cálculos acima cresce rapidamente à medida que aumentamos o valor de n . E laboramos, então, um programa de computador (CNH) com a finalidade de realizar estes cálculos. O programa determina, inicialmente, o número de termos distintos que temos na matriz de transferência e a sua localização na matriz (A2.5). Em seguida, bloco-diagonaliza esta matriz de transferência, fornecendos os elementos da matriz transformada como combinações lineares dos elementos da matriz original. Trata-se, portanto, de um programa de manipulação algébrica. Os resultados do programa, CNH, gravados em fita magnética, são depois utilizados pelos progra

mas que efetuam os cálculos de grupo de renormalização (vide apêndice 3).

Foram efetuados cálculos para valores de n compreendidos entre 2 e 7, para matrizes de transferência hermitianas e não-hermitianas. O limite superior dos valores considerados de n foi imposto pelo tempo de processamento (~2700s para $n=7$, no caso hermitiano). Nos cálculos subseqüentes, observamos que o maior e segundo maior auto-valores estão, sistematicamente, localizados em dois blocos particulares da matriz de transferência transformada. O programa CNH1 calcula apenas os elementos destes blocos. Foi possível processar este novo programa para $n \leq 8$.

APÊNDICE 3

ASPECTOS NUMÉRICOS RELACIONADOS COM OS CÁLCULOS DE GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO FENOMENOLÓGICO

Como vimos no capítulo 5, obtemos estimativas para a atividade crítica z_c e para o expoente crítico ν dos modelos de vértices. As relações (5.45) e (5.46) permitem determinar o comprimento de correlação a partir da razão entre os dois maiores autovalores da matriz de transferência do modelo. Em seguida, estimamos a atividade crítica procurando o ponto fixo da equação (5.19) para dois sistemas de larguras n e n-1

$$\frac{\xi_n(z_{c,n})}{\xi_{n-1}(z_{c,n})} = \frac{n}{n-1} \quad . \tag{A3.1}$$

O expoente crítico ν pode, então ser estimado a partir da relação (5.51)

$$\nu_n = \left\{ 1 + \frac{\ell n \left[\dot{\xi}_n(z_{c,n}) / \dot{\xi}_{n-1}(z_{c,n}) \right]}{\ell n \left[n/(n-1) \right]} \right\}^{-1} \quad . \tag{A3.2}$$

Para modelos de vértices submetidos a condições de contorno periódicas, as estimativas para z_c e ν são calculadas pelo programa GRF1. Este programa utiliza os resultados dos cálculos de teoria de grupos (ver apêndice 2) como dados. São calculados os dois maiores autovalores para um intervalo

$[z_1, z_2]$ de atividades, em passos iguais a Δz. A estimativa $z_{c,n}$ é, então, calculada por interpolação de Laplace. Neste programa, todos os autovalores são calculados através de uma subrotina de biblioteca. O programa indica os blocos de matriz de transformada onde se encontram os dois autovalores de maior módulo. As estimativas para ν são calculadas a partir da expressão (A3.2), derivando-se numericamente o comprimento de correlação. Geralmente, calculamos as estimativas em três aproximações sucessivas, com passos $\Delta z = 10^{-2}, 10^{-4}$ e 10^{-6}. Na melhor aproximação, obtemos 8 algarismos significativos nos valores de $z_{c,n}$ e 4 ou 5 nos de ν_n.

O programa GRF2 vale-se da constatação empírica de que os dois maiores autovalores se encontram sempre em determinados blocos da matriz de transferência transformada. Utilizando os resultados do programa CNH1, são diagonalizados apenas estes dois blocos, com um tempo de processamento sensivelmente reduzido em relação ao tempo correspondente do programa GRF1. Nos modelos de 12 vértices de maior largura que consideramos (N=8) o cálculo de um par de estimativas para z_c e ν, que envolve a determinação da razão entre comprimentos de correlação em três valores de z, demora cerca de 2000s na UPC do computador Burroughs B6900 do CCE-USP.

Para os modelos de vértices submetidos a condições de contorno helicoidais, já dissemos que nos métodos iterativos para cálculo de autovalores o caráter esparso da matriz de transferência é explorado. Após algumas tentativas com outros métodos numéricos, optamos por empregar uma generalização do método da potência para determinar os dois maiores autovalores da matriz de transferência[121]. Observamos que a convergência

do processo iterativo que empregamos pode se tornar muito lenta para sistemas de larguras relativamente grandes, na medida em que os dois maiores autovalores da matriz de transferência assumem valores muito próximos. O núcleo do método da potência é constituído pela multiplicação da matriz de transferência por um vetor. Notamos que freqüentemente uma escolha conveniente do vetor inicial pode ser decisiva para a convergência do processo, particularmente em cálculos com matrizes relativamente grandes. A largura máxima que consideramos (n = 9) foi determinada pelo fato de que para larguras maiores o método convergia para o primeiro e o terceiro autovalores. Talvez um método numérico mais sofisticado permita chegar a larguras maiores. Entretanto, provavelmente também envolveria um tempo de processamento maior. Observamos que no programa DGRFH1, que calcula as estimativas para os modelos com condições de contorno helicoidais, todos os cálculos são realizados em dupla precisão, pois os erros de arredondamento podem afetar bastante os resultados do processo iterativo.

REFERÊNCIAS

1. M. E. Lines e A. M. Glass, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials", Clarendon Press, Oxford (1977).
2. L. D. Landau e E. M. Lifshitz, "Statistical Physics", Pergamon, London (1969).
3. B. M. McCoy e T. T. Wu, "The Two-Dimensional Ising Model", Harward University Press, Cambridge, Mass. (1973).
4. V. L. Ginzburg, Fiz. Tverd. Tela 2, 2031 (1960).
5. M. E. Fisher, Phys. Rev. 176, 257 (1968).
6. B. Y. Balagurov e V. G. Vaks, Zh. eksp. teor. Fiz. 65, 1600 (Sov. Phys. JETP 38, 799) (1974).
7. T. Natterman, Ferroelectrics 29, 75 (1980).
8. D. Blankschtein, E. Domany e R. M. Hornreich, Phys. Rev. Lett. 49, 1716 (1982).
9. J. C. Slater, J. Chem. Phys. 9, 16 (1941).
10. Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. 3, 273 (1948).
11. H. B. Silsbee, E. A. Uehling e V. H. Schmidt, Phys. Rev. 133, 165 (1964).
12. R. Blinc e S. Svetina, Phys. Rev. 147, 423, 430 (1966).
13. V. G. Vaks e V. I. Zinenko, Zh. eksp. teor. Fiz. 64, 65 (Sov. Phys. JETP 37, 330) (1973).

14. J. F. Nagle em "Phase Transitions and Critical Phenomena", vol. 3, ed. por C. Domb e M. S. Green, Academic Press(1974)

15. E. H. Lieb, Phys. Rev. Lett. 19, 108 (1967).

16. R. J. Baxter, Ann. Phys. (NY) 70, 193 (1972).

17. S. R. Salinas e J. F. Nagle, Phys. Rev. B 9,4920 (1972).

18. G. R. Allen, J. Chem. Phys. 60, 3299 (1974).

19. R. Youngblood, B. C. Frazer, J. Eckert e G. Shirane,Phys. Rev. B 22, 228 (1980).

20. R. W. Youngblood, Ferroelectrics 35, 73 (1981).

21. R. J. Baxter, "Exactly Solved Models in Statistical Mechanics", Academic Press (1982).

22. E. H. Lieb e F. Y. Wu em "Phase Transitions and Critical Phenomena", vol. 1, ed. por C. Domb e M. S. Green, Academic Press (1972).

23. L. P. Kadanoff em "Phase Transitions and Critical Phenomena", vol. 5a, ed. por C. Domb e M. S. Green, Academic Press (1976).

24. B. Sutherland, Phys. Letters 26A, 532 (1968).

25. R. J. Baxter, Phys. Rev. B 1, 2199 (1970).

26. B. Sutherland, J. Math. Phys. 11, 3183 (1970).

27. C. Fan e F. Y. Wu, Phys. Rev. B 2, 723 (1970).

28. R. J. Baxter e S. B. Kelland, J. Phys. C 7,L403(1974).

29. L. P. Kadanoff e F. J. Wegner, Phys. Rev. B 4,3989 (1971).

30. L. P. Kadanoff, Phys. Rev. Lett. 39, 903 (1977).

31. A. B. Zisook, J. Phys. A 13, 2451 (1980).

32. M. P. Nightingale, Phys. Letters 59A, 486 (1977).

33. M. N. Barber, J. Phys. A 12, 679 (1979).

34. J. Oitmaa, J. Phys A 14, 1159 (1981).

35. S. Cohen, I. R. Lacher e I. D. Park, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3480 (1959).

36. E. Barth, J. Helwig, H. E. Müser e J. Petersson, Z. Phys. B 34, 393 (1979).

37. D. Semmingsen, Tetrahedron Lett. 11, 807 (1973), Acta Chem. Scand. 27, 3961 (1973).

38. Y. Wang, G. Stucky e J. M. Williams, J. C. S. Perkin II, 35 (1974).

39. D. Semmingsen e J. Feder, Solid State Commun. 15, 1369 (1974).

40. D. Semmingsen, F. J. Hollander e T. F. Koetzle, J. Chem. Phys. 66, 4405 (1977).

41. F. J. Hollander, D. Semmingsen e T. F. Koetzle, J. Chem. Phys. 67, 4825 (1977).

42. W. Rehwald e A. Vonlanthen, Phys. Stat. Sol. B 90, 61 (1978).

43. W. Kuhn, H.-D. Maier e J. Petersson, Solid State Commun. 32, 249 (1979).

44. E. J. Samuelsen e D. Semmingsen, Solid State Commun. 17, 217 (1975), J. Phys. Chem. Solids 38, 1275 (1977).

45. U. Buchenau, H.-D. Maier, K. D. Eberhardt e E. J. Samuelsen, Ferroelectrics 39, 1025 (1981).

46. S. Nakashima e M. Balkanski, Solid State Commun. 19, 1225 (1976).

47. D. Bougeard e A. Novak, Solid State Commun. 27, 453 (1978).

48. S. Nakashima, A. Aziza, M. le Postellec e M. Balkanski, Phys. Stat. Sol. B 94, 529 (1979).

49. E. J. Samuelsen. E. Fjaer e D. Semmingsen, J. Phys. C 12, 2007 (1979).

50. E. Fjaer, J. Grip e E. J. Samuelsen, Ferroelectrics 25, 347 (1980).

51. E. Fjaer, J. Grip e E. J. Samuelsen, J. Phys. C 14, 3057 (1981).

52. J. Feder, Ferroelectrics 12, 71 (1976).

53. H. E. Müser, G. Luther, J. Petersson e R. Kuntz, Phys. Stat. Sol. A 61, 75 (1980).

54. N. Yasuda, K. Sumi, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Okada, I. Suzuki, H. Sugie, K. Yoshino e Y. Inuishi, J. Phys. C 11, L299 (1978),
N. Yasuda, K. Sumi, H. Shimizu, S. Fujimoto e Y. Inuishi, Jap. J. Appl. Phys. 18, 1485 (1979).

55. G. A. Samara e D. Semmingsen, J. Chem. Phys. 71,1401 (1979).

56. H.-D. Maier, D. Müller e J. Petersson, Phys. Stat. Sol. B 89, 587 (1978).

57. D. Suwelack, J. Becker e M. Mehring, Solid State Commun. 22, 597 (1977).

58. J. D. Becker, D. Suwelack e M. Mehring, Solid State Commun. 25, 1145 (1978).

59. M. Mehring e D. Suwelack, Phys. Rev. Lett. 42, 317 (1979).

60. D. Suwelack e M. Mehring, Solid State Commun. 33,207(1980).

61. D. Suwelack e M. Mehring, Solid State Commun. 38,749(1981).

62. K. H. Ehses, Ferroelectrics 39, 1001 (1981).

63. I. Suzuki e K. Okada, Solid State Commun. 29, 759(1979).

64. W. J. Kuhn, J. Petersson e H. E. Müser, Phys. Stat. Sol. A 71, 483 (1982).

65. E. Barth, J. Helwig, H.-D. Maier, H. E. Müser e J. Petersson, Z. Phys. B 34, 393 (1979).

66. J. H. Krüger, H.-D. Maier, J. Petersson e H. G. Unruh, Ferroelectrics 25, 621 (1980).

67. D. P. C. Thackeray, R. Shirley e B. C. Stace, Solid State Commun. 25, 1039 (1978).

68. R. Blinc e B. Zeks, "Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics", North Holland Publ. Co. (1974).

69. D. J. Breed, K. Gilijamse e A. R. Midema, Physica 45, 205 (1969).

70. C. Frenzel, B. Pietras e E. Heggenborth, Phys. Stat. Sol. A 2, 273 (1970).

71. G. A. Samara, Ferroelectrics 20, 87 (1978).

72. D. Semmingsen, Acta. Chem. Scand. A 29, 470 (1975).

73. C. A. F. Pimentel, comunicação particular.

74. H.-D. Maier e J. Petersson, Phys Stat. Sol. B 100, 171 (1980).

75. J. Petersson, Ferroelectrics 35, 57 (1981).

76. H.-D. Maier, H. E. Müser e J. Petersson, Z. Phys:B46,251 (198

77. J. Petersson e H.-D. Maier, Ferroelectrics 24, 157(1980).

78. J. F. Stilck e S. R. Salinas, J. Chem. Phys. 75, 1368 (1981).

79. D. B. Abraham e O. J. Heilman, J. Phys. C 9,L393 (1976).

80. M. Suzuki e M. E. Fisher, J. Math. Phys. 12, 235(1971).

81. J. F. Nagle, J. Math. Phys. 9, 1007 (1968).

82. F. Y. Wu, Solid State Commun. 10, 115 (1972).

83. H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. A 216, 45 (1935).

84. E. A. Uehling em "Lectures in Theoretical Physics - Boulder Summer School", ed. por W. E. Brittin, B. W. Downs e J. Downs, vol. 5, Interscience, NY (1973).

85. J. M. Kinkaid e E. G. D. Cohen, Phys. Repts.22,57(1975).

86. V. I. Zinenko, Phys. Stat. Sol. B 78, 721 (1976).

87. U. Deininghaus e M. Mehring, Solid State Commun. 39, 1257 (1981).

88. V. E. Schneider e E. E. Tornau, Phys. Stat. Sol. B 107, 491 (1981).

89. U. Deininghaus, Z. Phys. B 45, 71 (1981).

90. R. Peierls, Proc. Cambridge Phil. Soc. 32, 477 (1936).

91. L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944).

92. R. B. Griffiths em "Phase Transitions and Critical Phenomena", vol. 1, ed. por C. Domb e M. S. Green (1972).

93. J. Fröhlich e E. H. Lieb, Commun. Math. Phys. 60,233(1978).

94. J. Fröhlich , R. Israel, E. H. Lieb e B. Symon, Commun. Math. Phys. 62, 1 (1978).

95. J. Fröhlich, R. B. Israel, E. H. Lieb e B. Symon, J. Stat. Phys. 22, 297 (1978)

96. J. Fröhlich e E. H. Lieb, Phys. Rev. Lett. 38,440 (1977).

97. T. D. Lee e C. N. Yang, Phys. Rev. 87, 410 (1952).

98. M. Suzuki e M. E. Fisher, J. Math. Phys. 12, 235 (1971).

99. S. Katsura, Y. Abe e K. Ohkouchi, J. Phys. Soc. Jpn. 29, 845 (1970).

100. J. F. Nagle, Commun. Math. Phys. 13, 62 (1969);
J. Chem. Phys. 50, 2813 (1969).

101. M. P. Nightingale, Physica 83A, 561 (1976).

102. K. G. Wilson, Phys. Rev. B 4, 3174,3184 (1971).

103. T. Niemeyer e J. M. J. van Leeuwen em "Phase Transitions and Critical Phenomena", ed. por C. Domb e M. S. Green, vol. 6, Academic (1976).

104. L. P. Kadanoff, Physics 2, 263 (1966).

105. D. R. Nelson e M. E. Fisher, Ann. Phys. (NY), 91,226(1975).

106. J. A. Plascac e S. R. Salinas, Rev. Bras. Fís.,10,173(1980).

107. H. A. Kramers e G. H. Wannier, Phys. Rev. 60, 252 (1941).

108. C. Domb, Proc. Roy. Soc. A196, 36 (1949).

109. M. Kac em "Lectures in Theoretical Physics", 1966 Brandeis Summer Institute, Gordon and Breech, New York (1968)

110. B. Derrida e L. De Seze, J. Physique 43, 475 (1982).

111. H. Au-Yang e M. E. Fisher, Phys. Rev. B 11, 3469 (1975).

112. L. Sneddon, J. Phys. C 11, 2823 (1978).

113. C. Domb, J. Chem. Phys. 25, 783 (1956).

114. G. E. Baker e J. W. Essam, Phys. Rev. Lett. 24,447(1970),
J. Chem. Phys. 55, 861 (1971).

115. S. R. Salinas, J. Phys. C 7, 241 (1974).

116. E. Matsushita, K. Yoshimitsu e T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 64, 1176 (1980).

117. E. Matsushita e T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 67, 1 (1982).

118. E. Matsushita e T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 68, 1811 (1982).

119. Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn. 52, 200 (1983).

120. D. T. Vigren, Phys. Rev. B 25, 4805 (1982).

121. D. K. Fadeev e V. N. Fadeeva, "Computational Methods of Linear Algebra", trad. por R. C. Williams, W. H. Freeman and Company (1963).

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Stilck, Jürgen Fritz
Estudo relacionados com o modelo de 12 vértices para a transição de fases antiferroéletrica do ácido quadrático. São Paulo, 1983.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.
Area de Concentração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Silvio Roberto de Azevedo Salinas.

Unitermos : 1. Transições de fases. 2. Antiferroeletricidade. 3. Modelos de vértices. 4. Ácido quadrático. 5. Grupo de renormalização.

USP/IF-B20/83