

Sistemas de Spin e Gás na Rede com Interações Aleatórias

por

André de Pinho Vieira

Dissertação de Mestrado

Universidade Federal do Ceará

Fortaleza, Ceará

Abril de 1998

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V713s Vieira, André de Pinho.

Sistemas de spin e gás na rede com interações aleatórias / André de Pinho Vieira. – 1998.
179 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Física, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Lindberg Lima Gonçalves.

1. Ising, Modelo de. 2. Gases. I. Título.

CDD 530

Sistemas de Spin e Gás na Rede com Interações Aleatórias

por

André de Pinho Vieira

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Julgadora:

Prof. Lindberg Lima Gonçalves
(Orientador - UFC)

Prof. Francisco César Sá Barreto
(Universidade Federal de Minas Gerais)

Prof. Sílvio Roberto de Azevedo Salinas
(Universidade de São Paulo)

Aprovada em 27 de abril de 1998.

À minha mãe

e

à Bia

Agradecimentos

Ao Prof. Lindberg Lima Gonçalves pela dedicada orientação, visando sempre a minha formação, e pela confiança em mim ao longo desses cinco anos de convivência acadêmica.

Ao Prof. José Pimentel de Lima pelas discussões e esclarecimentos em vários tópicos deste trabalho.

Ao Prof. Vicente Walmick Almeida Vieira por estimular desde muito cedo minha curiosidade e interesse pela Ciência.

Ao Prof. José Maurício Oliveira Matos pelas discussões sobre os mais variados assuntos da Física, bem como pela consideração que me tem.

Ao Dr. José Ramos Gonçalves pela disponibilidade e interesse constantes e pela ajuda nos assuntos computacionais.

À Dani pelo apoio e compreensão durante os momentos decisivos deste trabalho.

Aos colegas André Auto, Dráulio, Emerson, Igor, Kerson e Wilson pelas discussões, pelos momentos descontraídos e, não raras vezes, pela paciência que deles exigi.

Ao CENAPAD-NE pelo uso de sua estrutura computacional e, em especial, ao Paulo Alcântara, à Akemi Adachi e aos professores Mário Fiallos e Alcino Brasil pelo empenho e presteza na solução dos problemas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Abstract

In this work, random versions of one-dimensional Ising, lattice gas and quantum XY models are studied. The problems are considered in the framework of the bond problem, and bimodal probability distributions for the random variables are used. For the Ising model, spins are assumed to interact via uniform long-range interactions and random annealed short-range interactions in the presence of a uniform external magnetic field. The free energy is exactly calculated, and explicit results are presented for the spontaneous and induced magnetization. The ground state of the system can be ferromagnetic, ferrimagnetic or antiferromagnetic. The spontaneous magnetization is able to increase with temperature, and the induced magnetization presents up to two discontinuities, as the field intensity is increased. For the lattice gas, particles are also supposed to interact via uniform long-rang interactions and random annealed short-range interactions. The equation of state is exactly determined by mapping the system into the Ising model with random interactions in a random field. The system can present up to three transitions, with different critical temperatures, which means a maximum of four distinct phases. Triple and quadruple points are observed. For the quantum XY model, the linear chain with random quenched coupling constant in a uniform transverse magnetic field is considered. By performing finite-chain numerical calculations and configurational averages over a limited set of samples, results are obtained, at zero temperature, for the transverse magnetization, transverse static susceptibility, magnetization profile and static spin-spin correlation function in the field direction. The existence of various divergences for the susceptibility, induced by locally strongly coupled spins in some regions of the chain, is observed for field intensities greater than a certain value. The similarity of this behaviour with Griffiths singularities is discussed. Results for the specific heat in zero field as a function of temperature are also presented.

Resumo

Neste trabalho são estudadas versões aleatórias dos modelos unidimensionais de Ising, gás na rede e modelo XY quântico. Em todos os casos, tratam-se problemas de ligações aleatórias, e são utilizadas para as variáveis aleatórias distribuições bimodais de probabilidade. Para o modelo de Ising, supõe-se que os spins interagem por meio de interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias recozidas, na presença de um campo magnético externo uniforme. A energia livre é calculada exatamente, e resultados explícitos são apresentados para a magnetização espontânea e induzida. O estado fundamental do sistema pode ser ferromagnético, ferrimagnético ou antiferromagnético. Mostra-se que a magnetização espontânea pode aumentar com a temperatura, e que a magnetização induzida apresenta até duas descontinuidades quando se eleva a intensidade do campo. Para o gás na rede, também considera-se que as partículas interagem por meio de interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias recozidas. A equação de estado é determinada exatamente mapeando-se o sistema num modelo de Ising com interações e campo aleatórios. O sistema apresenta até três transições, com diferentes temperaturas críticas, correspondendo a um máximo de quatro fases distintas. Pontos triplos e quádruplos são observados. Para o modelo XY quântico, é considerada a cadeia linear com constante de troca aleatória temperada num campo magnético transverso. Por meio de cálculos numéricos para cadeias finitas e médias configuracionais sobre um número limitado de amostras, são obtidos resultados, a temperatura zero, para a magnetização transversa, susceptibilidade estática transversa, perfil de magnetização e função de correlação estática entre dois spins na direção do campo. Observa-se a existência de divergências na susceptibilidade, induzidas por regiões da cadeia caracterizadas por forte acoplamento entre os spins, para intensidades do campo superiores a um dado valor. A semelhança entre esse comportamento e singularidades de Griffiths é discutida. Apresentam-se ainda resultados para o calor específico a campo nulo como função da temperatura.

Sumário

Introdução	3
1. Mecânica Estatística de Sistemas Desordenados	9
1.1. Introdução: limites de desordem	9
1.2. Energia livre de sistemas temperados	10
1.3. Equivalência entre sistemas temperados e sistemas fictícios no equilíbrio	14
2. Modelo de Ising	19
2.1. Introdução e definição do modelo.....	19
2.2. Modelo de Ising unidimensional com interações entre primeiros vizinhos	22
2.3. Aproximação de campo médio	25
2.4. Aproximação da cadeia linear.....	26
2.5. Cadeia de Ising com interações de curto e longo alcance	28
2.6. Cadeia de Ising com interações de curto alcance aleatórias: limites temperado e recozido	39
2.7. Limite recozido para a cadeia de Ising aleatória na presença de um campo magnético	42
2.8. Cadeia de Ising com interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias: distribuição bimodal recozida.....	47
2.9. Conclusões	82
3. Gás na Rede	85
3.1. Introdução	85

3.2. Equivalência entre o gás na rede e o modelo de Ising	87
3.3. Gás na rede unidimensional com interações de curto e longo alcance	89
3.4. Gás na rede com potencial aleatório	96
3.5. Gás na rede unidimensional com interações de curto alcance aleatórias	98
3.6. Gás na rede unidimensional com interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias: distribuição bimodal reconzida	101
3.7. Conclusões	131
4. Modelo XY Quântico	133
4.1. Introdução e definição do modelo	133
4.2. Cadeia XY isotrópica num campo transverso uniforme	134
4.3. Cadeia XY isotrópica com constante de troca aleatória: distribuição bimodal temperada	139
4.4. Conclusões	155
Conclusões Finais	157
Apêndice A. Análise do estado fundamental: modelo de Ising	159
Apêndice B. Cálculo estatístico da pressão de gases clássicos	167
Apêndice C. Análise do estado fundamental: gás na rede	169
Referências	177

Introdução

Os materiais encontrados na Natureza invariavelmente apresentam imperfeições, em maior ou menor grau. Apesar do grande sucesso da Física do Estado Sólido e da Física Estatística em explicar uma vasta gama de fenômenos naturais por meio de sistemas idealizados, cuja estrutura é desprovida de quaisquer falhas, existem diversos materiais para os quais tal tratamento é inadequado. Tais materiais são caracterizados pela presença de algum tipo de desordem, seja de natureza estrutural, como nos vidros, ou na forma de impurezas, como nos materiais cristalinos.

Nos sistemas que podem ser descritos por modelos de rede, entre os quais se encontram muitos materiais magnéticos e cristalinos, elementos de desordem são geralmente representados pela presença de átomos ou moléculas estranhos ao meio. Num material magnético pode-se pensar, por exemplo, na substituição de certos átomos por outros, desprovidos de propriedades magnéticas, obtendo-se assim um magneto diluído [Stinchcombe 1983]. Ou ainda podem-se introduzir num cristal átomos diferentes daqueles que compõem a matriz cristalina. Ambos os casos alteram as interações entre os átomos do material, e causam mudanças no seu comportamento macroscópico. Tais situações constituem problemas de *sítios*.

Pode-se também considerar a presença de desordem nas próprias interações entre as partículas que constituem o material. Em lugar de tratá-las como uniformes, considera-se que as interações satisfaçam uma certa distribuição de probabilidades. Esses problemas de *ligações* constituem muitas vezes uma primeira aproximação para os problemas de sítios, que em geral exigem um tratamento matemático mais elaborado. Para redes unidimensionais, entretanto, irregularidades estruturais na forma de distâncias variáveis entre os sítios podem alterar as interações entre as partículas que os ocupam, e problemas de ligações parecem adequados.

Neste trabalho são analisadas propriedades estáticas de alguns modelos de rede unidimensionais não-triviais na presença de ligações aleatórias. São considerados especificamente o modelo de Ising, o gás na rede e o modelo XY quântico isotrópico. Com objetivos didáticos, ao longo do trabalho revisam-se vários resultados fundamentais, tanto relativos

a sistemas desordenados em geral como a versões uniformes e aleatórias dos modelos discutidos.

Em geral, a presença de desordem nos sistemas físicos é tratada em dois limites [Brout 1959]: o limite *temperado*, no qual as impurezas são consideradas fixas, e o limite *recozido*, no qual as impurezas podem distribuir-se de modo a permitir o equilíbrio térmico do sistema. Essa distinção fundamental reflete-se nas diferenças entre as propriedades termodinâmicas dos sistemas temperados e recozidos. Os limites de desordem e a equivalência entre sistemas temperados e sistemas recozidos com vínculos [Morita 1964, Sobotta e Wagner 1979] são discutidos com maiores detalhes no capítulo 1.

O modelo de Ising foi introduzido por Lenz [1920] como uma tentativa de explicar o ferromagnetismo com base na velha teoria quântica. Em sua versão mais simples, o modelo supõe que os momentos magnéticos intrínsecos (ou “spins”) dos átomos num material são restritos a assumir somente duas orientações (para cima e para baixo) numa única direção espacial, constituindo um sistema altamente anisotrópico. Interações entre os átomos podem induzir um alinhamento dos spins, produzindo uma magnetização espontânea. Tal expectativa não se realiza para o modelo unidimensional com interação entre átomos vizinhos mais próximos, resolvido por Ising [1925]. No entanto, a solução de Onsager [1944] para o modelo bidimensional correspondente confirmou a existência de uma fase ferromagnética a temperaturas suficientemente baixas, como previsto por Peierls [1936a] para duas e três dimensões. Posteriormente demonstrou-se a existência de fases ferromagnéticas para modelos unidimensionais, desde que as interações entre os átomos sejam de alcance suficientemente longo [Dyson 1969]. A mistura de interações de curto alcance antiferromagnéticas e interações de longo alcance ferrromagnéticas num modelo unidimensional mostrou-se capaz de produzir não somente fases ferromagnéticas, mas também transições de primeira e segunda ordens daquela fase para a fase paramagnética [Nagle 1970, Vieira e Gonçalves 1995].

A presença de desordem no modelo de Ising foi estudada em modelos com campo aleatório [Derrida *et al.* 1978, Nieuwenhuizen e Luck 1986], diluição de sítios [Griffiths 1969, Wortis 1974], misturas de átomos magnéticos [Matsubara 1974, Kasai e Syozi 1976] e aleatoriedade de ligações [Katsura e Matsubara 1974, McCoy e Wu 1971, caps. 14 e 15], entre outros, em ambos os limites temperado e recozido. Em particular, o modelo

temperado de Sherrington e Kirkpatrick [1975], com interações de longo alcance aleatórias, encontrou grande aplicação nos chamados vidros de spin [Binder e Young 1986]. A solução geral do modelo de Ising com interações aleatórias entre primeiros vizinhos obtidas de uma distribuição de probabilidades recôzida arbitrária foi determinada por Thorpe e Beeman [1976], em termos de um modelo uniforme com interação dependente da temperatura. A versão diluída por sítios do modelo unidimensional com interações de curto e longo alcance competitivas [Nagle 1970] foi estudada por Slotte [1985] no limite temperado, e apresenta uma série de novas transições induzidas pela diluição. O mesmo modelo foi estudado por Paladin *et al.* [1994] considerando interações de curto alcance aleatórias $\pm J$ com igual probabilidade, tanto no limite temperado (a temperatura zero) como no limite recozido (a qualquer temperatura).

No capítulo 2 generaliza-se o modelo de Paladin *et al.* considerando-se interações de curto alcance aleatórias obtidas de uma distribuição bimodal recôzida e interações de longo alcance uniformes na presença de campo magnético. O problema é resolvido de forma exata, e o comportamento crítico do modelo é analisado com base na magnetização espontânea e nas curvas de magnetização contra campo a temperaturas fixas. Alguns resultados básicos são antes revistos. Apresenta-se a solução do modelo de Ising unidimensional com interações uniformes entre vizinhos mais próximos pelo método da matriz de transferência [Kramers e Wannier 1941]. Discutem-se as aproximações de campo médio [Bragg e Williams 1934] e da cadeia linear. Revisa-se a solução de Vieira e Gonçalves [1995] para o modelo de Ising uniforme com interações de curto e longo alcance. Demonstra-se ainda a equivalência entre os limites temperado e recozido para o modelo de Ising unidimensional com interações aleatórias entre primeiros vizinhos, bem como a destruição dessa equivalência na presença de um campo magnético externo.

O gás na rede (“lattice gas”) é um modelo que descreve um conjunto de partículas distribuídas num dado volume de modo que seus centros sejam restritos a ocupar somente os sítios de uma rede, proibindo-se a presença de mais de uma partícula no mesmo sítio. Na versão mais simples, a ocupação de um dado sítio não exclui a presença de partículas em nenhum dos sítios vizinhos ou, em outras palavras, o raio das partículas é inferior ao parâmetro de rede. Associando-se a presença ou ausência de uma partícula num dado sítio à orientação para cima ou para baixo de um spin, o problema pode ser transcrito num

modelo de Ising, como mostrado por Lee e Yang [1952]. Esses autores, baseados na solução de Onsager [1944] para o modelo de Ising bidimensional com interações entre primeiros vizinhos na ausência de campo magnético externo, obtiveram exatamente a curva de coexistência de uma transição do tipo líquido-gás exibida pelo gás na rede quadrada. Entretanto, a forma geral da equação de estado não pode ser determinada exatamente, em virtude da inexistência de soluções exatas para o modelo de Ising bidimensional na presença de campo magnético.

Por outro lado, um modelo de Ising unidimensional com interações de curto e longo alcance [Nagle 1970] pode ser transcrito para um gás na rede, determinando-se exatamente a equação de estado [Wilson e Bell 1977, Vieira e Gonçalves 1995]. No caso de interações competitivas, obtém-se até duas transições de fase, com temperaturas críticas iguais. Apesar desse porém, o modelo apresenta características interessantes, tais como a presença de um ponto triplo e de cruzamento de isotermas, como ocorre na água. Torna-se então interessante analisar versões desordenadas do modelo.

No capítulo 3 estuda-se o gás na rede unidimensional com interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias, obtidas de uma distribuição de probabilidades bimodal reconzida. A equação de estado é calculada por meio da solução exata de um modelo de Ising com interações e campo aleatórios. Como base para análise, são discutidos antes alguns tópicos fundamentais. Deriva-se a equivalência formal entre o gás na rede e o modelo de Ising no caso particular de interações entre vizinhos mais próximos [Lee e Yang 1952], e discute-se sua validade para tipos mais gerais de interações. Revisam-se os resultados do modelo uniforme unidimensional com interações de curto e longo alcance [Vieira e Gonçalves 1995]. E ainda, utilizando-se como exemplos os problemas do gás na rede com potencial aleatório e com interações de curto alcance aleatórias, discute-se o cálculo da equação de estado em modelos com desordem reconzida.

O modelo XY quântico [Lieb *et al.* 1961] é um caso particular do modelo de Heisenberg [1928] anisotrópico. Sua denominação tem origem na forma das interações de troca entre os átomos: considera-se o acoplamento entre as componentes num dado plano (xy) dos momentos magnéticos intrínsecos (spins) de átomos vizinhos. O modelo isotrópico é obtido quando as constantes de troca para ambas as direções do plano xy são supostas iguais. Na presença de um campo magnético aplicado ao longo da direção z , transversa ao plano xy ,

mesmo em uma dimensão o modelo apresenta uma transição quântica de segunda ordem a temperatura zero ($T = 0$), correspondente a um certo valor crítico do campo [Niemeijer 1967].

Em sistemas magnéticos quânticos na presença de desordem temperada, as flutuações quânticas em $T = 0$ são suficientes para amplificar efeitos ligados a correlações locais entre as partículas, originando singularidades de Griffiths [1969], nas quais a susceptibilidade magnética diverge mesmo na ausência de correlações de longo alcance. Tais singularidades têm sido verificadas para uma série de modelos unidimensionais, tais como cadeias quânticas de Ising [Fisher 1992, Young e Rieger 1996] e cadeias XY anisotrópicas [McKenzie 1996].

No capítulo 4 investiga-se a existência de comportamentos semelhantes às singularidades de Griffiths no modelo XY isotrópico com constante de troca aleatória na presença de um campo transverso. São utilizadas para as variáveis aleatórias distribuições bimodais temperadas. Os cálculos, numericamente exatos, são efetuados para cadeias finitas, mapeando-se o problema num sistema de férmiões não-interagentes. As médias configuracionais são tomadas sobre um conjunto limitado de configurações. São obtidos resultados para a magnetização induzida média, susceptibilidade estática na direção do campo, perfil de magnetização, função de correlação estática na direção do campo e calor específico. Como ponto de partida, a solução do problema de uma cadeia finita de N sítios com constante de troca variando sítio a sítio num campo transverso uniforme é apresentada. Os cálculos numéricos nesse capítulo foram efetuados nos computadores do CENAPAD/NE.

Finalizando, apresentam-se as principais conclusões do trabalho.

Capítulo 1

Mecânica Estatística de Sistemas Desordenados

1.1 Introdução: limites de desordem

Num artigo em que considerou a teoria estatística de sistemas ferromagnéticos aleatórios, Brout [1959] introduziu os limites nos quais a presença de desordem em sistemas físicos pode ser tratada. Em geral, a determinação do comportamento macroscópico desses sistemas envolve, além das médias termodinâmicas realizadas sobre variáveis tais como as orientações dos momentos magnéticos nos átomos ou moléculas, o cálculo de médias sobre as variáveis de desordem, de uma ou outra forma ligadas à não-homogeneidade do material.

A situação em que as variáveis de desordem são tratadas em equilíbrio com as variáveis dinâmicas é denominada limite *recozido* (ou “annealed”). Fisicamente, um material seria preparado no limite recozido por meio de uma elevação da temperatura seguida de um resfriamento extremamente lento, que possibilitasse o estabelecimento do equilíbrio térmico em todos os instantes do processo. A temperaturas fixas, o limite recozido é apropriado somente a sistemas nos quais os tempos de relaxação das variáveis dinâmicas e de desordem sejam ambos comparáveis ao tempo de observação experimental.

Por outro lado, a preparação de uma amostra pelo processo de têmpera, em que a temperatura é subitamente rebaixada a um dado valor, mantém as variáveis de desordem praticamente congeladas. Modelos apropriadas a esse limite *temperado* (ou “quenched”) devem levar em conta a completa ausência de equilíbrio térmico entre as variáveis dinâmicas e de desordem. Embora a condição de imobilidade das variáveis de desordem seja violada por todos os sistemas físicos naturais, os tempos de relaxação dessas variáveis (a temperaturas suficientemente baixas para a ocorrência de fenômenos críticos) são de tal ordem que na maioria dos sistemas o limite temperado é uma excelente aproximação.

Neste capítulo alguns aspectos da teoria estatística de sistemas desordenados são considerados. A seção 1.2 revisa a demonstração de Mazo [1963] para a expressão da energia livre de um sistema com desordem temperada, e apresenta sua particularização para modelos de rede. Na seção 1.3 demonstra-se a equivalência formal entre um sistema temperado e um sistema fictício em equilíbrio. Com base nessa equivalência, mostra-se que os modelos reconhecidos comumente considerados são aproximações de sistemas temperados.

1.2 Energia livre de sistemas temperados

Com base na hipótese de que as forças atuantes num dado sistema desordenado são de curto alcance, e portanto o sistema pode ser dividido num grande número de subunidades macroscópicas independentes, Brout [1959] sugeriu que a energia livre de Helmholtz de um sistema com desordem temperada seja obtida pela média das energias livres de todas as configurações possíveis de desordem. Já nos sistemas reconhecidos a desordem e as variáveis dinâmicas são tratadas em pé de igualdade, já que se permite o estabelecimento do equilíbrio térmico. A média configuracional equivale desse modo a uma média térmica, e é tomada não sobre a energia livre de Helmholtz, mas sim sobre a função de partição. Nisso consiste a diferença essencial entre os tratamentos formais dos limites temperado e reconhecido. Uma demonstração formal da conjectura de Brout foi apresentada por Mazo [1963], e é resumida a seguir.

Considere-se um sistema termodinâmico caracterizado por variáveis aleatórias $\{\kappa\}$, representando a presença de desordem, e por variáveis dinâmicas $\{s\}$, representando por exemplo orientações dos momentos magnéticos num material. Um dado conjunto $\{\kappa\}$ de variáveis aleatórias tem associado a si uma probabilidade *a priori*, $p(\kappa)$, suposta independente do estado dinâmico do sistema, como requerido pelo limite temperado. No equilíbrio, um dado estado $\{\kappa, s\}$ tem uma probabilidade de ocorrência

$$P(\kappa, s) = p(\kappa)G(s|\kappa), \quad (1.1)$$

onde $G(s|\kappa)$ é a probabilidade condicional do estado dinâmico $\{s\}$, dado $\{\kappa\}$. A entropia do sistema é dada por

$$S = -k_B \sum_{\{\kappa, s\}} P(\kappa, s) \ln P(\kappa, s), \quad (1.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e, por simplicidade, as configurações $\{\kappa\}$ e $\{s\}$ são supostas enumeráveis. As probabilidades $P(\kappa, s)$ são obtidas pela maximização da entropia mantendo-se fixa a energia interna E por meio do vínculo

$$\sum_{\{\kappa, s\}} E_{s, \kappa} P(\kappa, s) = E, \quad (1.3)$$

onde $E_{s, \kappa}$ é a energia do sistema no estado $\{\kappa, s\}$, e requerendo-se ao mesmo tempo que, para todo $\{\kappa\}$ tal que $p(\kappa) \neq 0$,

$$\sum_{\{s\}} G(s|\kappa) = 1. \quad (1.4)$$

Esta última expressão impõe a normalização das probabilidades térmicas $G(s|\kappa)$. O máximo restrito é então obtido pela introdução dos multiplicadores de Lagrange β e α_κ , e pela maximização irrestrita da função

$$-k_B \sum_{\{\kappa, s\}} \{p(\kappa)G(s|\kappa) \ln [p(\kappa)G(s|\kappa)] + \beta p(\kappa)G(s|\kappa)E_{s, \kappa} - \alpha_\kappa G(s|\kappa)\}. \quad (1.5)$$

Variando-se $G(s|\kappa)$ e impondo-se os vínculos em (1.3) e (1.4) chega-se a

$$G(s|\kappa) = \exp(-\beta E_{s, \kappa}) / \sum_{\{s\}} \exp(-\beta E_{s, \kappa}). \quad (1.6)$$

Associando-se β ao inverso da temperatura T da forma usual $\beta^{-1} = k_B T$, o denominador no lado direito da eq.(1.6) é identificado como a função de partição $Q(\kappa)$ do sistema para uma configuração particular $\{\kappa\}$ das variáveis aleatórias. A entropia do sistema é dada então por

$$S = \frac{E}{T} + k_B \sum_{\{\kappa\}} p(\kappa) \ln Q(\kappa) - k_B \sum_{\{\kappa\}} p(\kappa) \ln p(\kappa), \quad (1.7)$$

de modo que a energia livre de Helmholtz,

$$F = E - TS,$$

é tal que

$$\frac{F}{k_B T} = - \sum_{\{\kappa\}} p(\kappa) \ln Q(\kappa) + \sum_{\{\kappa\}} p(\kappa) \ln p(\kappa). \quad (1.8)$$

A conjectura de Brout para a energia livre incluía somente o valor esperado de $\ln Q(\kappa)$, a primeira soma à direita na eq.(1.8). O termo restante é identificado a uma entropia de mistura das variáveis aleatórias. Mazo argumenta que o termo é irrelevante, uma vez que

qualquer medida termodinâmica da entropia envolve sua alteração, o que é impossível nesse caso em virtude da rigidez das probabilidades $p(\kappa)$. Embora seja por esse motivo desprezado na maioria dos estudos [Sherrington e Kirkpatrick 1975, Binder e Young 1986, Singh e Kovac 1988] , o termo de entropia de mistura reaparece em modelos recozidos [Thorpe e Beeman 1976] , com sérias implicações para a interpretação física de certas grandezas¹. A justificativa para o aparecimento da entropia de mistura em modelos recozidos é sua identificação como aproximações de modelos temperados (vide próxima seção).

Considere-se agora um modelo de rede no qual a presença de desordem é representada por átomos de impurezas (problema “site”) ou por ligações aleatórias (problema “bond”). Em qualquer caso, as entidades aleatórias são denominadas “impurezas” na discussão que se segue. Sendo N o número de posições disponíveis para ocupação pelas impurezas², uma dada configuração das impurezas é representada por

$$\{\kappa\} \equiv \{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_N\}.$$

Suponha-se agora que cada a cada uma das posições possa ser associada de forma independente um entre M tipos de impureza (J_1, J_2, \dots, J_M) de acordo com a distribuição discreta de probabilidades

$$\wp_j(\kappa_j) = \sum_{m=1}^M q_m \delta(\kappa_j - J_m), \quad \sum_{m=1}^M q_m = 1,$$

de modo que a distribuição de probabilidades das configurações $\{\kappa\}$ seja dada por

$$\wp(\kappa) = \prod_{j=1}^N \wp_j(\kappa_j).$$

Considere-se uma configuração particular $\{\kappa\}$ em que existam n_m impurezas do tipo J_m , para $1 \leq m \leq M$. Tal configuração deve satisfazer o vínculo

$$\sum_{m=1}^M n_m = N, \tag{1.9}$$

e sua probabilidade *a priori* é dada por

$$p(\kappa) = \prod_{m=1}^N q_m^{n_m}. \tag{1.10}$$

¹Uma breve discussão das implicações do termo de entropia de mistura em fluidos aleatórios *temperados* é dada por Singh e Kovac [1989].

²Tais “posições” podem representar sítios ou ligações, conforme o caso.

O número de configurações $g(n)$ caracterizadas pelo mesmo conjunto $\{n\}$, e consequentemente pela mesma probabilidade *a priori*, é dado pelo número de permutações de N elementos sendo n_m deles idênticos entre si, para $1 \leq m \leq M$, ou seja,

$$g(n) = \frac{N!}{\prod_{m=1}^M (n_m!)}. \quad (1.11)$$

O valor esperado de $\ln p(\kappa)$, equivalente ao termo de entropia de mistura em (1.8), é dado então por

$$\sum_{\{\kappa\}} p(\kappa) \ln p(\kappa) = \sum_{\{n\}}' g(n) \left(\prod_{m=1}^N q_m^{n_m} \right) \sum_{j=1}^M (n_j \ln q_j), \quad (1.12)$$

onde o somatório sobre as configurações $\{n\}$ é restrito àquelas satisfazendo o vínculo em (1.9). Invertendo-se a ordem dos somatórios, a equação (1.12) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \sum_{\{\kappa\}} p(\kappa) \ln p(\kappa) &= \sum_{j=1}^M \left\{ \ln q_j \left[\sum_{\{n\}}' g(n) \left(n_j \prod_{m=1}^N q_m^{n_m} \right) \right] \right\} = \\ &= \sum_{j=1}^M \left\{ \ln q_j \left[q_j \frac{\partial}{\partial q_j} \sum_{\{n\}}' g(n) \left(\prod_{m=1}^N q_m^{n_m} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

O somatório restrito sobre $\{n\}$ na equação acima é simplesmente a expansão em série de Taylor do polinômio

$$\left(\sum_{m=1}^M q_m \right)^N,$$

e portanto obtém-se

$$\sum_{\{\kappa\}} p(\kappa) \ln p(\kappa) = \sum_{j=1}^M N q_j \ln q_j \left(\sum_{m=1}^M q_m \right)^{N-1},$$

e utilizando-se o fato de que $\sum_{m=1}^M q_m = 1$ chega-se a

$$\sum_{\{\kappa\}} p(\kappa) \ln p(\kappa) = N \sum_{j=1}^M q_j \ln q_j. \quad (1.14)$$

Para modelos de rede desordenados em que as impurezas satisfaçam distribuições discretas independentes, a eq.(1.14) mostra que a entropia de mistura é proporcional ao número N de posições disponíveis para as impurezas. A não-exclusão desse termo da energia livre F implicaria numa contribuição adicional em grandezas calculadas por meio de derivadas de F com respeito a N , contribuição esta desprovida de significado

físico³. Também é possível concluir de (1.14) que no limite contínuo da distribuição de probabilidades, no qual $M \rightarrow \infty$ e $q_j \rightarrow 0$ para todo j , a entropia de mistura diverge. Este é um dos motivos pelos quais esse termo é geralmente desconsiderado. De fato, pode-se identificá-lo com uma entropia de informação [Sobotta e Wagner 1979, Singh e Kovac 1989], proporcional à informação necessária para especificar-se uma configuração particular $\{\kappa\}$ conhecidas apenas as probabilidade *a priori* $p(\kappa)$ [Palmer 1982]. Tal identificação demonstra o caráter não-físico da entropia de mistura, e justifica sua exclusão da energia livre.

Em qualquer caso, descartando o termo de entropia de mistura e tomando o limite contínuo das distribuições de probabilidade em (1.8), $p(\kappa)$ é substituída por $\wp(\kappa)$ e os somatórios são substituídos por integrais, de modo que a energia livre de Helmholtz em sistemas temperados é dada por

$$F = -k_B T \int \wp(\kappa) \ln Q(\kappa) d\{\kappa\}, \quad (1.15)$$

onde $d\{\kappa\} \equiv d\kappa_1 d\kappa_2 \cdots d\kappa_N$.

1.3 Equivalência entre sistemas temperados e sistemas fictícios no equilíbrio

A relação entre as descrições termodinâmicas de sistemas com aleatoriedades temperadas e recozidas foi discutida por vários autores [Morita 1964, Falk 1976, Sobotta e Wagner 1979]. Usualmente, os sistemas recozidos são construídos fixando-se as concentrações das variáveis de desordem por meio da introdução de pseudo potenciais químicos, tratando-se assim o problema no-ensemble grã-canônico [Syozi 1965, Thorpe e Beeman 1976]. Tal procedimento permite a mobilidade das variáveis aleatórias, entre as quais se desenvolvem correlações. Em geral os resultados obtidos são diferentes daqueles para sistemas temperados semelhantes [Rapaport 1972, Paladin *et al.* 1994]. Entretanto, é sabido que a diferença entre os resultados diminui com a introdução de pseudo potenciais químicos adicionais para controlar as correlações entre variáveis de desordem [Thorpe 1978, Serva e Paladin 1993]. Na verdade, tais fatos são derivados da equivalência entre

³Esse é o caso da pressão de um gás na rede com potencial ou interações aleatórias (vide seções 3.4 e 3.5).

sistemas temperados e sistemas fictícios no equilíbrio, como mostrado por Morita [1964] e Sobotta e Wagner [1979], cujos resultados são conjuntamente apresentados a seguir.

Como na seção anterior, considere-se um sistema termodinâmico temperado para o qual as variáveis de desordem sejam representado pelo conjunto $\{\kappa\}$ e as variáveis dinâmicas, pelo conjunto $\{s\}$. De forma concreta, e para maior clareza, imagine-se que as variáveis $\kappa_j = 0, 1$ representem números de ocupação associados à ausência ou presença de uma dada impureza⁴ na posição j . Sendo $A(\kappa, s)$ uma grandeza física qualquer do sistema no estado $\{\kappa, s\}$, seu valor esperado é dado pela média térmica sobre as variáveis $\{s\}$ seguida da média configuracional sobre as variáveis $\{\kappa\}$, ou seja,

$$\langle A \rangle = \sum_{\{\kappa\}} p(\kappa) \sum_{\{s\}} \frac{A(\kappa, s) \exp(-\beta E_{s,\kappa})}{Q(\kappa)}, \quad (1.16)$$

onde $p(\kappa)$ é a probabilidade *a priori* da configuração $\{\kappa\}$, $E_{s,\kappa}$ é a energia do sistema no estado $\{\kappa, s\}$ e

$$Q(\kappa) = \sum_{\{s\}} \exp(-\beta E_{s,\kappa}). \quad (1.17)$$

Pretende-se transformar o problema num sistema fictício no equilíbrio, de forma a ser possível, mantendo-se a rigidez das probabilidades $p(\kappa)$, obter-se *formalmente* o mesmo valor esperado de uma grandeza qualquer $A(\kappa, s)$ por meio de médias térmicas, ou seja,

$$\langle A \rangle = \sum_{\{\kappa, s\}} \frac{A(\kappa, s) \exp(-\beta \tilde{E}_{s,\kappa})}{Z}, \quad (1.18)$$

onde $\tilde{E}_{s,\kappa}$ relaciona-se de algum modo a $E_{s,\kappa}$ e

$$Z = \sum_{\{\kappa, s\}} \exp(-\beta \tilde{E}_{s,\kappa}).$$

Para tanto, considere-se novamente o problema de maximizar a entropia

$$S = -k_B \sum_{\{\kappa, s\}} P(\kappa, s) \ln P(\kappa, s) \quad (1.19)$$

com relação a $P(\kappa, s)$ respeitados os vínculos de energia interna constante

$$\sum_{\{\kappa, s\}} E_{s,\kappa} P(\kappa, s) = E, \quad (1.20)$$

⁴Os termos “impureza” e “posição” têm o mesmo significado definido na seção anterior.

da normalização de $P(\kappa, s)$

$$\sum_{\{\kappa, s\}} P(\kappa, s) = 1, \quad (1.21)$$

e de que as probabilidades *a priori* $p(\kappa)$ sejam reproduzidas para todo $\{\kappa\}$,

$$\sum_{\{s\}} P(\kappa, s) = p(\kappa). \quad (1.22)$$

Introduzindo-se os multiplicadores de Lagrange β , $\ln Z - 1$ e $\beta\Psi(\kappa)$ respectivamente para as eqs.(1.20), (1.21) e (1.22), o problema passa a ser a maximização irrestrita de

$$\begin{aligned} -k_B \sum_{\{\kappa, s\}} P(\kappa, s) [\ln P(\kappa, s) + \beta E_{s, \kappa}] - \\ -(\ln Z - 1) \left[\sum_{\{\kappa, s\}} P(\kappa, s) - 1 \right] - \sum_{\{\kappa\}} \beta\Psi(\kappa) \left[\sum_{\{s\}} P(\kappa, s) - p(\kappa) \right], \end{aligned}$$

que resulta em

$$P(\kappa, s) = \frac{1}{Z} \exp [-\beta E_{s, \kappa} - \beta\Psi(\kappa)] \equiv \frac{1}{Z} \exp (-\beta \tilde{E}_{s, \kappa}), \quad (1.23)$$

com os multiplicadores de Lagrange Z e $\Psi(\kappa)$ determinados pela imposição dos vínculos (1.21) e (1.22),

$$Z = \sum_{\{\kappa, s\}} \exp (-\beta \tilde{E}_{s, \kappa}), \quad (1.24)$$

$$p(\kappa) = \frac{1}{Z} \sum_{\{s\}} \exp [-\beta E_{s, \kappa} - \beta\Psi(\kappa)] = \frac{1}{Z} \sum_{\{s\}} \exp (-\beta \tilde{E}_{s, \kappa}). \quad (1.25)$$

A substituição da eq.(1.25) na eq.(1.16) converte-a na forma desejada (1.18). No entanto, a utilidade de tal procedimento para a compreensão da relação formal entre problemas recozidos e temperados permanece obscura. Para esclarecê-la, considere-se que, em lugar de reproduzirem-se explicitamente as probabilidades $p(\kappa)$, imponha-se que o sistema fictício reproduza todas as funções de distribuição (ou correlação) de n impurezas do sistema temperado, dadas por

$$\rho_j^{(1)} \equiv \langle \kappa_j \rangle = \sum_{\{\kappa, s\}} \kappa_j P(\kappa, s),$$

$$\rho_{ij}^{(2)} \equiv \langle \kappa_i \kappa_j \rangle = \sum_{\{\kappa, s\}} \kappa_i \kappa_j P(\kappa, s),$$

$$\rho_{ij\dots z}^{(N)} \equiv \langle \kappa_i \kappa_j \dots \kappa_z \rangle = \sum_{\{\kappa, s\}} \kappa_i \kappa_j \dots \kappa_z P(\kappa, s). \quad (1.26)$$

Isso pode ser feito substituindo-se os vínculos dados na eq.(1.22) pelas definições acima, introduzindo-se os multiplicadores de Lagrange (ou pseudo potenciais químicos) $\xi_j^{(1)}$, $\xi_{ij}^{(2)}$, etc. para cada uma delas e repetindo-se o processo de maximização da entropia, mantendo-se os demais vínculos. Como resultado obtém-se novamente as eqs.(1.23), (1.24) e (1.25), onde agora $\Psi(\kappa)$ é dado por

$$\Psi(\kappa) = \sum_{j=1}^N \xi_j^{(1)} \kappa_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_{ij}^{(2)} \kappa_i \kappa_j + \dots \quad (1.27)$$

Em geral, sistemas temperados caracterizam-se pela ausência de correlações entre as variáveis de desordem. Se além disso as distribuições de probabilidades das impurezas são idênticas entre si, para sistemas muito extensos conclui-se que $\rho_j^{(1)} \equiv \rho$, $\rho_{ij}^{(2)} \equiv \rho^2$, $\rho_{ijk}^{(3)} \equiv \rho^3$, e assim por diante, para todas as posições j . Para sistemas com uma estrutura cristalina regular, pode-se então reduzir o número de pseudo potenciais químicos e reescrever (1.27) como

$$\Psi(\kappa) = \xi^{(1)} \sum_{j=1}^N \kappa_j + \sum_r \xi_r^{(2)} \sum_{\langle i,j \rangle_r} \kappa_i \kappa_j + \dots, \quad (1.28)$$

onde $\langle i, j \rangle_r$ indica a restrição de que os sítios i e j sejam vizinhos de ordem r .

Pode-se agora interpretar a imposição de mais e mais restrições em sistemas recozidos (representadas pela adição de potenciais químicos para controlar as concentrações das variáveis aleatórias, as correlações entre duas ou mais dessas variáveis, etc.) como aproximações progressivamente melhores para $\Psi(\kappa)$. Em particular, sistemas recozidos em que são controladas as concentrações das impurezas correspondem à primeira aproximação.

Perceba-se também que sistemas cujas funções de partição sejam fatoráveis em termos associados a sítios ou ligações satisfazem automaticamente as condições

$$\langle \kappa_l \kappa_m \kappa_n \dots \rangle = \langle \kappa_l \rangle \langle \kappa_m \rangle \langle \kappa_n \rangle \dots \quad (1.29)$$

Para tais sistemas os potenciais químicos $\xi^{(i)}$ seriam nulos para $i > 1$, e portanto o limite temperado pode ser reprodzido pelo limite recozido fixando-se somente as concentrações $\langle \kappa_i \rangle$. Um exemplo desse fato pode ser visto na seção 2.6. De modo semelhante, a mesma equivalência é válida para sistemas com desordem fortemente correlacionada [Gonçalves

1995] nos quais todas as variáveis aleatórias assumem o mesmo valor para uma dada configuração.

Capítulo 2

Modelo de Ising

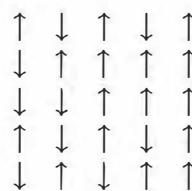
2.1 Introdução e definição do modelo

Na tentativa de explicar o ferromagnetismo em bases não-fenomenológicas, Lenz [1920] propôs uma teoria segundo a qual os átomos dipolares num cristal seriam livres para girar sobre si próprios numa posição fixa da rede cristalina. Critérios energéticos, entretanto, restringiriam na prática tais átomos a assumir somente duas orientações espaciais com relação a seus vizinhos. Forças não-magnéticas seriam então responsáveis por diferenças na energia potencial dos átomos nas duas posições relativas, induzindo assim o alinhamento dos dipolos magnéticos e dando origem a uma magnetização espontânea. Ernst Ising, sob orientação de Lenz, realizou os primeiros cálculos para o modelo que receberia seu nome.

A hamiltoniana de um modelo de Ising pode ser escrito na forma geral como

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_i h_i \sigma_i, \quad (2.1)$$

onde J_{ij} , chamada constante de troca, é a energia de interação entre os spins localizados nos sítios i e j de uma rede, enquanto h_i é a energia resultante da interação entre o spin localizado no sítio i e um campo magnético externo. No caso mais simples, representando partículas de spin $\frac{1}{2}$, cada variável σ_i pode assumir os valores $+1$ ou -1 . A hamiltoniana da eq.(2.1) descreve um material fortemente anisotrópico, em que somente uma das direções espaciais é relevante na determinação da energia potencial. Para a rede quadrada, uma configuração particular tem a aparência mostrada na figura abaixo.



Como esperado, as primeiras tentativas de solução matemática para o modelo de Ising supunham interações uniformes e somente entre primeiros vizinhos, bem como campo e momentos magnéticos também uniformes em redes regulares. O problema unidimensional foi resolvido pelo próprio Ising [1925] e, para sua decepção, não exibiu transição de fase para temperaturas finitas. Contrariamente às conclusões do próprio Ising, as versões bidimensionais de seu modelo apresentam magnetização espontânea para temperaturas suficiente baixas, como demonstrado por Peierls [1936a]. A temperatura crítica do modelo bidimensional foi determinada exatamente por Kramers e Wannier [1941], e pouco depois Onsager [1944] calculou a função de partição do mesmo modelo na ausência de campo magnético. Alguns anos depois, o cálculo da magnetização espontânea correspondente foi apresentado por Yang [1952]. Até o presente não se conseguiu solução analítica para o problema bidimensional na presença de um campo magnético, nem para o modelo tridimensional na presença ou na ausência de campo magnético. Um histórico detalhado dos primeiros desenvolvimentos do modelo de Ising é dado por Brush [1967].

Mesmo estendendo-se as interações a um número finito de vizinhos mais distantes, as funções termodinâmicas do modelo de Ising em uma dimensão permanecem funções analíticas da temperatura e das interações [Ruelle 1969], e portanto continua a não existir transição de fase. Entretanto, Dyson [1969] provou a existência de transição de fase no modelo unidimensional desde que as interações $J(n)$ entre spins separados por n sítios numa rede regular tenham a forma

$$J(n) \propto n^{-\gamma}, \quad \text{para } 1 < \gamma < 2.$$

Nagle [1970] considerou o modelo unidimensional com competição entre interações de curto alcance antiferromagnéticas e interações de longo alcance ferromagnéticas, determinando seu comportamento crítico e mostrando a existência de transições de primeira e segunda ordens. O problema foi posteriormente reexaminado por Kislinsky e Yukalov [1988] e por Vieira e Gonçalves [1995], completando a análise do modelo para características arbitrárias das interações.

Versões do modelo de Ising na presença de desordem têm sido freqüentemente estudadas. Dentre outros, modelos com campo aleatório [Derrida *et al.* 1978, Nieuwenhuizen e Luck 1986], diluição de sítios [Griffiths 1969, Wortis 1974], misturas de átomos magnéticos [Matsubara 1974, Kasai e Syozi 1976] e aleatoriedade de ligações [Katsura e Matsubara

1974, McCoy e Wu 1971, caps. 14 e 15] têm sido considerados nos limites temperado e recozido. Stinchcombe [1983] resumiu uma série de resultados obtidos para propriedades estáticas de modelos diluídos. Sherrington e Kirkpatrick [1975], com base num modelo introduzido por Edwards e Anderson [1975], propuseram um modelo com interações de longo alcance aleatórias, obtidas de uma distribuição de probabilidades gaussiana temperada, que apresenta várias propriedades dos chamados vidros de spin [Binder e Young 1986]. Thorpe e Beeman [1976] resolveram o modelo de Ising com interações aleatórias obtidas de uma distribuição de probabilidades recozida arbitrária, expressando-o em termos de modelo uniforme com interação dependente da temperatura. Slotte [1985] estudou o modelo unidimensional diluído por sítios com competição entre interações de curto e longo alcance, observando a existência de uma série de transições, induzidas pela diluição, ausentes no modelo uniforme [Nagle 1970]. Paladin *et al.* [1994] consideraram o modelo unidimensional com interações de curto alcance aleatórias $\pm J$ com igual probabilidade e interação de longo alcance uniforme, determinando exatamente o comportamento nos limites temperado (a temperatura zero) e recozido (a temperaturas arbitrárias). Onde possível, a comparação entre os dois limites de desordem para o modelo mostrou que o limite recozido captura apenas alguns aspectos do limite temperado.

Neste capítulo generaliza-se o estudo de Paladin *et al.* para o modelo de Ising unidimensional com interações de curto alcance aleatórias obtidas de uma distribuição bimodal recozida e interações de longo alcance uniformes na presença de campo magnético (seção 2.8). Obtêm-se resultados exatos, em qualquer temperatura, para as funções termodinâmicas, em particular a energia livre, da qual são obtidas as magnetizações espontânea e induzida pelo campo. Com objetivos didáticos, revisam-se antes alguns resultados básicos para modelos de Ising unidimensionais, tanto no caso uniforme (seções 2.2 - 2.5) como na presença de interações aleatórias (seções 2.6 e 2.7).

2.2 Modelo de Ising unidimensional com interações entre primeiros vizinhos

Apresenta-se aqui a solução do modelo de Ising unidimensional uniforme com interações entre primeiros vizinhos, utilizando-se a técnica da matriz de transferência, introduzida por Kramers e Wannier [1941].

Para uma cadeia de N spins com condições de contorno periódicas, a hamiltoniana (2.1) assume a forma

$$H = -J \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} - h \sum_j \sigma_j, \quad (2.2)$$

com $\sigma_{N+1} \equiv \sigma_1$. A função de partição da cadeia é dada por

$$Q = \sum_{\{\sigma\}} \exp(-\beta H) = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[\beta J \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} + \beta h \sum_j \sigma_j \right], \quad (2.3)$$

ou, de forma simétrica, por

$$Q = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{j=1}^N \exp \left[K \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{1}{2} \bar{h} (\sigma_j + \sigma_{j+1}) \right], \quad (2.4)$$

onde $K \equiv \beta J$ e $\bar{h} \equiv \beta h$. A exponencial na eq.(2.4) pode ser escrita na forma

$$\exp \left[K \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{1}{2} \bar{h} (\sigma_j + \sigma_{j+1}) \right] = \langle \sigma_j | M | \sigma_{j+1} \rangle, \quad (2.5)$$

definindo a matriz M

$$M = \begin{bmatrix} e^{K+\bar{h}} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-\bar{h}} \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

e os vetores de base

$$|\sigma\rangle = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} (1+\sigma) \\ (1-\sigma) \end{bmatrix}, \quad \text{para } \sigma = \pm 1. \quad (2.7)$$

Substituindo a eq.(2.5) na eq.(2.4) obtém-se

$$Q = \sum_{\{\sigma\}} \langle \sigma_1 | M | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | M | \sigma_3 \rangle \cdots \langle \sigma_N | M | \sigma_1 \rangle, \quad (2.8)$$

e em virtude da completeza da base $\{|+1\rangle, |-1\rangle\}$,

$$\sum_{\sigma=\pm 1} |\sigma\rangle \langle \sigma| = 1,$$

chega-se a

$$Q = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \langle \sigma_1 | M^N | \sigma_1 \rangle = \text{Tr } M^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N, \quad (2.9)$$

onde λ_+ e λ_- são, respectivamente, o maior e o menor autovalor da matriz M , dados por

$$\lambda_{\pm} = e^K \left[\cosh \bar{h} \pm (\sinh^2 \bar{h} + e^{-4K})^{1/2} \right]. \quad (2.10)$$

No limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) tem-se

$$Q = \lambda_+^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right] \rightarrow \lambda_+^N, \quad (2.11)$$

de modo que a energia livre de Helmholtz por spin é

$$f = -\frac{k_B T}{N} \ln Q = -k_B T \ln \left\{ e^K \left[\cosh \bar{h} + (\sinh^2 \bar{h} + e^{-4K})^{1/2} \right] \right\}, \quad (2.12)$$

a partir da qual calcula-se a magnetização média por spin,

$$\begin{aligned} \sigma &\equiv \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sigma_j \right\rangle = -\frac{\partial f}{\partial h} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \sigma = \frac{\sinh \bar{h}}{(\sinh^2 \bar{h} + e^{-4K})^{1/2}}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Define-se a magnetização espontânea σ_0 por meio da expressão

$$\sigma_0 \equiv \lim_{h \rightarrow 0} \sigma, \quad (2.14)$$

e da eq.(2.13) é possível concluir que σ_0 é nula para qualquer temperatura finita, e portanto o sistema em questão apresenta-se sempre numa fase paramagnética. Para valores arbitrários de campo e no limite $T \rightarrow 0$, a forma das isotermas $\sigma \times h$ depende do caráter ferromagnético ou antiferromagnético da interação J . No primeiro caso, correspondente a $J > 0$, tem-se

$$\lim_{T \rightarrow 0} \sigma = \begin{cases} -1, & \text{para } h < 0; \\ +1, & \text{para } h > 0, \end{cases} \quad (2.15)$$

enquanto para o segundo caso, ou $J < 0$,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \sigma = \begin{cases} -1, & \text{para } h < 2J; \\ 0, & \text{para } 2J < h < -2J; \\ +1, & \text{para } h > -2J. \end{cases} \quad (2.16)$$

Conclui-se então que em $T = 0$ e na ausência de campo o sistema ordena-se antiferromagneticamente ($\sigma_0 = 0$) para $J < 0$ e ferromagneticamente ($|\sigma_0| = 1$) para $J > 0$. Neste último caso, o sentido da magnetização espontânea é definido pela aplicação de um campo infinitesimal δh , cuja função é quebrar a simetria da hamiltoniana (2.2) com respeito à inversão de todos os spins a campo nulo.

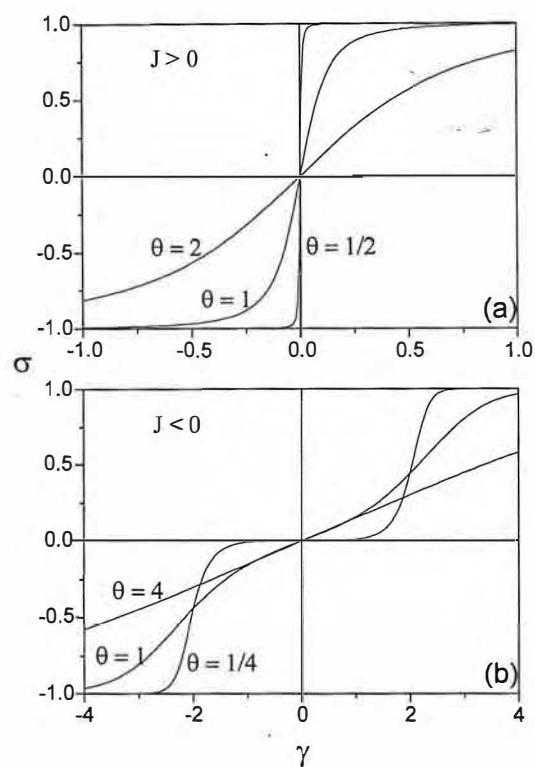


Figura 2.1. Curvas de magnetização σ contra campo magnético $\gamma \equiv h/|J|$ para $J > 0$ (a) e $J < 0$ (b) e vários valores da temperatura renormalizada $\theta \equiv k_B T/|J|$.

As figuras 2.1(a) e (b) mostram as isoterma de magnetização contra campo para os casos $J > 0$ e $J < 0$, respectivamente. Pode-se notar que, à medida que a temperatura aproxima-se do zero absoluto, as curvas tendem àquelas descritas pelas eqs.(2.15) e (2.16).

2.3 Aproximação de campo médio

Em 1934 Bragg e Williams propuseram uma aproximação que, aplicada ao problema do modelo de Ising, supõe que a energia de um dado spin no sistema é determinada pelo grau médio de ordem no sistema inteiro, e não pelas configurações dos átomos vizinhos. Tal aproximação de campo médio é equivalente à teoria de campo molecular introduzida por Weiss em 1907 para explicar o comportamento de domínios ferromagnéticos.

A hamiltoniana de um modelo de Ising uniforme com N spins, cada um interagindo com seus q vizinhos mais próximos e com um campo magnético externo é

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J \sigma_i \sigma_j - \sum_i h \sigma_i. \quad (2.17)$$

Do ponto de vista matemático, a aproximação de campo médio consiste em substituir o efeito das interações por um campo efetivo dependente do valor médio do parâmetro de ordem, ou seja, da magnetização média $\langle \sigma \rangle$. Deste modo, o campo resultante atuando num spin qualquer é

$$\tilde{h}/\beta = qJ \langle \sigma \rangle + h, \quad (2.18)$$

e o valor médio desse spin, que por consistência deve ser também igual a $\langle \sigma \rangle$, é dado por

$$\langle \sigma \rangle = \tanh [\beta (qJ \langle \sigma \rangle + h)]. \quad (2.19)$$

No limite $h \rightarrow 0^+$ a eq. (2.19) apresenta uma solução trivial $\langle \sigma \rangle = 0$ e, dependendo do valor de βqJ , uma solução positiva σ_0 . Portanto, a aproximação de campo médio prevê, além da fase paramagnética, a existência de uma fase ferromagnética a temperaturas inferiores a um certo valor T_c . O comportamento crítico do sistema ocorre no limite $\sigma_0 \rightarrow 0$, quando é possível expandir o lado direito da eq. (2.19) em série de Taylor, preservando apenas o termo de primeira ordem, para obter o resultado

$$\sigma_0 = \beta_c qJ \sigma_0 \Rightarrow T_c = qJ/k_B. \quad (2.20)$$

A dimensionalidade do sistema na aproximação de campo médio é levada em consideração somente de forma indireta, por meio do número de coordenação q . Tal falha, somada ao fato de que todas as flutuações são desprezadas, com exceção daquelas associadas a um único spin, levam a aproximação a prever temperaturas críticas incorretas, especialmente para sistemas de baixa dimensionalidade. A tabela a seguir apresenta resultados para T_c em redes hipercúbicas de dimensão $d = 1$, $d = 2$ e $d = 3$, obtidas por meio da aproximação de campo médio e por métodos analíticos exatos (nos dois primeiros casos) ou simulações (no caso tridimensional).

d	T_c (campo médio)	T_c (“exata”)
1	$2J/k_B$	0
2	$4J/k_B$	$\simeq 2.3J/k_B$
3	$6J/k_B$	$\simeq 4.5J/k_B$

Os resultados de campo médio são infinitamente errados no caso unidimensional, melhorando à medida que a dimensão (e o número de coordenação) aumentam. Tal resultado é consistente com a observação de que as flutuações dos spins no sistema diminuem para dimensionalidade crescente. De fato, é possível mostrar [Pathria 1996, pp. 356-359, por exemplo] que para $d > 4$ as flutuações tornam-se irrelevantes, e consequentemente a aproximação de campo médio torna-se exata.

2.4 Aproximação da cadeia linear

Na tentativa de melhorar os resultados quantitativos da aproximação de campo médio, pode-se partir para tratamentos que minimizem os erros atacando sua principal causa, ou seja, a hipótese de que as flutuações dos demais spins são irrelevantes para o comportamento médio de um dado spin. Para redes uniformes e isotrópicas, a melhoria imediata consiste em levar em consideração, além das flutuações de um dado spin, aquelas de seus vizinhos mais próximos, e supor que estes últimos estejam sob a ação de um campo efetivo gerado pelos demais spins. Tal procedimento é conhecido como aproximação de Bethe [1935]. No entanto, para redes anisotrópicas, nas quais as energias de interação J_x , J_y e J_z entre os spins ao longo das três direções espaciais são em geral diferentes entre si, uma aproximação de cadeia linear pode ser útil. Espera-se que essa aproximação seja especialmente acurada no caso dos sistemas quase unidimensionais, nos quais se tem, por

exemplo, $|J_x| \gg |J_y| \approx |J_z|$. As flutuações dos spins ao longo de uma dada cadeia na direção x são tratadas exatamente, enquanto as interações dos spins dessa cadeia com os spins das cadeias vizinhas são aproximadas por um campo efetivo.

De forma análoga ao tratamento da seção anterior, na aproximação da cadeia linear pode-se considerar os spins de uma dada cadeia (orientada por exemplo ao longo do eixo x) submetidos a um campo efetivo

$$\tilde{h}/\beta = J_{\perp} \langle \sigma \rangle + h. \quad (2.21)$$

onde J_{\perp} depende do número de coordenação da rede e dos valores de J_y e J_z . Levando em conta exatamente as interações entre os spins ao longo da cadeia, por consistência deve-se ter (vide seção 2.2)

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\sinh \tilde{h}}{\left(\sinh^2 \tilde{h} + e^{-4K} \right)^{1/2}}. \quad (2.22)$$

A exemplo da eq. (2.19), a eq. (2.22) também pode apresentar duas soluções para $\langle \sigma \rangle$ no limite $h \rightarrow 0^+$, sendo uma delas trivial e a outra positiva, σ_0 . A temperatura crítica do sistema é obtida tomando-se o limite $\sigma_0 \rightarrow 0$, resultando em

$$e^{-2\beta_c J} = \beta_c J_{\perp}. \quad (2.23)$$

Para efeito de comparação, a tabela a seguir apresenta os resultados para as temperaturas críticas de redes hipercúbicas isotrópicas de dimensão d obtidas pelas aproximações de campo médio e cadeia linear, usando $J_{\perp} = 2(d-1)J$, bem como os resultados corretos.

d	T_c (campo médio)	T_c (cadeia linear)	T_c ("exata")
1	$2J/k_B$	0	0
2	$4J/k_B$	$\simeq 3.5J/k_B$	$\simeq 2.3J/k_B$
3	$6J/k_B$	$\simeq 5.7J/k_B$	$\simeq 4.5J/k_B$

Como esperado, os resultados da aproximação de cadeia linear para redes isotrópicas, embora melhores que aqueles obtidos com a aproximação de campo médio, não são satisfatórios. No entanto, aplicações da aproximação de cadeia linear para alguns materiais quase unidimensionais, tais como $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ [Pires e Hone 1978] e PbHPO_4 [de Carvalho e Salinas 1978], produzem resultados bastante razoáveis.

2.5 Cadeia de Ising com interações de curto e longo alcance

Considera-se agora um modelo de Ising unidimensional com interações entre primeiros vizinhos e interações de longo alcance [Nagle 1970, Kislinsky e Yukalov 1988, Vieira e Gonçalves 1995] , cuja hamiltoniana é escrita como⁵

$$H = -J \sum_{j=1} \sigma_j \sigma_{j+1} - \frac{I}{N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j - h \sum_{j=1}^N \sigma_j. \quad (2.24)$$

Por simplicidade adotam-se condições de contorno periódicas. O fator $1/N$ é incluído no termo de longo alcance de modo a ser possível definir o limite termodinâmico [Griffiths 1972, p. 18] .

A função de partição do sistema é escrita como

$$Q = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[K \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{\bar{I}}{N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j + \bar{h} \sum_{j=1}^N \sigma_j \right], \quad (2.25)$$

onde $K \equiv \beta J$, $\bar{I} \equiv \beta I$ e $\bar{h} \equiv \beta h$, e pode ser reescrita como

$$Q = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[K \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} + \left(\sqrt{\frac{\bar{I}}{N}} \sum_{j=1}^N \sigma_j \right)^2 + \bar{h} \sum_{j=1}^N \sigma_j \right]. \quad (2.26)$$

Utilizando a identidade

$$e^{a^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{x^2}{2} + \sqrt{2}ax \right) dx \quad (2.27)$$

pode-se escrever a função de partição na forma

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/2} Q_N(x) dx, \quad (2.28)$$

onde

$$Q_N(x) = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[K \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} + h(x) \sum_{j=1}^N \sigma_j \right], \quad (2.29)$$

com

$$h(x) = \bar{h} + x \sqrt{\frac{2\bar{I}}{N}}. \quad (2.30)$$

⁵O modelo descrito pela hamiltoniana (2.24) com $h = 0$ pode ser utilizado para mapear-se um sistema quântico de dois níveis submetido a um campo elétrico aleatório com distribuição de probabilidades gaussiana [Chandler 1987, p.157] .

Como $Q_N(x)$ é a função de partição de um modelo de Ising unidimensional com campo efetivo $h(x)$, pode-se utilizar a eq.(2.11) para escrever, quando $N \rightarrow \infty$,

$$Q_N(x) = \lambda^N, \quad (2.31)$$

sendo

$$\lambda = e^K \left\{ \cosh h(x) + [\sinh^2 h(x) + e^{-4K}]^{1/2} \right\}. \quad (2.32)$$

Definindo a variável $z \equiv x/\sqrt{N}$, pode-se reescrever a eq.(2.28) na forma

$$Q = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[N \left(\ln \lambda - \frac{z^2}{2} \right) \right] dz. \quad (2.33)$$

É possível calcular a integral na eq.(2.33) por meio do método do ponto de sela, cujo resultado geral, para $N \rightarrow \infty$, é [Arfken 1970, pp. 373-376]

$$\oint f(z) \exp [Ng(z)] dz \simeq \frac{\sqrt{2\pi} f(z_0) \exp [Ng(z_0)] e^{i\alpha}}{|Ng''(z_0)|^{1/2}}, \quad (2.34)$$

onde α é um fator de fase escolhido de modo que a parte real de $g(z)$ seja máxima em z_0 , o ponto de sela, dado pela solução da equação $g'(z_0) = 0$. Aplicado à função de partição tem-se

$$Q \simeq \frac{\exp [Ng(z_0)]}{|g''(z_0)|^{1/2}}, \quad (2.35)$$

com

$$g(z) = \ln \lambda - \frac{z^2}{2}. \quad (2.36)$$

O valor de z_0 pode ser obtido da solução da equação

$$z_0 - \sqrt{2\bar{I}} \frac{\sinh h(\sqrt{N}z_0)}{\left[\sinh^2 h(\sqrt{N}z_0) + e^{-4K} \right]^{1/2}} = 0. \quad (2.37)$$

A energia livre de Helmholtz (por spin), dada por

$$f = -\frac{k_B T}{N} \ln Q, \quad (2.38)$$

pode ser escrita como

$$f = -k_B T \left(\ln \lambda - \frac{z_0^2}{2} \right), \quad (2.39)$$

de onde é possível obter a magnetização por sítio,

$$\sigma \equiv \langle \sigma_j \rangle = -\frac{\partial f}{\partial h} \Rightarrow$$

$$\sigma = \frac{\sinh(\bar{h} + \sqrt{2\bar{I}}z_0)}{\left[\sinh^2(\bar{h} + \sqrt{2\bar{I}}z_0) + e^{-4K}\right]^{1/2}}. \quad (2.40)$$

Comparando as eqs.(2.37) e (2.40) conclui-se que $z_0 = \sqrt{2\bar{I}}\sigma$. Deste modo, a magnetização é determinada a partir da equação

$$\sigma = \frac{\sinh \tilde{h}}{\left(\sinh^2 \tilde{h} + e^{-4K}\right)^{1/2}}, \quad (2.41)$$

onde

$$\tilde{h} = \bar{h} + 2\bar{I}\sigma, \quad (2.42)$$

e a energia livre (como função de σ) pode ser escrita na forma

$$f(\sigma) = -k_B T \ln \lambda + I\sigma^2. \quad (2.43)$$

Comparando-se as eqs.(2.41) e (2.42) com as eqs.(2.22) e ??, obtidas por meio da aproximação da cadeia linear, conclui-se que para torná-las equivalentes é necessário somente fazer $J_\perp = 2I$. Portanto, o modelo unidimensional descrito pela hamiltoniana da eq.(2.24) é equivalente à aproximação da cadeia linear para redes de maior dimensionalidade⁶.

A magnetização espontânea, σ_0 , é determinada considerando-se na eq.(2.41) o limite $h \rightarrow 0$, obtendo-se

$$\sigma_0 = \frac{\sinh(2\bar{I}\sigma_0)}{\left[\sinh^2(2\bar{I}\sigma_0) + e^{-4K}\right]^{1/2}}. \quad (2.44)$$

O comportamento crítico do sistema pode ser determinado analisando-se as equações (2.43) e (2.44), e depende da intensidade das interações de curto e longo alcance. Desse modo, o diagrama de fases pode ser construído como função de α ($\alpha \equiv I/J$).

A temperatura crítica para as transições de fase de segunda ordem como função de α pode ser obtida a partir da eq.(2.44) considerando-se o limite $\sigma_0 \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow T_c$, obtendo-se

$$e^{-2K_c} = 2\alpha K_c, \quad (2.45)$$

⁶Agradeço ao Prof. F. C. Sá Barreto por chamar minha atenção para esse fato.

resultado análogo ao da eq.(2.23). Para $I < 0$, independentemente do sinal de J , o sistema não se ordena, já que se apresenta totalmente frustrado⁷ [Toulouse 1977]. O caso $I > 0$ será portanto considerado inicialmente. Nessa situação, a solução da eq.(2.45) é mostrada na fig.2.2, na qual $\alpha_c = -e$ e $\theta \equiv k_B T / |J|$. Para $\alpha > 0$ (correspondendo a $I > 0$ e $J > 0$) há apenas transições de segunda ordem, enquanto para $\alpha < 0$ (correspondendo a $I > 0$ e $J < 0$) podem ocorrer transições de primeira ordem.

A temperatura de transição de primeira ordem é determinada impondo-se as condições de que em $\sigma = 0$ e em $\sigma = \sigma_t$ a energia livre de Helmholtz seja igual e mínima, ou seja,

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \sigma} \right|_{\sigma=\sigma_t} = 0 \quad \text{e} \quad f(\sigma_t) = f(0), \quad (2.46)$$

onde σ_t é o valor da magnetização na transição. A linha de transição de primeira ordem também é mostrada na fig.2.2 e, como se vê, encontra a linha de transição de segunda ordem num ponto tricrítico e termina em $\alpha = -2$.

O ponto tricrítico pode ser determinado impondo-se a condição de que o a raiz $\sigma_t = 0$ da segunda equação em (2.46) seja quádrupla. Isso é obtido considerando-se a expansão em série de Taylor da primeira equação em (2.46) e fazendo o coeficiente de σ_t^3 igual a zero. Obtém-se então o resultado

$$\begin{cases} K_{tr} = -\frac{1}{4} \ln 3 = -0.274653 \dots; \\ \alpha_{tr} = -\frac{2\sqrt{3}}{\ln 3} = -3.153161 \dots, \end{cases} \quad (2.47)$$

determinado originalmente por Nagle [1970].

Analizando os extremos da energia livre a uma dada temperatura, eq.(2.43), conclui-se que o comportamento reentrante mostrado na solução da eq.(2.45) não é fisicamente aceitável, já que para um dado $\alpha < 0$ a solução inferior (vide fig.2.2) corresponde a um máximo de energia livre. Isto é mostrado na fig.2.3(a), na qual a energia livre como função de σ_0 (energia livre de Landau) é apresentada para diferentes temperaturas no caso $\alpha = -3.5$. Deve ser notado que para este valor de α ($\alpha < \alpha_{tr}$), como mostrado na figura, a solução superior (T_c) corresponde a uma temperatura de transição de segunda ordem, já que se tem um mínimo de energia livre à temperatura T_c para $\sigma = 0$.

⁷Tome-se, por exemplo, três spins i, j e k , nessa ordem e separados entre si por um número qualquer de outros spins. Caso a interação de longo alcance seja uniforme e antiferromagnética ($I < 0$), o spin j interage com o spin i , tendendo a alinhar-se antiparalelamente a este. Ao mesmo tempo, o spin k interage com os spins i e j , tendendo a alinhar-se antiparalelamente a ambos, o que é obviamente impossível. Logo não há ordenamento possível, o que caracteriza a frustração.

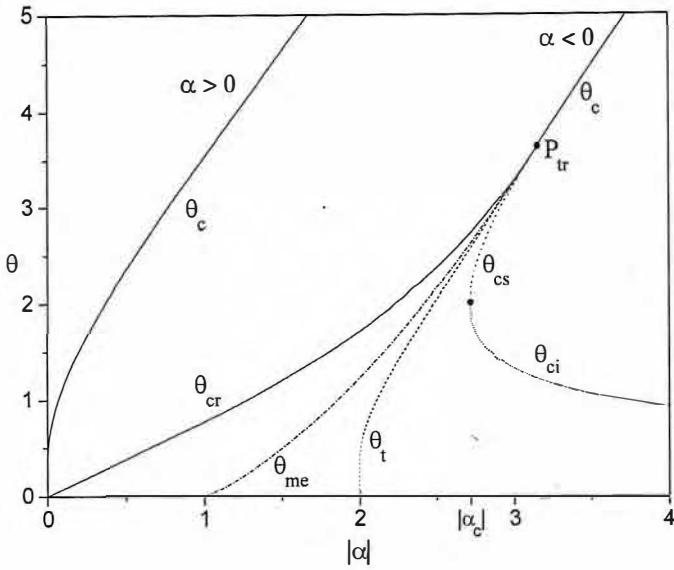


Figura 2.2. A linha contínua, para $\alpha > 0$ ou $\alpha < \alpha_{tr}$, representa a temperatura crítica de segunda ordem renormalizada θ_c ($\theta \equiv k_B T/|J|$) e, para $\alpha_{tr} < \alpha < 0$, a temperatura crítica a campo não-nulo θ_{cr} como função de α ($\alpha \equiv I/J$, $I > 0$). A linha tracejada mostra a temperatura de transição de primeira ordem θ_t e a linha pontilhada representa a linha de pseudo-transições de segunda ordem (θ_{cs} e θ_{ci}). O ponto tricrítico é identificado por P_{tr} e a linha traço-pontilhada mostra a temperatuta θ_{me} em que um estado metaestável de magnetização não-nula desaparece.

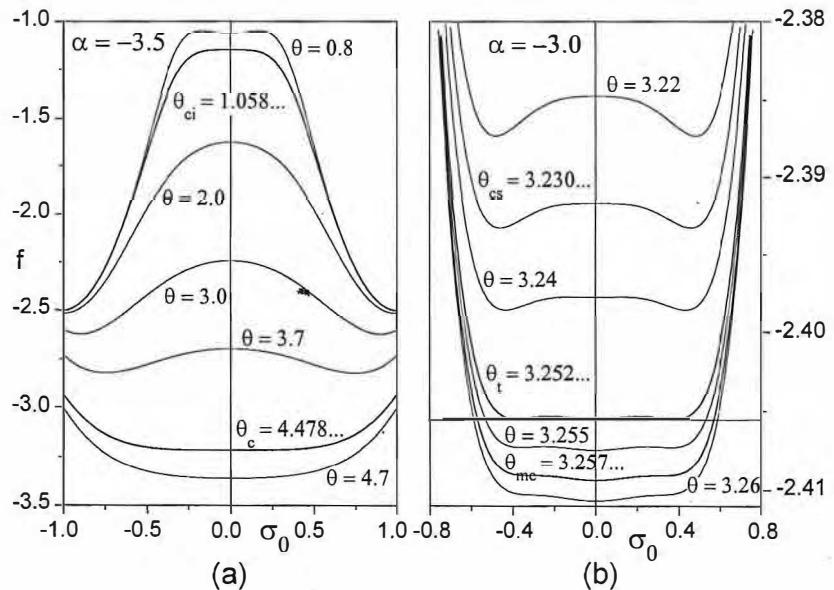


Figura 2.3. Energia livre renormalizada f ($f \equiv f/|J|$) como função da magnetização σ para $\gamma = 0$ ($\gamma \equiv h/|J|$), $\alpha = -3.5$ (a) e $\alpha = -3.0$ (b) ($\alpha \equiv I/J$), e várias temperaturas renormalizadas θ .

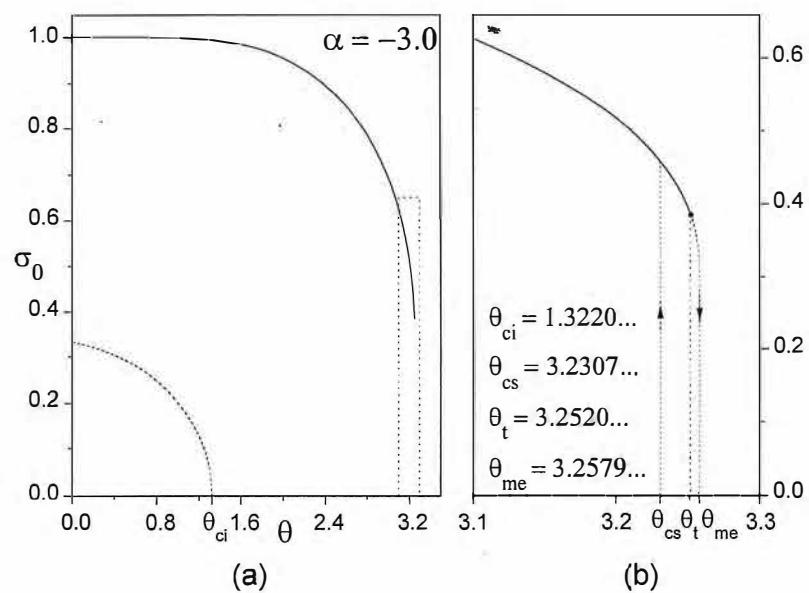


Figura 2.4. Magnetização espontânea como função da temperatura para $\alpha = -3.0$. A linha tracejada representa em (a) os estados instáveis de magnetização e em (b) o ciclo de histerese presente nessa transição de primeira ordem, correspondendo à ampliação do retângulo pontilhado em (a).

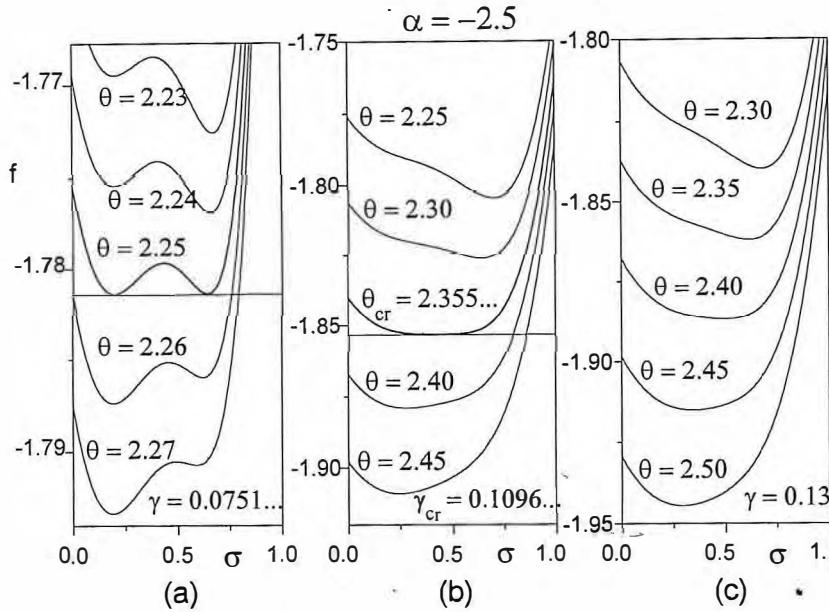


Figura 2.5. Energia livre renormalizada em função de σ para $\alpha = -2.5$ e (a) $\gamma \simeq 0.0751$ ($\gamma < \gamma_{cr} \simeq 0.1096$), (b) $\gamma = \gamma_{cr}$ e (c) $\gamma = 0.13$ ($\gamma > \gamma_{cr}$).

Para $\alpha_{tr} < \alpha < \alpha_c$, a falsa linha de transição de segunda ordem (T_{cs}) mostrada na fig.2.2 marca o aparecimento de um mínimo relativo de energia livre em $\sigma = 0$, já que a segunda derivada de f com respeito a σ é nula nesse ponto, e tais mínimos correspondem a estados metaestáveis para $T_{cs} < T < T_t$. Tal comportamento é mostrado na fig.2.3(b) para $\alpha = -3$, na qual também é apresentada a energia livre como função de σ_0 para várias temperaturas.

Pode-se também determinar a temperatura T_{me} na qual o mínimo de energia livre numa magnetização não-nula σ_{me} desaparece. Isso é obtido resolvendo-se o sistema

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \sigma} \right|_{\sigma=\sigma_{me}} = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} \right|_{\sigma=\sigma_{me}} = 0, \quad (2.48)$$

e tais mínimos correspondem a estados metaestáveis para $T_t < T < T_{me}$. Esse comportamento é mostrado na fig.2.3(b), onde observa-se que as temperaturas T_{cs} e T_{me} correspondem aos limites de um ciclo de histerese presente em transições de primeira ordem. As figuras 2.4(a) e (b), que apresentam a magnetização espontânea como função da temperatura para $\alpha = -3$, mostram esse ciclo de histerese. A curva tracejada na fig.2.4(a) não representa estados físicos, já que corresponde a máximos de energia, como mostrado na fig.2.3(a) para $\alpha = -3.5$. Para $-2 < \alpha < -e$ não se define T_{cs} , e o limite inferior do ciclo de histerese cai a zero.

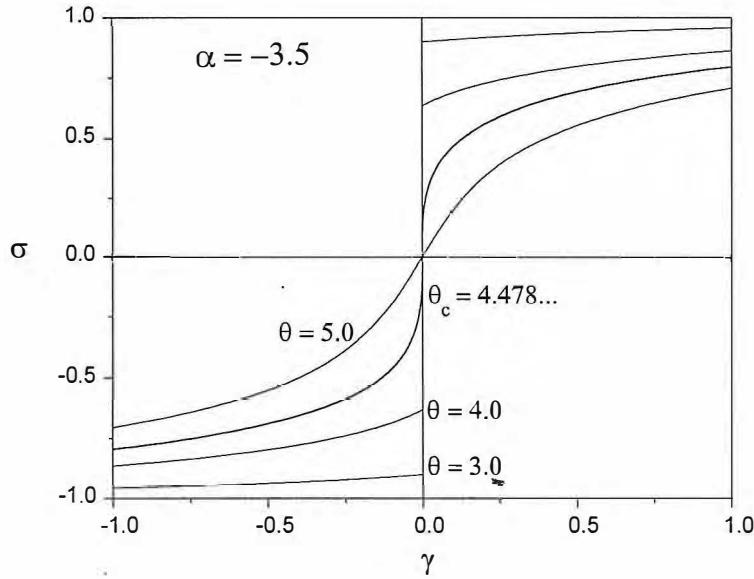


Figura 2.6. Isotermas para $\alpha = -3.5$, $I > 0$ e $J < 0$.

Para campo não-nulo e $\alpha_{tr} < \alpha < 0$ a magnetização é uma função descontínua de T , para $h < h_{cr}$ (campo crítico). Para $h \geq h_{cr}$ a magnetização é uma função contínua e, em particular, T_{cr} corresponde à temperatura limite para $h = h_{cr}$. Esse comportamento também pode ser observado acompanhando-se a evolução da energia livre, a um campo fixo, enquanto a temperatura varia. Para $\alpha = -2.5$ e $\gamma < \gamma_{cr}$, $\gamma = \gamma_{cr}$ e $\gamma > \gamma_{cr}$ ($\gamma \equiv h/|J|$) os resultados são apresentados nas figuras 2.5(a), (b) e (c), respectivamente. Como mostrado, para $\gamma < \gamma_{cr}$ aparecem dois mínimos degenerados em σ_1 e σ_2 ($\sigma_1 < \sigma_2$), enquanto para $\gamma \geq \gamma_{cr}$ tem-se um único mínimo para qualquer temperatura. Para $\alpha = -1.5$, correspondendo a uma região em que o sistema ordena-se antiferromagneticamente e somente em $T = 0$, a descontinuidade na magnetização também está presente e o comportamento é similar àquele mostrado nas figuras 2.5(a)-(c). A principal consequência desses resultados é que as isotermas no plano $\gamma \times \sigma$ são funções descontínuas para $\gamma < \gamma_{cr}$, e a equação de estado, obtida da eq.(2.41), é dada por

$$\gamma|K| = \ln \left[\frac{e^{-2K}\sigma + \sqrt{1 + (e^{-4K} - 1)\sigma^2}}{\sqrt{1 - \sigma^2}} \right] - 2\alpha K \sigma, \quad \text{para } \begin{cases} |\sigma| < \sigma_1 \\ \text{ou} \\ |\sigma| > \sigma_2 \end{cases} \quad (2.49)$$

e

$$\gamma(\sigma) = \gamma(\sigma_1) = \gamma(\sigma_2), \quad \text{para } \sigma_1 < |\sigma| < \sigma_2. \quad (2.50)$$

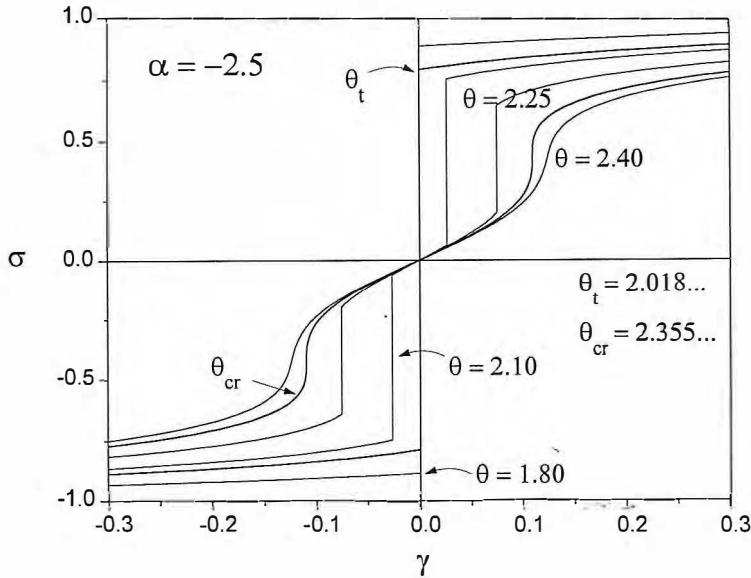


Figura 2.7. Isotermas para $\alpha = -2.5$, $I > 0$ e $J < 0$.

Deve-se notar que σ_1 e σ_2 são determinados a partir da eq.(2.49) utilizando-se a condição mostrada na eq.(2.50). Na temperatura T_{cr} tem-se $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{cr}$, de modo que γ_{cr} e K_{cr} podem ser determinados impondo-se as condições

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial \sigma} \right|_{\sigma=\sigma_{me}} = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \sigma^2} \right|_{\sigma=\sigma_{me}} = 0, \quad (2.51)$$

as quais levam à equação

$$\alpha K_{cr} = \frac{3\sqrt{3}}{4} (1 - e^{4K_{cr}}). \quad (2.52)$$

A linha crítica correspondente à solução da eq.(2.52) é também mostrada na fig.2.2 e, como esperado, encontra as linhas de primeira e segunda ordens no ponto tricrítico⁸.

A partir dos resultados apresentados conclui-se que o sistema apresenta três regimes críticos diferentes, correspondentes às regiões $-2 < \alpha < 0$, $\alpha_{tr} < \alpha < -2$ e $\alpha < \alpha_{tr}$, respectivamente. As isotermas no plano $\sigma \times \gamma$ são mostradas nas figs.2.6 a 2.8 para $\alpha = -3.5$, $\alpha = -2.5$ e $\alpha = -1.5$, respectivamente. Para $\alpha = -3.5$, já que há transições de segunda ordem, o comportamento não-analítico da energia livre ocorre ao longo do eixo σ . Para $\alpha = -2.5$ tal comportamento ocorre para $T < T_t$, e para $\alpha = -1.5$, quando o

⁸Uma vez que as condições da eq.(2.51) são válidas para $\sigma = 0$ no ponto tricrítico, pode-se também determiná-lo resolvendo-se o sistema composto pelas eqs.(2.45) e (2.52).

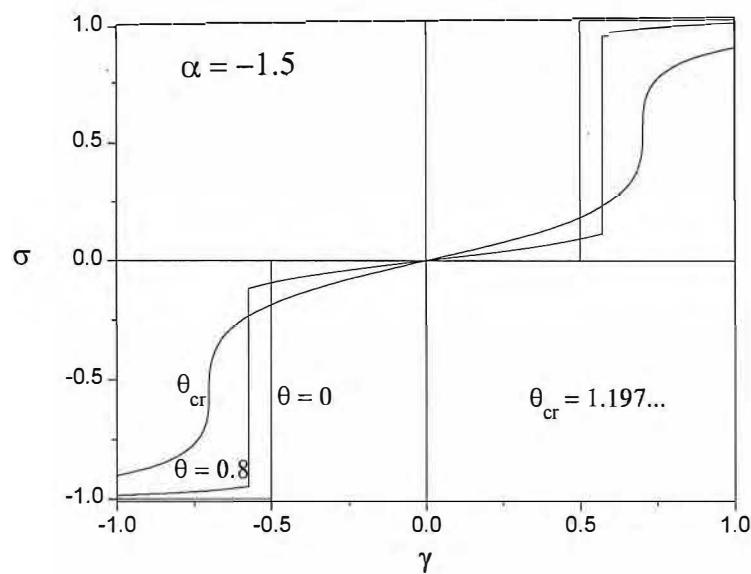


Figura 2.8. Isotermas para $\alpha = -1.5$, $I > 0$ e $J < 0$.

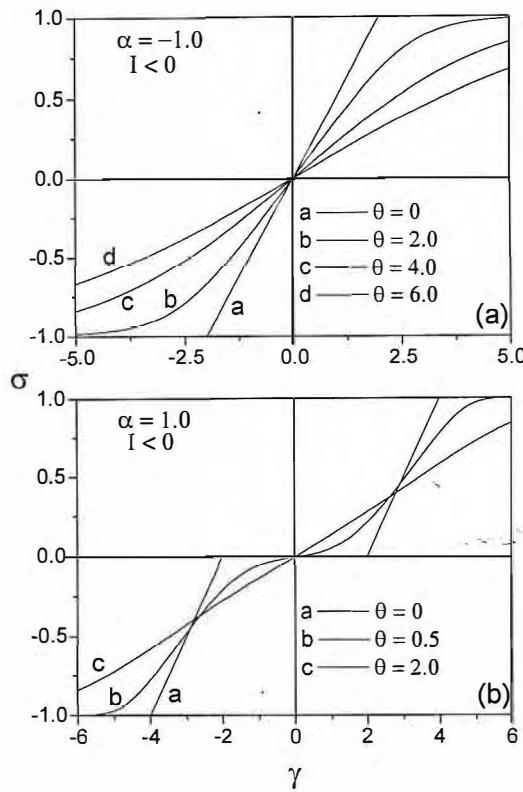


Figura 2.9. Isotermas para $\alpha = -1.0$, $I < 0$ e $J > 0$ (a) e para $\alpha = 1.0$, $I < 0$ e $J < 0$ (b).

sistema ordena-se antiferromagneticamente e a $T = 0$, ocorre somente para $\sigma \neq 0$. Nesse caso ($-2 < \alpha < 0$), analisando-se a energia do estado fundamental (vide apêndice A) pode-se mostrar que a isoterma $T = 0$ é dada por

$$\sigma = \begin{cases} 0, & \text{para } 0 < h < -(2J + I) \\ 1, & \text{para } h > -(2J + I) \end{cases} \quad (2.53)$$

A magnetização é descontínua a um campo $h = -(2J + I)$, correspondente a $\gamma = 1/2$ para o caso mostrado na fig.2.8.

Para o caso $\alpha > 0$, já que não há competição entre as interações, ocorrem apenas transições de segunda ordem. Nesse caso, qualquer que seja o valor de α , as isotermas apresentam o mesmo comportamento qualitativo mostrado na fig.2.6 ($\alpha < \alpha_{tr}$), ou seja, o comportamento não-analítico ocorre ao longo do eixo σ .

Para $I < 0$ onde, como já ressaltado, o sistema não apresenta comportamento crítico a qualquer temperatura finita, as isotermas são mostradas nas figs.2.9(a) e (b) para $J > 0$ e $J < 0$, respectivamente. Para $J > 0$ e $I = 0$ o estado fundamental é obviamente ferromagnético. Entretanto, para $I \neq 0$ pode-se mostrar, pela análise da energia do estado

fundamental (vide apêndice A), que em $T = 0$ o sistema apresenta-se numa estrutura de dois domínios com magnetização nula. Da mesma forma pode-se mostrar que a isoterma $T = 0$ é dada por

$$\sigma = \begin{cases} -\frac{h}{2I}, & \text{para } 0 < h < -2I; \\ 1, & \text{para } h > -2I. \end{cases} \quad (2.54)$$

Uma análise semelhante para $J < 0$, cujo estado fundamental é antiferromagnético para $I = 0$, leva à conclusão de que o estado fundamental é também antiferromagnético para $I \neq 0$. Mais ainda, pode-se mostrar que a isoterma $T = 0$ é dada por

$$\sigma = \begin{cases} 0, & \text{para } h < -2J; \\ -\frac{h+2J}{2I}, & \text{para } -2J < h < -2(J+I); \\ 1, & \text{para } h > -2I, \end{cases} \quad (2.55)$$

como ilustrado na fig.2.9(b).

2.6 Cadeia de Ising com interações de curto alcance aleatórias: limites temperado e recozido

Passa-se agora à análise de versões aleatórias do modelo de Ising. Inicialmente considera-se a cadeia aberta com ligações aleatórias (problema “bond”) na ausência de campo magnético, expresso de forma geral pela hamiltoniana

$$H = - \sum_{j=1}^{N-1} \kappa_j \sigma_j \sigma_{j+1}. \quad (2.56)$$

As interações κ_j podem ser escolhidas então a partir de distribuições arbitrárias de probabilidade.

A função de partição do sistema para um dada configuração $\{\kappa\} \equiv \{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_{N-1}\}$ é dada por

$$Q(\kappa) = \sum_{\{\sigma\}} \exp [-\beta H(\kappa)] = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[\beta \sum_{j=1}^{N-1} \kappa_j \sigma_j \sigma_{j+1} \right], \quad (2.57)$$

e pode ser calculada [Dobson 1969] definindo-se um novo conjunto de variáveis $\{\tau\}$ tais que $\tau_j \equiv \sigma_j \sigma_{j+1} = \pm 1$, com $\tau_0 = \sigma_1$. Como $\sigma_j^2 \equiv 1$, a transformação inversa é única e dada por

$$\sigma_j = \sigma_j \sigma_{j-1} \sigma_{j-1} \sigma_{j-2} \sigma_{j-2} \cdots \sigma_2 \sigma_1 \sigma_1 = \tau_{j-1} \tau_{j-2} \cdots \tau_1 \tau_0, \quad (2.58)$$

de onde se conclui que existe uma correspondência biunívoca entre os conjuntos de configurações $\{\sigma\}$ e $\{\tau\}$. É possível então reescrever a função de partição na forma

$$Q(\kappa) = \sum_{\tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{N-1} = \pm 1} \exp \left[\beta \sum_{j=1}^{N-1} \kappa_j \tau_j \right] = 2^N \prod_{j=1}^{N-1} \cosh(\beta \kappa_j), \quad (2.59)$$

mapeando-se o sistema num modelo de Ising com campo aleatório e no qual não existem interações entre os spins. Note-se que a função de partição é fatorada em termos associados às ligações.

Suponha-se agora que as interações κ_j sejam selecionadas de forma independente a partir da distribuição temperada

$$\wp(\kappa_j) = \sum_{k=1}^M q_k \delta(\kappa_j - J_k), \quad (2.60)$$

onde $\delta(x)$ é a função delta de Dirac e $\sum_{k=1}^M q_k = 1$. A distribuição de probabilidades das configurações $\{\kappa\}$ é então dada por

$$\wp(\kappa) = \prod_{j=1}^N \wp_j(\kappa_j). \quad (2.61)$$

De acordo com as eqs.(1.14) e (1.15), a energia livre de Helmholtz do sistema (incluído o termo de entropia de mistura) é dada por

$$\begin{aligned} F_t &= -k_B T \left[\int \wp(\kappa) \ln Q(\kappa) d\{\kappa\} - (N-1) \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k \right] \Rightarrow \\ \Rightarrow F_t &= -(N-1)k_B T \left\{ \sum_{k=1}^M q_k \ln [2 \cosh(\beta J_k)] - \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k \right\} - k_B T \ln 2. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Para analisar o comportamento do sistema se as interações são agora selecionadas a partir de uma distribuição recozida na qual as concentrações dos diferentes valores das interações são idênticas ao caso anterior, é necessário introduzir números de ocupação $n_k^{(j)}$, cujas médias termodinâmicas serão controladas por pseudo-potenciais químicos ξ_k . O procedimento consiste em escrever a interação κ_j na forma

$$\kappa_j = \sum_{k=1}^M n_k^{(j)} J_k, \quad (2.63)$$

com os vínculos

$$n_k^{(j)} = 0, 1, \quad \sum_{k=1}^M n_k^{(j)} = 1 \quad \text{e} \quad \langle n_k^{(j)} \rangle = q_k, \quad (2.64)$$

que garantem que somente um valor de interação será associado à ligação κ_j , com as concentrações requeridas pela distribuição (2.60). Escreve-se então a grã-função de partição do sistema,

$$Z = \sum_{\{n\}}' \exp \left[\beta \sum_{k=1}^M \xi_k \sum_{j=1}^{N-1} n_k^{(j)} \right] Q(n), \quad (2.65)$$

onde

$$Q(n) = 2^N \prod_{j=1}^{N-1} \cosh \left[\beta \sum_{k=1}^M n_k^{(j)} J_k \right] \quad (2.66)$$

e o somatório sobre $\{n\}$ inclui somente aquelas configurações que satisfazem os dois primeiros vínculos em (2.64). Definindo as fugacidades $w_k \equiv \exp(\beta \xi_k)$ e fazendo o traço sobre os números de ocupação obtém-se da eq.(2.65) o resultado

$$Z = 2 \left[2 \sum_{k=1}^M w_k \cosh(\beta J_k) \right]^{N-1}. \quad (2.67)$$

Impondo o último vínculo em (2.64),

$$\langle n_k^{(j)} \rangle = q_k \Rightarrow \frac{w_k}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial w_k} = q_k, \quad (2.68)$$

as fugacidades w_k são expressas como

$$w_k = \frac{q_k}{\cosh(\beta J_k)} \sum_{k'=1}^M w_{k'} \cosh(\beta J_{k'}). \quad (2.69)$$

A energia livre de Helmholtz, dada por [Huang 1987, p.153]

$$F_r(\beta, w) = -k_B T \left[\ln Z - \sum_{k=1}^M (N-1) q_k \ln w_k \right], \quad (2.70)$$

pode então ser reescrita, utilizando-se as eqs.(2.67) e (2.69) para eliminar as fugacidades w_k , como

$$F_r = -(N-1)k_B T \left\{ \sum_{k=1}^M q_k \ln [2 \cosh(\beta J_k)] - \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k \right\} - k_B T \ln 2 = F_t, \quad (2.71)$$

ou seja, para o caso em questão os limites temperado e recozido produzem o mesmo resultado. Isto é na verdade uma característica de modelos em que a função de partição pode ser fatorada em termos associados a ligações ou sítios, de modo que a função de correlação para m números de ocupação pode ser expressa como

$$\langle n_{k_1}^{(j_1)} n_{k_2}^{(j_2)} \dots n_{k_m}^{(j_m)} \rangle = \langle n_{k_1}^{(j_1)} \rangle \langle n_{k_2}^{(j_2)} \rangle \dots \langle n_{k_m}^{(j_m)} \rangle, \quad (2.72)$$

o que torna as variáveis de desordem não-correlacionadas. Portanto, em tais casos um sistema temperado pode ser representado por um sistema recozido para o qual somente sejam controladas as concentrações dos números de ocupação.

Por último, chama-se atenção para o fato de que a imposição dos vínculos sobre as médias térmicas dos números de ocupação no limite recozido, eq.(2.68), corresponde à determinação dos extremos da energia livre de Helmholtz $F_r(\beta, w)$ com relação aos pseudo-potenciais químicos ξ_k (ou às fugacidades w_k),

$$\left(\frac{\partial F_r}{\partial w_k} \right)_\beta = 0, \quad (2.73)$$

como se vê facilmente pela comparação das eqs.(2.68) e (2.70).

2.7 Limite recozido para a cadeia de Ising aleatória na presença de um campo magnético

Na presença de um campo magnético, o modelo descrito na seção anterior somente pode ser resolvido analiticamente, em sua forma geral, no limite recozido. Considerando agora condições de contorno periódicas, a hamiltoniana assume a forma

$$H = - \sum_{j=1}^N \kappa_j \sigma_j \sigma_{j+1} - h \sum_{j=1}^N \sigma_j, \quad (2.74)$$

e novamente é possível selecionar as interações κ_j de uma dada distribuição recozida

$$\wp(\kappa_j) = \sum_{k=1}^M q_k \delta(\kappa_j - J_k)$$

fazendo uso dos números de ocupação $n_k^{(j)}$. A grã-função de partição é escrita como

$$Z = \sum_{\{n\}}' \exp \left[\beta \sum_{k=1}^M \xi_k \sum_{j=1}^N n_k^{(j)} \right] \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[\beta \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M n_k^{(j)} J_k \sigma_j \sigma_{j+1} + \beta h \sum_{j=1}^N \sigma_j \right], \quad (2.75)$$

e pode ser calculada mapeando-se o sistema num modelo de Ising com interação uniforme dependente da temperatura [Thorpe e Beeman 1976]. Para tanto, reescreve-se inicialmente a eq.(2.75) na forma

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{j=1}^N e^{\beta h \sigma_j} \left\{ \sum_{\{n^{(j)}\}}' \exp \left[\beta \sum_{k=1}^M (\xi_k + J_k \sigma_j \sigma_{j+1}) n_k^{(j)} \right] \right\}, \quad (2.76)$$

para em seguida efetuar-se o traço parcial sobre os números de ocupação e obter-se

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{j=1}^N e^{\beta h \sigma_j} \left\{ \sum_{k=1}^M \exp [\beta (\xi_k + J_k \sigma_j \sigma_{j+1})] \right\}. \quad (2.77)$$

Como $\sigma_j \sigma_{j+1} = \pm 1$, o termo entre chaves na eq.(2.77) pode ser escrito na forma⁹

$$\sum_{k=1}^M \exp [\beta (\xi_k + J_k \sigma_j \sigma_{j+1})] = A \exp (K \sigma_j \sigma_{j+1}), \quad (2.78)$$

onde

$$e^{2K} = \left(\sum_{k=1}^M w_k e^{\beta J_k} \right) / \left(\sum_{k=1}^M w_k e^{-\beta J_k} \right), \quad (2.79)$$

$$A^2 = \left(\sum_{k=1}^M w_k e^{\beta J_k} \right) \left(\sum_{k=1}^M w_k e^{-\beta J_k} \right) \quad (2.80)$$

e definem-se as fugacidades $w_k \equiv \exp(\beta \xi_k)$. Assim reescreve-se a grã-função de partição como

$$Z = A^N \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[K \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} + \beta h \sum_{j=1}^N \sigma_j \right] = A^N Q(K), \quad (2.81)$$

sendo $Q(K)$ a função de partição de um modelo de Ising com interação uniforme K/β ,

$$Q(K) = \lambda^N = \left\{ e^K \left[\cosh \bar{h} + (\sinh^2 \bar{h} + e^{-4K})^{1/2} \right] \right\}^N, \quad (2.82)$$

com $\bar{h} = \beta h$ (vide seção 2.2).

Novamente os pseudo-potenciais químicos ξ_k são determinados impondo-se

$$\langle n_k^{(j)} \rangle = q_k \Rightarrow \frac{w_k}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial w_k} = q_k,$$

o que resulta em

$$w_k \frac{\partial \ln A}{\partial w_k} + \epsilon(K) w_k \frac{\partial K}{\partial w_k} = q_k, \quad (2.83)$$

onde

$$\epsilon(K) \equiv \langle \sigma_j \sigma_{j+1} \rangle_K = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Q(K)}{\partial K} \quad ; \quad K = \beta \xi_k \quad (2.84)$$

é a função de correlação entre primeiros vizinhos para uma cadeia de Ising uniforme. De acordo com a eq.(2.82), $\epsilon(K)$ é dada por

$$\epsilon(K) = 1 - \frac{2e^{-4K} (\sinh^2 \bar{h} + e^{-4K})^{-1/2}}{\cosh \bar{h} + (\sinh^2 \bar{h} + e^{-4K})^{1/2}}. \quad (2.85)$$

⁹Transformações como a expressa pela eq.(2.78) foram introduzidas por Syozi [1951] para o estudo de redes decoradas.

Após algumas manipulações algébricas das eqs.(2.79), (2.80) e (2.83), e utilizando o vínculo $\sum_{k=1}^M q_k = 1$, obtém-se

$$\sum_{k=1}^M \frac{q_k}{\coth(K - \beta J_k) - \epsilon(K)} = 0, \quad (2.86)$$

a equação que determina a interação efetiva K para uma dada temperatura, conhecida a distribuição de probabilidades das interações.

A energia livre de Helmholtz do sistema,

$$F_r(\beta, h, w) = -k_B T \left[\ln Z - \sum_{k=1}^M N q_k \ln w_k \right], \quad (2.87)$$

após serem eliminadas as fugacidades w_k , é escrita como

$$F_r = F(K) - N k_B T \left\{ \sum_{k=1}^M q_k \ln [\cosh(K - \beta J_k) - \epsilon(K) \sinh(K - \beta J_k)] - \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k \right\}, \quad (2.88)$$

onde $F(K) = -k_B T \ln Q(K)$ é a energia livre da cadeia uniforme. Assim como no modelo sem campo, o termo de entropia de mistura

$$N k_B T \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k$$

também aparece. Na verdade, é possível mostrar que esse termo está presente na entropia de qualquer modelo de Ising com interações aleatórias entre primeiros vizinhos no limite recorrido [Thorpe e Beeman 1976].

A magnetização por spin do sistema é calculada da forma usual,

$$\begin{aligned} \sigma &= -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial F_r}{\partial h} \right)_{\beta, w} = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial F(K)}{\partial h} \right)_{\beta, w} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \sigma = \frac{\sinh \bar{h}}{(\sinh^2 \bar{h} + e^{-4K})^{1/2}}, \end{aligned} \quad (2.89)$$

como mostrado na seção 2.2. Para uma dada distribuição de probabilidades, o comportamento da magnetização como função do campo a temperatura fixa pode ser determinado encontrando-se K pela eq.(2.86) e utilizando-se em seguida a eq.(2.89).

O limite temperado do presente problema pode ser resolvido para um caso particular, o sistema diluído, em que as interações entre os spins mais próximos estão ausentes com

probabilidade p , correspondendo à distribuição

$$\wp(\kappa_j) = p\delta(\kappa_j) + (1-p)\delta(\kappa_j - J). \quad (2.90)$$

Em virtude da presença exclusiva de interações de curto alcance, a ausência de uma única ligação implica na divisão da cadeia de spins em dois aglomerados (“clusters”) independentes. Retirando-se uma fração p das ligações, uma cadeia longa ($N \rightarrow \infty$) é então dividida num grande número de clusters independentes. Tomando-se um spin qualquer ao longo da cadeia, a probabilidade desse spin posicionar-se na extremidade esquerda de um cluster de n spins é $p^2(1-p)^{n-1}$, já que os n spins do cluster são conectados por $n-1$ ligações, enquanto as ligações entre os spins nas extremidades e seus vizinhos à esquerda e à direita, respectivamente, devem estar ausentes. Desse modo, a fração de clusters de n spins presentes numa cadeia longa ($N \rightarrow \infty$) é

$$P(n) = np^2(1-p)^{n-1}, \quad (2.91)$$

e a energia livre por sítio da cadeia infinita no limite temperado de desordem pode ser escrita como¹⁰

$$f_t = \sum_{n=1}^{\infty} P(n)f_n, \quad (2.92)$$

onde f_n é a energia livre por spin de uma cadeia aberta de Ising de n sítios com interações uniformes entre primeiros vizinhos na presença de um campo magnético, dada por [McCoy e Wu 1971, p. 35]

$$f_n = -\frac{k_B T}{n} \ln (\Lambda_+ + \Lambda_-), \quad (2.93)$$

com

$$\Lambda_{\pm} = \lambda_{\pm}^{n-1} \left[\cosh \bar{h} \pm (\sinh^2 \bar{h} + e^{-2\beta J}) (\sinh^2 \bar{h} + e^{-4\beta J})^{-1/2} \right] \quad (2.94)$$

e

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left[\cosh \bar{h} \pm (\sinh^2 \bar{h} + e^{-4\beta J})^{1/2} \right]. \quad (2.95)$$

Funções termodinâmicas derivadas da energia livre podem ser calculadas a partir da eq.(2.92), produzindo resultados análogos. Por exemplo, a magnetização por spin é dada

¹⁰Essa técnica de solução de redes unidimensionais diluídas tem sido utilizada no estudo de problemas com diluição de sítios, entre os quais os modelos de Ising [Matsubara *et al.* 1973, Slotte 1985] e XY quântico [Matsubara e Katsura 1973, Thorpe e Miyazima 1981, Macciò *et al.* 1985].

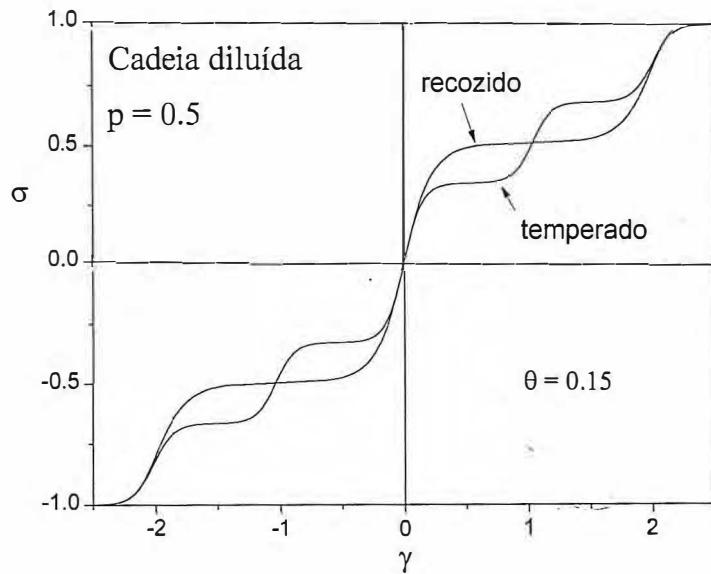


Figura 2.10. Curvas de magnetização (σ) contra campo magnético ($\gamma \equiv h/|J|$) para $J < 0$ e temperatura renormalizada $\theta = 0.15$ ($\theta \equiv k_B T/|J|$) de uma cadeia de Ising com interações diluídas nos limites temperado e recozido. A concentração de ligações é $1 - p = 0.5$.

por

$$\sigma = -\frac{\partial f_t}{\partial h} = -\sum_{n=1}^{\infty} P(n) \frac{\partial f_n}{\partial h} = \sum_{n=1}^{\infty} P(n) \sigma_n, \quad (2.96)$$

sendo σ_n a magnetização por spin de uma cadeia aberta de n sítios.

Para p não muito próximo de zero o fator $P(n)$ cai rapidamente a zero quando n aumenta, de modo que somente os primeiros termos nos somatórios em (2.92) e (2.96) são relevantes, e um cálculo numérico das grandezas termodinâmicas por meio da eq. (2.92) torna-se essencialmente exato.

A fig.2.10 mostra a isoterma $\sigma \propto h$ a uma temperatura $T = 0.15|J|/k_B$ para uma cadeia antiferromagnética ($J < 0$) diluída com probabilidade $p = 0.5$, no limite temperado. Da curva pode-se concluir que no zero absoluto a magnetização como função do campo magnético apresenta três descontinuidades para $h \geq 0$. Para efeito de comparação, mostra-se na mesma figura a isoterma correspondente no limite recozido [Gonçalves e Gonçalves 1993] , obtida pela solução das eqs.(2.86) e (2.89) para a distribuição (2.90). Como se vê, a magnetização a baixas temperaturas também indica a existência de descontinuidades

(duas) no zero absoluto¹¹. A divergência dos resultados mostra claramente que, para a cadeia de Ising com interações aleatórias entre primeiros vizinhos, a equivalência dos dois limites de desordem não mais é válida na presença de um campo magnético e a baixas temperaturas. A razão para a discrepância é que, diferentemente do limite temperado, no problema recozido o caráter não-fatorável da função de partição permite o desenvolvimento de correlações entre as ligações vizinhas, já que estas podem mover-se de modo a minimizar a energia livre [Thorpe e Beeman 1976]. A discrepância pode então ser diminuída impondo-se restrições adicionais, por meio de potenciais químicos, de modo a anular-se a correlação entre as ligações mais próximas [Thorpe 1978, Serva e Paladin 1993]. Independentemente de tais restrições, entretanto, para altas temperaturas ($T \gtrsim |J|/k_B$) obtém-se praticamente o mesmo comportamento magnético nos dois limites, como esperado.

2.8 Cadeia de Ising com interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias: distribuição bimodal recozida

A análise feita na seção anterior para o modelo de Ising com interações de curto alcance aleatórias na presença de um campo magnético permanece válida, com pequenas alterações, se interações uniformes adicionais são consideradas. Tome-se a hamiltoniana [Gonçalves e Vieira 1998a]

$$H = - \sum_{j=1}^N \kappa_j \sigma_j \sigma_{j+1} - \frac{I}{N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j - h \sum_{j=1}^N \sigma_j, \quad (2.97)$$

com as interações κ_j selecionadas por meio da distribuição bimodal recozida

$$\wp(\kappa_j) = p\delta(\kappa_j - J_A) + (1-p)\delta(\kappa_j - J_B), \quad (2.98)$$

que generaliza um modelo estudado por Paladin *et al.* [1994], limitado ao caso $J_A = -J_B$ e $p = 1/2$ na ausência de campo magnético.

¹¹A origem das descontinuidades da magnetização em $T = 0$, ligada é claro à presença de desordem, é discutida na próxima seção.

Procedendo-se de forma análoga à seção anterior, pôde-se escrever a grã-função de partição do modelo na forma

$$Z = A^N \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[K \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{\bar{I}}{N} \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j + \bar{h} \sum_{j=1}^N \sigma_j \right] \equiv A^N Q(K), \quad (2.99)$$

sendo $Q(K)$ agora a função de partição de um modelo de Ising com interações uniformes K/β e $I \equiv \bar{I}/\beta$ na presença de um campo magnético $h \equiv \bar{h}/\beta$, discutido na seção 2.5, e com A e K definidos pelas eqs.(2.79) e (2.80). A função de correlação entre primeiros vizinhos é agora dada por

$$\epsilon(K) = 1 - \frac{2e^{-4K} \left(\sinh^2 \tilde{h} + e^{-4K} \right)^{-1/2}}{\cosh \tilde{h} + \left(\sinh^2 \tilde{h} + e^{-4K} \right)^{1/2}}, \quad (2.100)$$

onde

$$\tilde{h} = \bar{h} + 2\bar{I}\sigma, \quad (2.101)$$

e σ é a magnetização do sistema, obtida pela solução da equação

$$\sigma = \frac{\sinh \tilde{h}}{\left(\sinh^2 \tilde{h} + e^{-4K} \right)^{1/2}}, \quad (2.102)$$

como visto na seção 2.5. Entretanto, desta vez K é a interação de curto alcance efetiva do sistema, determinada como função dos vários parâmetros e da temperatura T pela solução da eq.(2.86), que para a distribuição proposta assume a forma

$$\frac{p}{\coth(K - \beta J_A) - \epsilon(K)} + \frac{1-p}{\coth(K - \beta J_B) - \epsilon(K)} = 0. \quad (2.103)$$

Novamente utilizando os resultados da seção 2.5, juntamente com a eq.(2.88), escreve-se a energia livre de Helmholtz por spin como função de σ ,

$$\begin{aligned} f_r(\sigma) = & f(K, \sigma) - k_B T \{ p \ln [\cosh(K - \beta J_A) - \epsilon(K) \sinh(K - \beta J_A)] + \\ & + (1-p) \ln [\cosh(K - \beta J_B) - \epsilon(K) \sinh(K - \beta J_B)] - \\ & - [p \ln p + (1-p) \ln(1-p)] \}, \end{aligned} \quad (2.104)$$

com $f(K, \sigma)$ dada pelas eqs.(2.43) e (2.32),

$$f(K, \sigma) = -k_B T \ln \left\{ e^K \left[\cosh \tilde{h} + \left(\sinh^2 \tilde{h} + e^{-4K} \right)^{1/2} \right] \right\} + I\sigma^2. \quad (2.105)$$

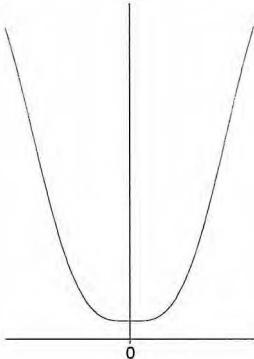
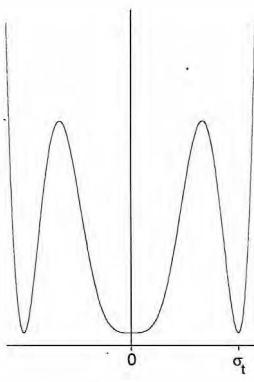
Como no caso uniforme, as eqs.(2.102) e (2.104) são essenciais na análise do comportamento crítico do sistema.

O comportamento do sistema em $T = 0$ dá a medida da riqueza do modelo, e é discutido detalhadamente no apêndice A. Dependendo dos diferentes conjuntos de parâmetros $\{J_A, J_B, I, h\}$ o sistema pode, para $I > 0$, apresentar-se na fase ferromagnética, antiferromagnética ou numa fase de magnetização $\sigma = p$, denominada ferrimagnética [Paladin *et al.* 1994]. Para $I < 0$ os efeitos de frustração impedem a existência de magnetização espontânea, de modo análogo ao discutido na seção 2.5. A análise do sistema será então restrita ao caso não-trivial $I > 0$. O comportamento do sistema se J_A e J_B são ambas ferromagnéticas é qualitativamente idêntico ao observado para o caso $J > 0$ da seção 2.5, e não será discutido. Sem perda de generalidade, considera-se então $J_B < 0$ (antiferromagnético).

A exemplo do modelo uniforme, a competição entre interações de longo e curto alcance produz comportamentos interessantes. No caso $0 > J_A > \frac{1}{2}J_B$ o estado fundamental do sistema, na ausência de campo, pode apresentar-se ferromagnético, ferrimagnético ou antiferromagnético, dependendo dos valores de I e p . Já se $J_B < J_A < \frac{1}{2}J_B$ somente podem existir estados fundamentais ferromagnéticos ou antiferromagnéticos. Por outro lado, para $J_A \geq 0$ o estado fundamental é somente ferrimagnético ou ferromagnético. O comportamento em $T = 0$ permite concluir que para temperaturas finitas a energia livre como função de σ apresenta até três mínimos relativos, correspondentes aos estados ferromagnético, ferrimagnético e paramagnético (ou antiferromagnético). A magnetização do sistema no equilíbrio é determinada pelo mínimo absoluto da energia livre. Flutuações térmicas, no entanto, podem alterar os valores relativos da energia livre nesses mínimos, provocando uma série de comportamentos críticos diferentes. Nas tabelas das páginas seguintes são mostrados os vários comportamentos apresentados pelo sistema à medida que são variados os parâmetros $\delta \equiv J_A/J_B$, p , $\alpha \equiv I/J_B$ e $\theta \equiv k_B T/|J_B|$, a campo nulo.

Ponto	Comportamento de $f(\sigma)$	Condições	Dados	A determinar
P_t		$\frac{\partial f}{\partial \sigma} \Big _{\sigma_t} = 0,$ $f(\sigma_t) = f(0)$	δ, p, α	θ, σ_t
P_f		$\frac{\partial f}{\partial \sigma} \Big _{\sigma_t} = 0,$ $\frac{\partial f}{\partial \sigma} \Big _{\sigma'_t} = 0,$ $f(\sigma_t) = f(\sigma'_t)$	δ, p, α	$\theta, \sigma_t, \sigma'_t$

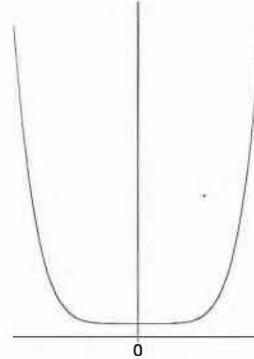
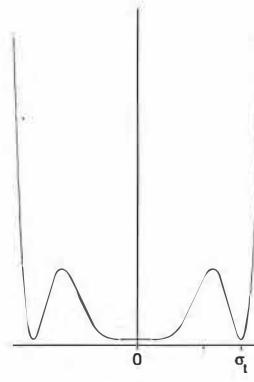
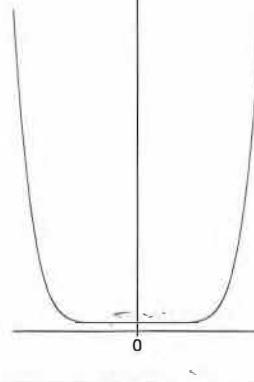
Como discutido na seção 2.5, transições de primeira ordem ocorrem quando a energia livre tem o mesmo valor em dois mínimos relativos distintos. A exemplo do modelo uniforme, no presente modelo ocorrem transições de primeira ordem de uma magnetização $\sigma_t \neq 0$ (correspondente a estados ferromagnéticos ou ferrimagnéticos em $T = 0$) para magnetização nula. Além destas, ocorrem também transições de primeira ordem entre estados de magnetização finita σ_t (estado ferromagnético em $T = 0$) e σ'_t (estado ferrimagnético em $T = 0$). A tabela acima mostra o comportamento qualitativo da energia livre em ambas as situações, bem como as condições satisfeitas por $f(\sigma)$ nesses pontos, cujas respectivas denominações são mostradas na primeira coluna. As duas últimas colunas da tabela indicam quais variáveis são determinadas pelas condições a partir de certos parâmetros dados.

Ponto	Comportamento de $f(\sigma)$	Condições	Dados	A determinar
P_c		$\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} \Big _0 = 0,$	δ, p, α	θ
P_{c2}		$\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} \Big _0 = 0,$ $\frac{\partial f}{\partial \sigma} \Big _{\sigma_t} = 0,$ $f(\sigma_t) = f(0)$	δ, p	α, θ, σ_t

Transições de segunda ordem também são possíveis, como no modelo uniforme. Adicionalmente, uma transição de segunda ordem da fase ferrimagnética para a fase paramagnética pode ocorrer simultaneamente a uma transição de primeira ordem da fase ferromagnética para a fase paramagnética. Novamente a tabela acima mostra as duas situações.

Ponto	Comportamento de $f(\sigma)$	Condições	Dado(s)	A determinar
P_{cr}		$\frac{\partial f}{\partial \sigma} \Big _{\sigma_t} = 0,$ $\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} \Big _{\sigma_t} = 0,$ $\frac{\partial^3 f}{\partial \sigma^3} \Big _{\sigma_t} = 0$	δ, p	α, θ, σ_t
P_{cr2}		$\frac{\partial f}{\partial \sigma} \Big _{\sigma_t} = 0,$ $\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} \Big _{\sigma_t} = 0,$ $\frac{\partial^3 f}{\partial \sigma^3} \Big _{\sigma_t} = 0,$ $f(\sigma_t) = f(0)$	δ	$p, \theta, \sigma_t, \sigma'_t$
P_{cr3}		$\frac{\partial f}{\partial \sigma} \Big _{\sigma_t} = 0,$ $f(\sigma_t) = f(0),$ $\frac{\partial f}{\partial \sigma} \Big _{\sigma'_t} = 0,$ $f(\sigma'_t) = f(0)$	δ, p	$\alpha, \theta, \sigma_t, \sigma'_t$

Uma linha de transição de primeira ordem entre estados ferro- e ferrimagnéticos pode eventualmente terminar num ponto crítico em que os dois mínimos relativos em questão unam-se num estado de magnetização $\sigma_t \neq 0$. Outra situação possível é tal união ocorrer juntamente com uma transição de primeira ordem do estado de magnetização σ_t para o estado paramagnético. Por fim, é também possível que a energia livre seja exatamente igual nos três mínimos distintos $\sigma = 0, \sigma_t$ e σ'_t . As três situações descritas são resumidas na tabela acima.

Ponto	Comportamento de $f(\sigma)$	Condições	Dado(s)	A determinar
P_{tr}		$\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} \Big _0 = 0,$ $\frac{\partial^4 f}{\partial \sigma^4} \Big _0 = 0$	δ, p	α, θ
P_{tr2}		$\frac{\partial f}{\partial \sigma} \Big _{\sigma_t} = 0,$ $\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} \Big _0 = 0,$ $\frac{\partial^4 f}{\partial \sigma^4} \Big _0 = 0,$ $f(\sigma_t) = f(0)$	δ	$p, \alpha, \theta, \sigma_t$
P_{mc}		$\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} \Big _0 = 0,$ $\frac{\partial^4 f}{\partial \sigma^4} \Big _0 = 0,$ $\frac{\partial^6 f}{\partial \sigma^6} \Big _0 = 0$	δ	p, α, θ

Assim como o modelo uniforme, o modelo aleatório também apresenta pontos tricríticos, correspondentes ao encontro de linhas de transição de primeira e segunda ordens. Um segundo tipo de ponto tricrítico corresponde à ocorrência adicional de uma transição de primeira ordem do estado ferromagnético para o estado paramagnético. Por fim o encontro de uma linha crítica de transições ferri-ferromagnéticas com uma linha de pontos tricríticos configura um ponto multicrítico. Mais uma vez as diferentes situações são mostradas na tabela acima.

O efeito da presença de um campo magnético $h > 0$ sobre as curvas de energia livre, os demais parâmetros mantidos fixos, é deslocar seus mínimos para a direita, na direção de magnetizações maiores. Ao mesmo tempo, o campo também provoca um maior rebatimento dos mínimos de maior magnetização, induzindo descontinuidades nas isotermas $\sigma \times h$, as quais mantêm seu caráter monotônico requerido por princípios termodinâmicos. Muitos dos comportamentos apresentados nas tabelas anteriores para $h = 0$ possuem análogos na presença de campo. Quando necessário, tais análogos serão designados pelo mesmo subíndice utilizado nas tabelas, acrescido do prefixo “h”.

A análise do sistema no zero absoluto indica novamente uma série de comportamentos distintos, dependendo dos vários parâmetros. A expressão da isotermă $T = 0$ é mostrada no apêndice A, e o comportamento magnético do sistema depende, como esperado, da relação entre I , p , J_A e J_B . Para um dado sentido do campo magnético, à medida que sua intensidade varia, a magnetização induzida pode apresentar até duas descontinuidades entre estados $\sigma = 0$, $\sigma = p$ e $\sigma = 1$, caso que ocorre para valores de I suficientemente pequenos, quaisquer que sejam $p \in (0, 1)$, $J_A < 0$ e $J_B < 0$. Para $J_A \geq 0$ ocorre no máximo uma descontinuidade, entre estados $\sigma = p$ e $\sigma = 1$, já que nessa situação não há estados fundamentais antiferromagnéticos.

A temperatura de transição de segunda ordem é obtida, mais uma vez, tomando-se o limite $\sigma \rightarrow 0$ na eq.(2.102) com $h = 0$, notando-se no entanto que a interação efetiva K depende implicitamente de σ por meio de $\epsilon(K)$. Tem-se então

$$e^{-2K_0} \equiv e^{-2K} \Big|_{\sigma=0} = 2\beta_c I. \quad (2.106)$$

Tomando-se o limite $\sigma \rightarrow 0$ nas eqs.(2.100) e (2.103) obtém-se

$$\tanh K_0 = p \tanh(\beta_c J_A) + (1 - p) \tanh(\beta_c J_B), \quad (2.107)$$

e combinando-se as duas equações anteriores chega-se a

$$\frac{1 - p \tanh(\beta_c J_A) - (1 - p) \tanh(\beta_c J_B)}{1 + p \tanh(\beta_c J_A) + (1 - p) \tanh(\beta_c J_B)} = 2\beta_c I, \quad (2.108)$$

que determina diretamente $T_c = 1/k_B\beta_c$.

Como discutido para o caso uniforme, pode-se determinar o ponto tricrítico resolvendo-se o sistema

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \sigma} \right|_{\sigma=\sigma_t} = 0 \quad \text{e} \quad f(\sigma_t) = f(0),$$

e impondo-se que a raiz $\sigma_t \rightarrow 0$ da segunda equação seja quádrupla por meio de expansão em série de Taylor, condições equivalentes àquelas descritas na tabela da página 50. Levando-se em conta a dependência implícita de K em σ , chega-se ao resultado

$$(e^{-4K_0} - 3) + 6K''(0) = 0, \quad (2.109)$$

com

$$K''(0) = -8\bar{I}^2 \frac{p(1-p)[\tanh(\beta J_B) - \tanh(\beta J_A)]^2}{\{1 - [p \tanh(\beta J_A) + (1-p) \tanh(\beta J_B)]\}^2}. \quad (2.110)$$

Resolvendo-se o sistema formado pelas eqs.(2.107), (2.108) e (2.109) determinam-se as coordenadas α_{tr} e T_{tr} do ponto tricrítico. Nos limites uniformes ($p \rightarrow 0$, $p \rightarrow 1$ ou $J_A = J_B$) tem-se $K''(0) = 0$ e obtém-se o resultado da eq.(2.47).

As subseções seguintes dedicam-se à análise do sistema para os vários intervalos das interações J_A e J_B , sendo esta última adotada como parâmetro.

2.8.1 Intervalo $J_B < J_A < \frac{1}{2}J_B < 0$

Para $J_B < J_A < \frac{1}{2}J_B < 0$ e na ausência de campo, o comportamento do sistema é qualitativamente o mesmo do modelo uniforme, independentemente do valor de p , não sendo permitidos estados ferrimagnéticos. À medida que se diminui o valor de I , passando pelo ponto tricrítico, no qual $I = I_{tr}$, as transições entre as fases ferromagnética e paramagnética passam de segunda a primeira ordem. Existe um valor mínimo de I , dado por $I_{ferro} = -2[pJ_A + (1-p)J_B]$, abaixo do qual o estado fundamental é antiferromagnético, e a magnetização espontânea é nula a qualquer temperatura.

Na presença de campo magnético, e para $I < I_{fi} = 2(J_A - J_B)$, a existência de duas descontinuidades nas isotermas $\sigma \times h$ (para um dado sentido do campo magnético) em $T = 0$ persiste a baixas temperaturas, causando diferenças qualitativas com relação ao caso uniforme. As figuras 2.11(a) e (c) mostram as curvas $\sigma \times \gamma \equiv h/|J_B|$ para vários valores da temperatura renormalizada $\theta \equiv k_B T/|J_B|$ no caso $J_A = \frac{2}{3}J_B < 0$ e $p = 0.5$ com $\alpha = -0.5$ e $\alpha = -0.6$ ($\alpha \equiv I/J_B$), respectivamente. Os diagramas de fase $\gamma \times \theta$ correspondentes são mostrados nas figs.2.11(b) e (d). Em ambas as situações existem duas descontinuidades na isoterma $T = 0$, que dão origem a duas linhas de primeira ordem no diagrama de fase para um dado sentido do campo. No caso $\alpha = -0.5$ tais linhas permanecem separadas,

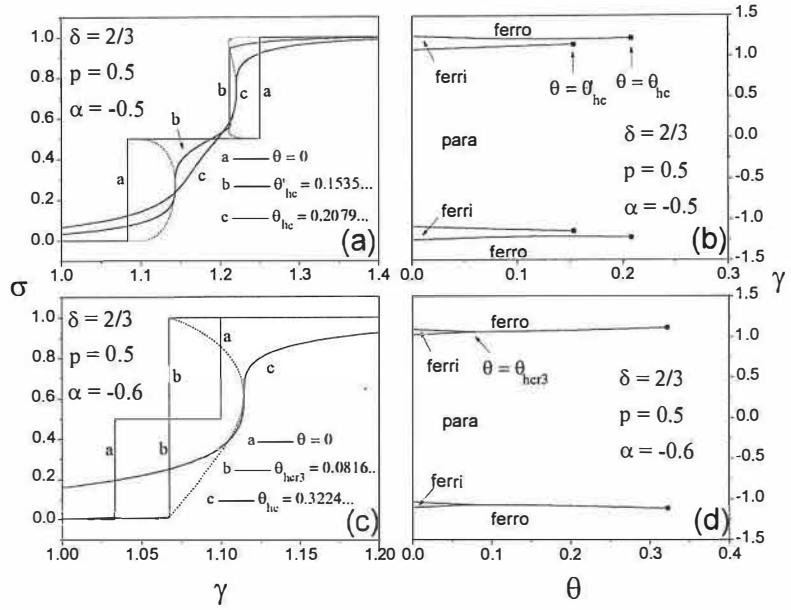


Figura 2.11. Isotermas $\sigma \times \gamma \equiv h/|J_B|$ (a,c) e diagramas de fase $\gamma \times \theta \equiv k_B T/|J_B|$ (b,d) para $\delta = \frac{2}{3}$ ($\delta \equiv J_A/J_B$) e $p = 0.5$, com $\alpha = -0.5$ (a,b) e $\alpha = -0.6$ (c,d). As curvas pontilhadas em (a) e (c) indicam curvas de coexistência de fases magnéticas, enquanto as curvas contínuas em (b) e (d) indicam linhas de primeira ordem.

terminando em pontos críticos correspondentes às temperaturas θ_{hc} e θ'_{hc} . Diferentemente do caso uniforme, uma das linhas de primeira ordem tem derivada negativa com respeito à temperatura. Já no caso $\alpha = -0.6$ as linhas encontram-se a uma dada temperatura θ_{hcr3} , originando uma terceira linha, a qual termina num ponto crítico. De fato, verifica-se que para $\alpha_{hcr2} \simeq -0.5751$ o ponto crítico correspondente a θ'_{hc} encontra a outra linha de primeira ordem, o que dá origem, para $\alpha < \alpha_{hcr2}$, ao comportamento exibido nas figs.2.11(c) e (d).

A figura 2.12 mostra o diagrama $\theta \times \alpha$ para o caso $J_A = \frac{2}{3}J_B < 0$ e $p = 0.5$. Como afirmado, o comportamento na ausência de campo é qualitativamente idêntico ao caso uniforme. Na presença de campo, no entanto, existem duas curvas de temperatura crítica θ_{hc} para $|\alpha|$ próximo de zero. Uma delas, como no modelo uniforme, atinge o ponto tricrítico P_{tr} , unindo-se às linhas de primeira e segunda ordens da magnetização espontânea. A outra curva, ao contrário, termina num ponto P_{hcr2} , encontrando uma curva de temperaturas θ_{hcr3} , a qual atinge o eixo α em $\alpha_{fi} = -\frac{2}{3}$. A parte inferior do diagrama $\alpha \times p$ para o caso $J_A = \frac{2}{3}J_B < 0$, fig.2.13, mostra as curvas de α_{fi} e α_{hcr2} como função da concentração p das ligações J_A . As duas curvas α_{hcr2} encontram-se num ponto

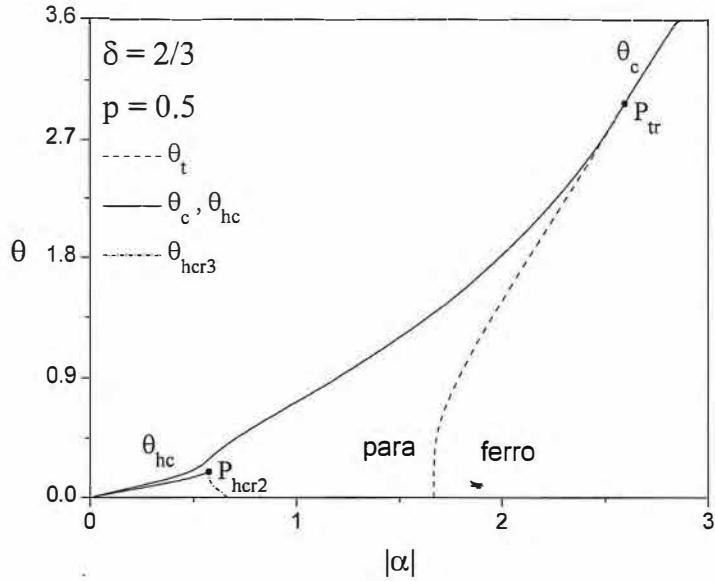


Figura 2.12. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) para $\delta = \frac{2}{3}$ ($\delta \equiv J_A / J_B$) e $p = 0.5$. A linha contínua mostra a temperatura de transição de segunda ordem, que se une à linha tracejada de transição de primeira ordem para a fase paramagnética no ponto tricrítico P_{tr} . Também em linhas contínuas observam-se as curvas de temperatura crítica θ_{hc} na presença de campo, uma das quais une-se a θ_c em P_{tr} . A temperatura θ_{hcr3} na qual duas curvas de primeira ordem do diagrama $\gamma \times \theta$ encontram-se é representada pela linha traço-pontilhada, que atinge o eixo α em $\alpha_{fi} = -2/3$.

P_{hmc} , no qual os dois pontos críticos do diagrama $\gamma \times \theta$ (parte superior da fig.2.11(b)) colapsam. Mostra-se também a coordenada α_{tr} do ponto tricrítico como função de p , juntamente com $\alpha_{ferro} \equiv I_{ferro} / J_B$. Percebe-se o mesmo comportamento qualitativo para todos os valores de p .

2.8.2 Intervalo $\frac{1}{2}J_B < J_A < 0$

Comportamentos mais interessantes ocorrem para $|J_A| < \frac{1}{2}|J_B|$. Para $p > p^* = J_A / (J_B - J_A)$ a existência de estados ferrimagnéticos a campo nulo (vide apêndice A) produz transformações qualitativas nos diagramas de fase.

Para $p > p^*$ e $I > -2J_A/p \equiv I_{ferri}$ ocorrem transições de primeira ordem entre estados ferri- e ferromagnéticos, como se pode observar nos diagramas $\theta \times \alpha$ para o caso $J_A = \frac{1}{3}J_B < 0$, com $p = 0.6$ e $p = 0.7$, nas figuras 2.14 e 2.15, respectivamente. Em ambas nota-se a presença de uma linha de transição ferri-ferromagnética (θ_f), além das usuais transições paramagnéticas de primeira (θ_t) e segunda (θ_c) ordens. Para $p = 0.6 < p_{cr2}$

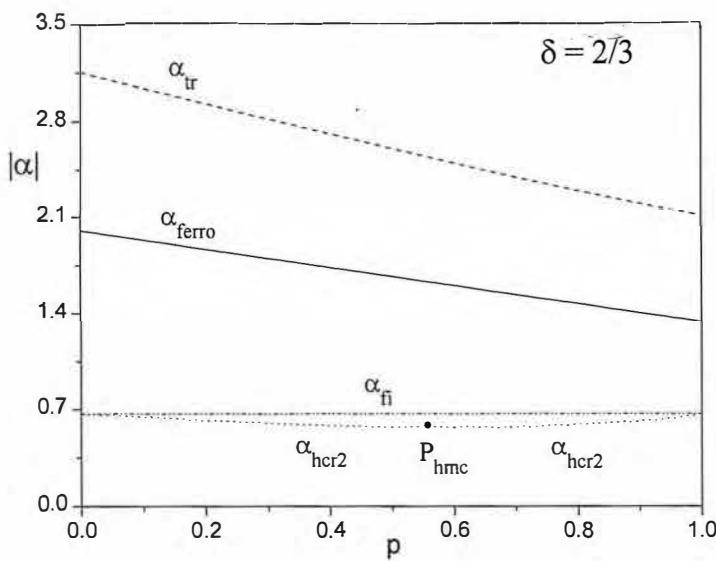


Figura 2.13. Diagrama α ($\alpha \equiv I/J_B$) contra p para $\delta \equiv \frac{2}{3}$ ($\delta \equiv J_A/J_B$). A linha contínua (α_{ferro}) separa as regiões nas quais o estado fundamental é, respectivamente, antiferromagnético e ferromagnético. A linha tracejada mostra o valor de α no ponto tricrítico como função de p .

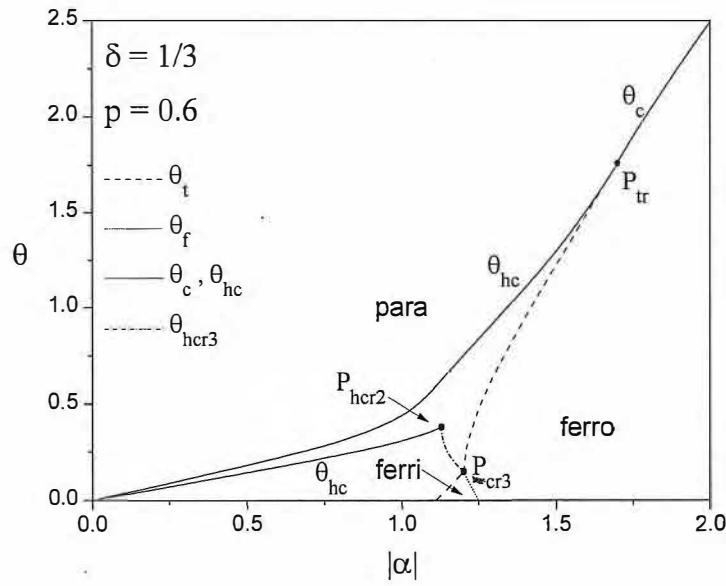


Figura 2.14. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) para $J_A = \frac{1}{3} J_B$ e $p = 0.6$. A curva pontilhada indica transições de primeira ordem entre as fases ferri- e ferromagnética, e une-se à linha θ_t de transições de primeira ordem para a fase paramagnética no ponto crítico P_{cr3} . Ao contrário do caso da figura anterior, a linha θ_{hcr3} não toca o eixo α , terminando em P_{cr3} .

(fig.2.14) a linha θ_f une-se à linha θ_t num ponto crítico P_{cr3} (vide tabela à página 52), e à esquerda de P_{cr3} a linha θ_t passa a representar transições ferri-paramagnéticas. A curva θ_{hcr3} não atinge o eixo α , terminando também no ponto P_{cr3} . Já para $p = 0.7 > p_{cr2}$ (fig.2.15) a linha θ_f não alcança a linha θ_t , terminando ao contrário num ponto P_{cr} (tabela à página 52), para o qual também converge a curva θ'_{hc} .

O comportamento da magnetização espontânea σ_0 pode ser esclarecido analisando-se a evolução da energia livre como função de σ_0 à medida que se eleva a temperatura. Para o caso $J_A = \frac{1}{3} J_B < 0$ com $p = 0.7$, as figuras 2.16(a) e (b) mostram a evolução da energia livre com a temperatura para $|\alpha| = 1.10 < |\alpha_{cr}| \simeq 1.1018$ e $|\alpha| = 1.13 > \alpha_{cr}$. Para ambas as situações o estado fundamental é ferrimagnético com magnetização $\sigma_0 = p$, e existem estados metaestáveis em $\sigma_0 = 0$ e $\sigma_0 = 1$. Para $|\alpha| = 1.10$ o estado metaestável ferromagnético desaparece em $\theta \simeq 0.2$, e a magnetização espontânea aumenta com a temperatura num certo intervalo. Em $\theta_t \simeq 0.430$ ocorre a transição de primeira ordem para a fase paramagnética. Já para $|\alpha| = 1.13$ ocorre uma transição de primeira ordem ferri-ferromagnética em $\theta_f \simeq 0.115$, e mais adiante outra transição de primeira ordem para a fase paramagnética em $\theta_t \simeq 0.532$.

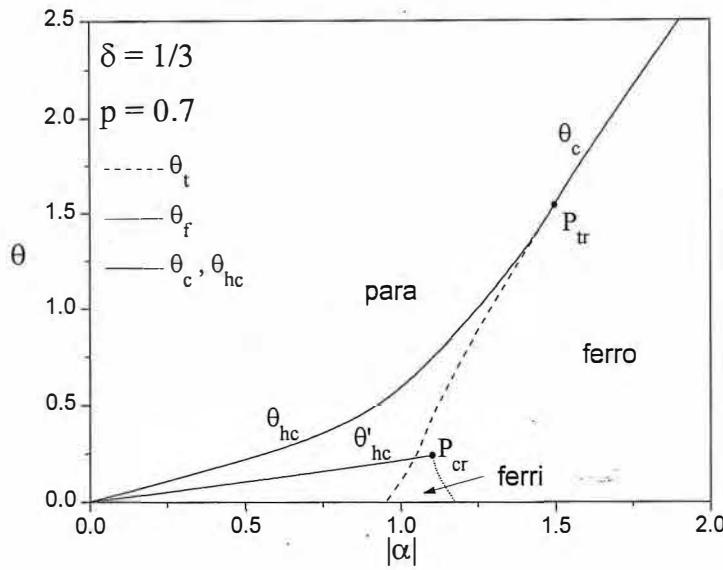


Figura 2.15. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) para $J_A = \frac{1}{3} J_B$ e $p = 0.7$. Ao contrário do mostrado na figura anterior, a linha de transições ferri-ferromagnético extingue-se num ponto crítico P_{cr} antes de encontrar a linha de transições paramagnéticas. Também nesse ponto termina uma das linhas θ_{hc} , não existindo mais um ponto P_{hcr3} .

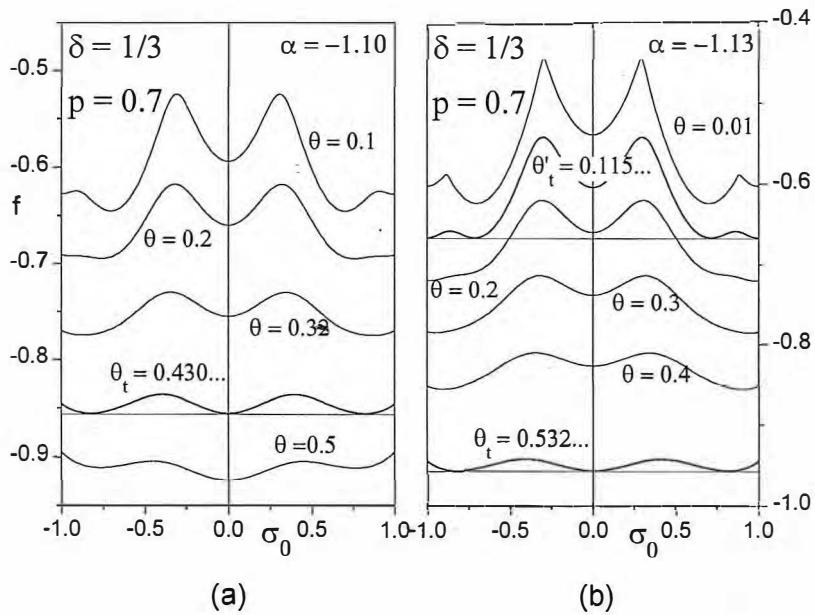


Figura 2.16. Energia livre renormalizada f ($f \equiv f/|J|$) como função da magnetização espontânea σ_0 para $J_A = \frac{1}{3} J_B < 0$ e $p = 0.7$ para $\alpha = -1.10$ (a), $\alpha = -1.13$ (b) e várias temperaturas renormalizadas θ .

As transições a campo nulo podem ser melhor observadas nas figuras 2.17 e 2.18, que mostram a magnetização espontânea como função da temperatura para o caso $J_A = \frac{1}{3}J_B < 0$ com $p = 0.6$ e $p = 0.7$, respectivamente. No primeiro caso (fig.2.17), o estado fundamental é ferromagnético para $\alpha < \alpha_{ferro} = -1.25$, e o sistema apresenta transições de primeira ordem ferro-paramagnéticas para $\alpha > \alpha_{tr} \simeq -1.6997$. Se $\alpha_{ferro} < \alpha < \alpha_{ferri} \simeq -1.1111$ o estado fundamental é ferrimagnético, e para $\alpha < \alpha_{cr3} \simeq -1.2009$ ocorrem transições de primeira ordem tanto entre as fases ferri- e ferromagnética como entre as fases ferro- e paramagnética. Para $\alpha > \alpha_{cr3}$ ocorrem somente transições de primeira ordem ferri-paramagnéticas. No caso $p = 0.7$ (fig.2.18), para o qual $\alpha_{tr} \sim -1.4960$, $\alpha_{ferro} \simeq -1.1764$ e $\alpha_{ferri} \simeq -0.9523$, o comportamento é semelhante ao caso anterior, com a importante diferença de que as transições ferri-ferromagnéticas ocorrem para $\alpha_{ferro} < \alpha < \alpha_{cr} \simeq -1.1018$, e exatamente em $\alpha = \alpha_{cr}$ existe um ponto da curva $\sigma_0 \times T$ no qual a derivada de σ_0 com respeito à temperatura, $\sigma'_0(T)$, diverge. Essa figura também evidencia o fenômeno do aumento da magnetização espontânea com a temperatura numa certa faixa, um comportamento comum em modelos recozidos [Thorpe e Beeman 1976] e que ocorre por exemplo em certos materiais do tipo perovskita, tais como $Zn_{1-x}Ga_xMn_3C$ ($x \leq 1$) e $CuMn_3N$ [L'Heritier 1980]¹². Note-se por fim que para $|\alpha|$ maior que aqueles mostrados nas figuras, o comportamento de σ_0 torna-se qualitativamente idêntico àquele do modelo uniforme (vide fig.2.4), com a transição para a fase paramagnética passando a segunda ordem no ponto tricrítico.

A presença de estados ferrimagnéticos a campo nulo reflete-se também nos diagramas de fase $\gamma \times \theta$ no caso $J_A = \frac{1}{3}J_B < 0$, como se pode observar para $p = 0.6$ e $p = 0.7$ nas figs.2.19(a)-(f) e 2.20(b) e (d). Para $p = 0.6$ as figs.2.19(a)-(f) mostram a evolução dos diagramas $\gamma \times \theta$ desde $\alpha = -1$ até $\alpha = -1.21$. Se $\alpha > \alpha_{ferri} \simeq -1.1111$ os diagramas são semelhantes àquele mostrado na fig.2.11(b). Exatamente em α_{ferri} passa a existir uma linha de primeira ordem a campo nulo, da qual deriva, em $\theta = \theta_f$, uma linha de primeira ordem a campos não-nulos. Para $\alpha < \alpha_{hcr2} \simeq -1.1295$ as linhas de primeira ordem a campos não-nulos encontram-se em $\theta = \theta_{hcr3}$, o valor do campo nesse ponto atingindo zero em $\alpha_{cr3} \simeq -1.2009$. A partir daí, o aumento da intensidade de α aproxima do eixo γ as linhas de primeira ordem de baixa temperatura, até seu desaparecimento em

¹²Agradeço ao Dr. R. S. de Figueiredo por mostrar-me essa referência.

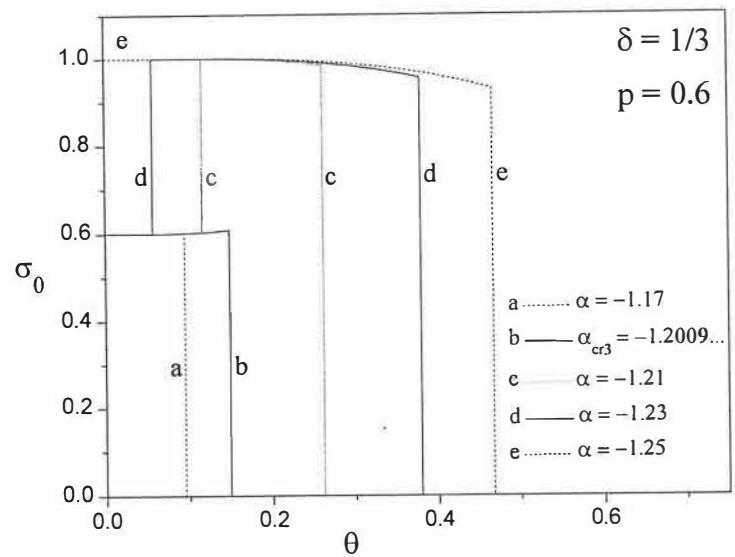


Figura 2.17. Magnetização espontânea como função da temperatura para $J_A = \frac{1}{3}J_B < 0$, $p = 0.6$ e vários valores de α .

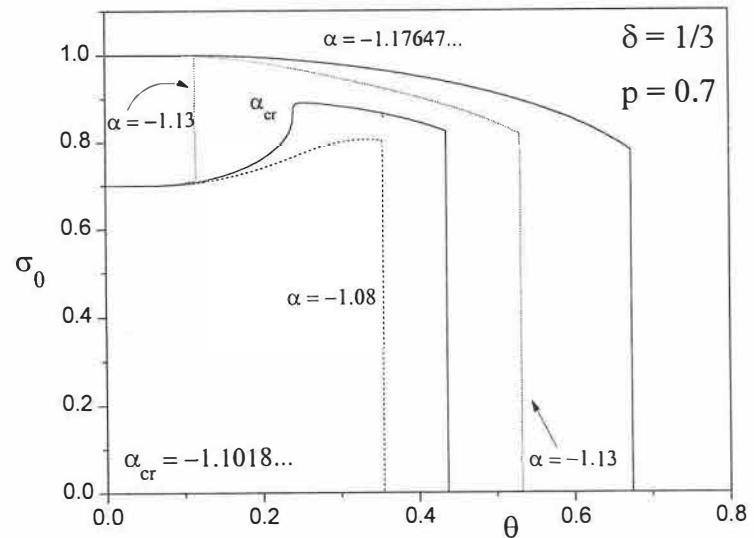


Figura 2.18. Magnetização espontânea como função da temperatura para $J_A = \frac{1}{3}J_B < 0$, $p = 0.7$ e vários valores de α .

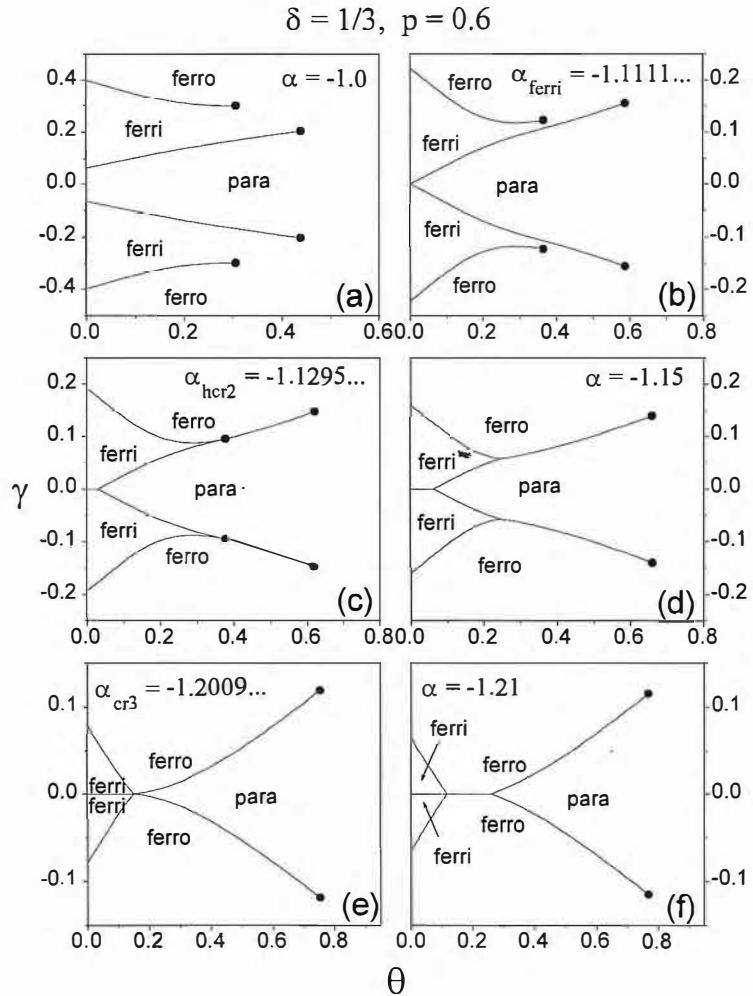


Figura 2.19. Diagramas de fase $\gamma \times \theta$ para $J_A = \frac{1}{3}J_B < 0$ e $p = 0.6$, com α variando de $\alpha = -1$ (a) até $\alpha = -1.21$ (f).

$\alpha_{ferro} = -1.25$. Para $p = 0.7$, as curvas de transição a campo não-nulo do diagrama $\gamma \times \theta$ jamais se tocam, como ilustrado nas figs.2.20(b) e (d) para $\alpha = -1$ e $\alpha_{cr} \simeq -1.1018$, respectivamente. As figuras 2.20(c) e (d) ilustram o comportamento do sistema em α_{cr} , situação na qual uma das curvas de coexistência de fases magnéticas tangencia o eixo σ .

O diagrama $\alpha \times p$ da figura 2.21 mostra as curvas α_{cr3} e α_{cr} como função de p , que se encontram num ponto P_{cr2} (tabela à página 52). Mostram-se também as curvas de α_{tr} , α_{fi} e α_{hcr2} como função de p . A curva α_{hcr2} à direita do ponto P_{hmc} , ao contrário do caso $J_A = \frac{1}{3}J_B < 0$, termina no ponto P_{cr2} . A curva α_{ferro} delimita superiormente, para

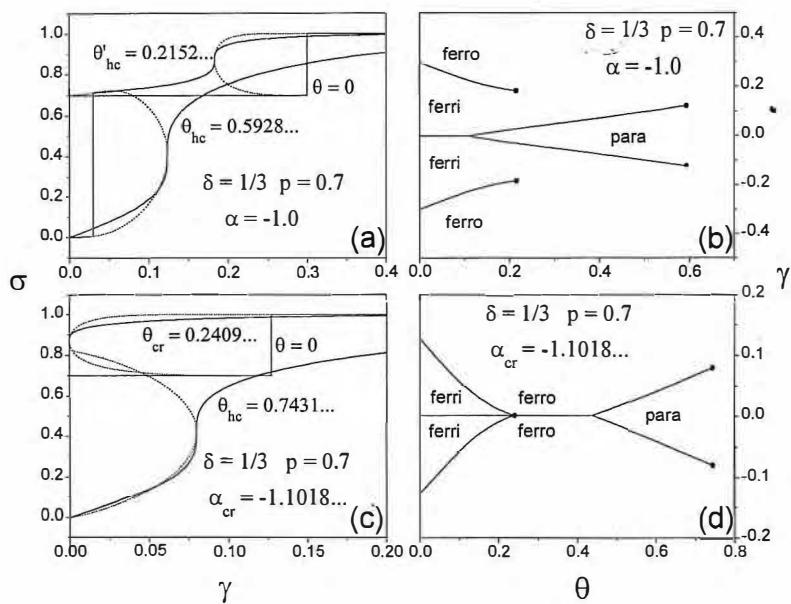


Figura 2.20. Isotermas $\sigma \times \gamma \equiv h/|J_B|$ (a,c) e diagramas de fase $\gamma \times \theta \equiv k_B T/|J_B|$ (b,d) para $J_A = \frac{1}{3} J_B$ e $p = 0.7$, com $\alpha = -1$ (a,b) e $\alpha_{cr} \approx -1.1018$ (c,d).

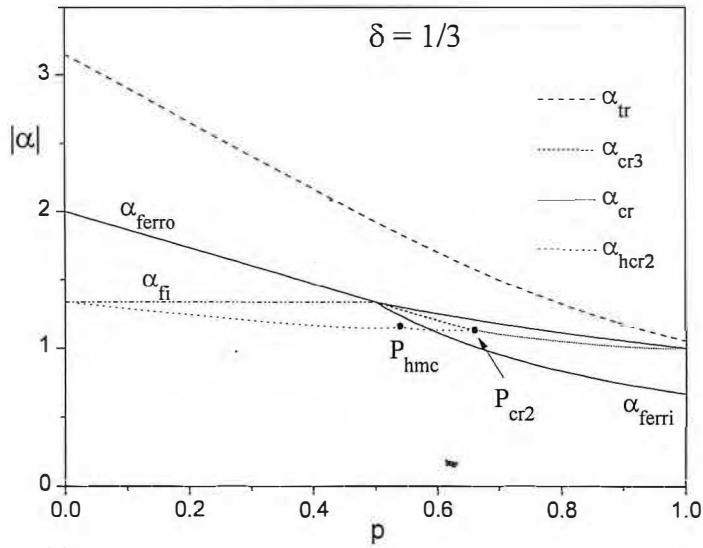


Figura 2.21. Diagrama α ($\alpha \equiv I/J_B$) contra p para $J_A = \frac{1}{3}J_B < 0$. As linhas contínuas separam as regiões cujos estados fundamentais são, respectivamente, antiferro-, ferro- e ferrimagnéticos. A linha de traços longos mostra o valor de α no ponto tricrítico como função de p . São mostradas ainda as curvas de α_{cr3} (traços curtos) e α_{cr} (pontos) como função de p .

$p > p^* = \frac{1}{2}$, a região de estado fundamental ferromagnético e, para $p < p^*$, a região de estado fundamental ferrimagnético, por sua vez delimitada inferiormente pela curva α_{ferri} .

Diminuindo-se a intensidade da interação antiferromagnética J_A permite-se o aparecimento de comportamento reentrante na linha de transições ferri-ferromagnéticas, como pode ser observado na fig.2.22, que mostra o diagrama de fase $\theta \times \alpha$ a campo nulo para $J_A = 0.2J_B < 0$ e vários valores de p . Tais diagramas são semelhantes aos do caso $J_A = \frac{1}{3}J_B < 0$ (figs. 2.14 e 2.15), com exceção das curvas de transição ferri-ferromagnéticas (θ_f). O comportamento reentrante dessas curvas, mostrado nas figuras 2.22(b) e (c), reflete-se nas curvas de magnetização espontânea contra temperatura exibidas na fig.2.23, que apresentam duas transições ferri-ferromagnéticas para $\alpha_{cr} \simeq -1.3108 < \alpha < \alpha_{re} \simeq -1.2710$. A existência de comportamento reentrante em modelos desordenados com interações competitivas é bastante reconhecida, em ambos os limites temperado [Wolff e Zittartz 1985] e recozido [Thorpe e Beeman 1976] .

O comportamento reentrante nos diagramas $\theta \times \alpha$ está relacionado à forma das linhas de primeira ordem dos diagramas $\gamma \times \theta$, como se pode observar nas figs.2.24(b) e (d), para $J_A = 0.2J_B < 0$, $p = 0.5$ e $\alpha_{re} \simeq -1.2710$ e $\alpha = -1.29$, respectivamente. No

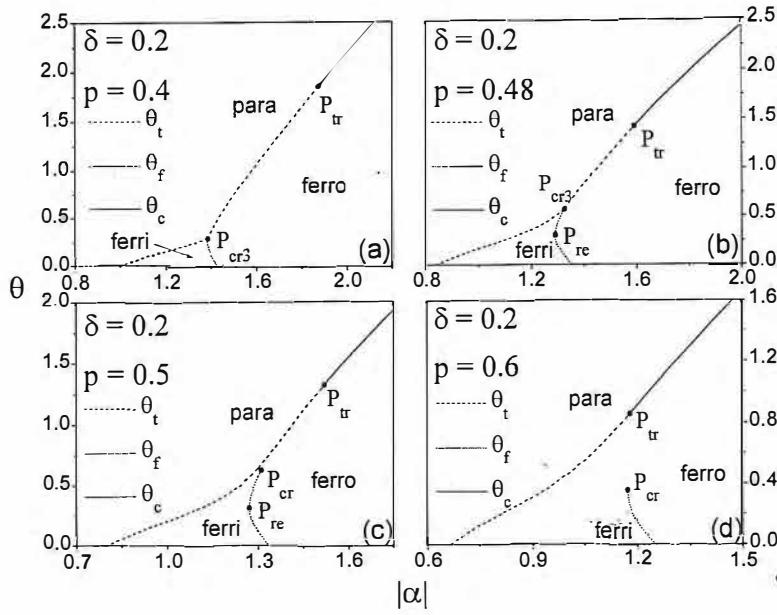


Figura 2.22. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) a campo nulo para $J_A = 0.2 J_B$ e (a) $p = 0.4$, (b) $p = 0.48$, (c) $p = 0.5$ e (d) $p = 0.6$. Para $p < p_{cr2} \simeq 0.4902$ a linha de transições ferri-ferromagneto (θ_f) encontra a linha de transições paramagnéticas (θ_t), enquanto para $p > p_{cr2}$ extingue-se num ponto crítico P_{cr} . Observe-se o comportamento reentrante de θ_f evidenciado nas figs. (b) e (c).

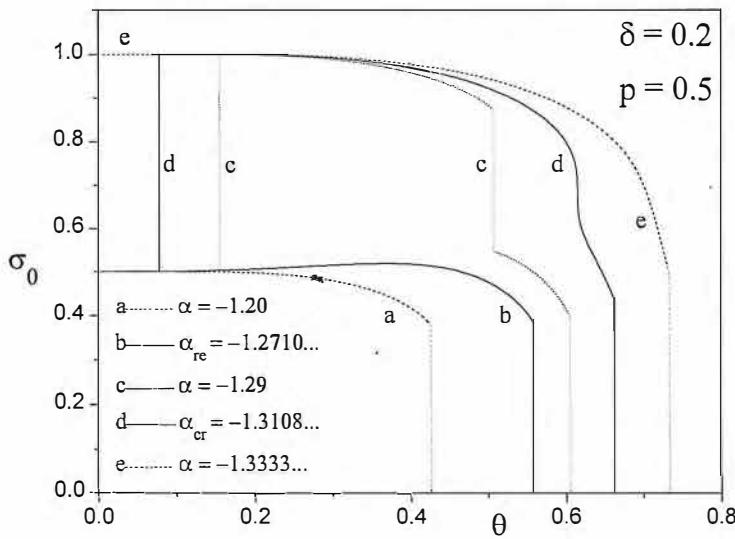


Figura 2.23. Magnetização espontânea como função da temperatura para $J_A = 0.2 J_B < 0$, $p = 0.5$ e vários valores de α .

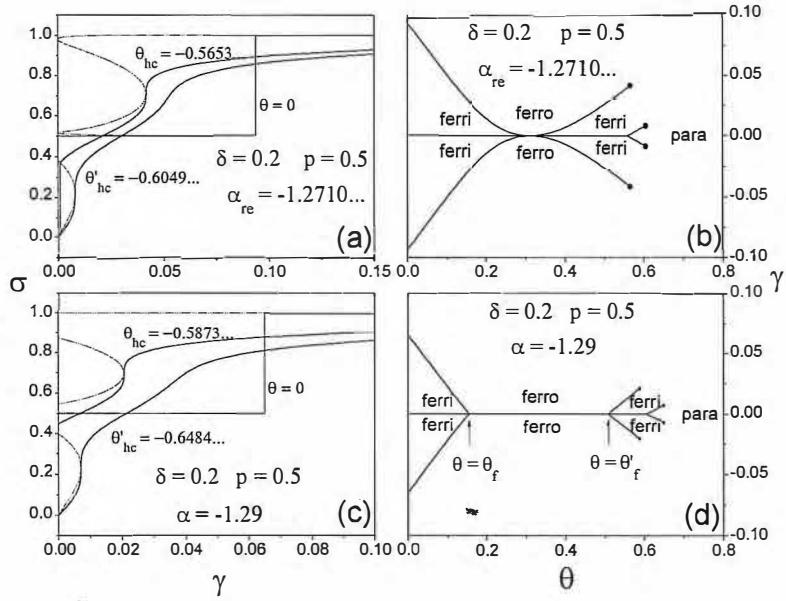


Figura 2.24. Isotermas $\sigma \times \gamma \equiv h/|J_B|$ (a,c) e diagramas de fase $\gamma \times \theta \equiv k_B T/|J_B|$ (b,d) para $J_A = 0.2J_B$ e $p = 0.5$, com $\alpha_{re} \simeq -1.2710$ (a,b) e $\alpha = -1.29$ (c,d).

primeiro caso, uma das curvas de primeira ordem tangencia o eixo θ , enquanto no segundo caso a curva correspondente apresenta-se dividida em dois segmentos, atingindo o eixo θ nas temperaturas θ_f e θ'_f , provocando as descontinuidades na magnetização espontânea observadas na curva correspondente da fig.2.23.

O diagrama $\alpha \times p$ a campo nulo para $J_A = 0.2J_B < 0$ é mostrado na figura 2.25. As diferenças qualitativas com relação ao diagrama da fig.2.21 consistem num maior desvio de comportamento linear da curva α_{tr} e na presença da curva α_{re} , que indica o vértice da curva de transições ferri-ferromagnéticas nos diagramas $\theta \times \alpha$ (figs. 2.22(b) e (c)). As curvas correspondentes aos comportamentos na presença de campo magnético são omitidas, sendo qualitativamente idênticas àquelas observadas na fig.2.21.

Para intensidades ainda menores de J_A a curva α_{tr} continua a alterar sua forma, até apresentar um ponto de inflexão para $J_A \simeq 0.1649$, conforme mostrado no diagrama $\alpha \times p$ a campo nulo da fig.2.26. Diminuindo-se ligeiramente $|J_A|$ a curva α_{tr} apresenta duplo comportamento reentrante (fig.2.27), significando a existência de três pontos tricríticos para um dado valor de p no intervalo (p'_{rt}, p_{rt}) .

A figura 2.28 mostra o diagrama de fase $\theta \times \alpha$ para $J_A = 0.16J_B < 0$ e $p'_{rt} \simeq 0.4504 < p = 0.453 < p_{rt} \simeq 0.4567$. A existência de três pontos tricríticos reflete-se no

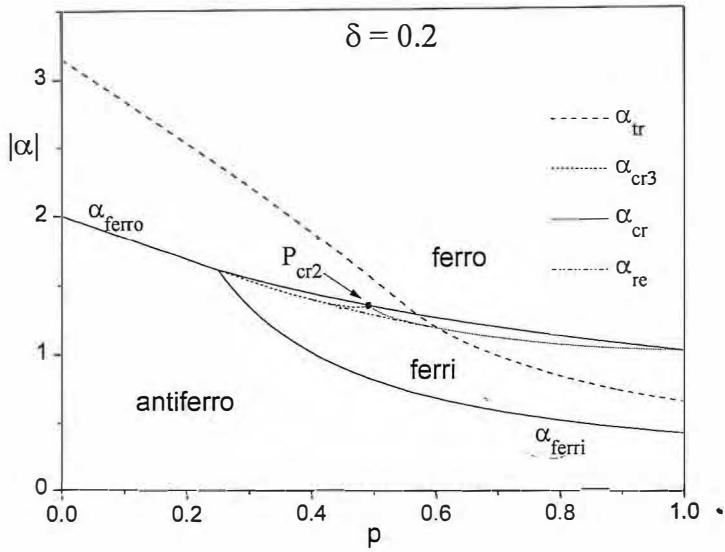


Figura 2.25. Diagrama α ($\alpha \equiv I/J_B$) contra p a campo nulo para $J_A = 0.2J_B < 0$. A possibilidade de comportamento reentrante para as transições ferri-ferromagneto dá origem à linha α_{re} .

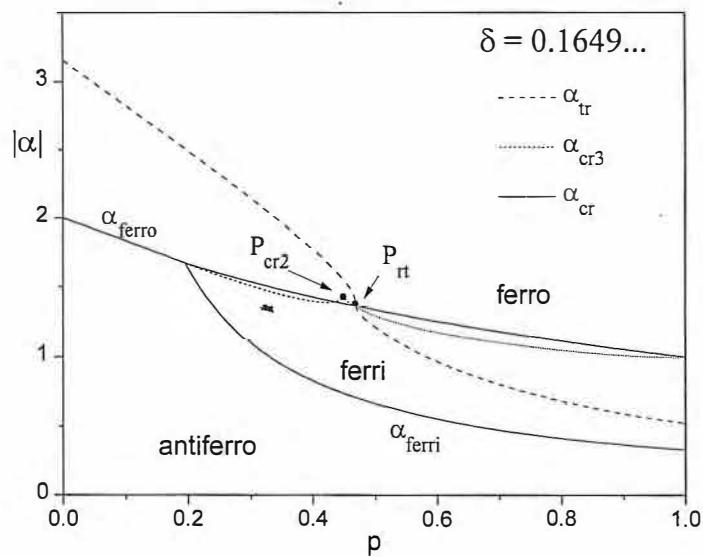


Figura 2.26. Diagrama α ($\alpha \equiv I/J_B$) contra p a campo nulo para $J_A \simeq 0.1649J_B < 0$. A curva de α_{tr} apresenta um ponto de inflexão P_{rt} . Desta figura em diante omite-se a curva α_{re} .

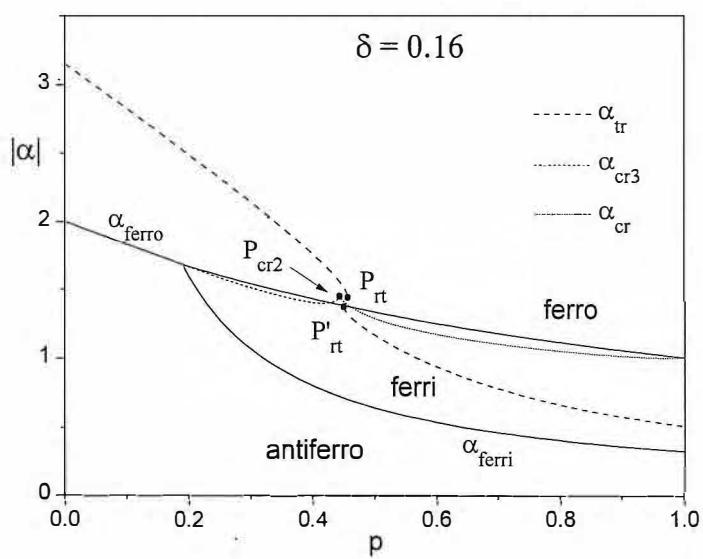


Figura 2.27. Diagrama α ($\alpha \equiv I/J_B$) contra p a campo nulo para $J_A = 0.16J_B < 0$. A curva de α_{tr} apresenta duplo comportamento reentrante, com vértices em P_{rt} e P'_{rt} .

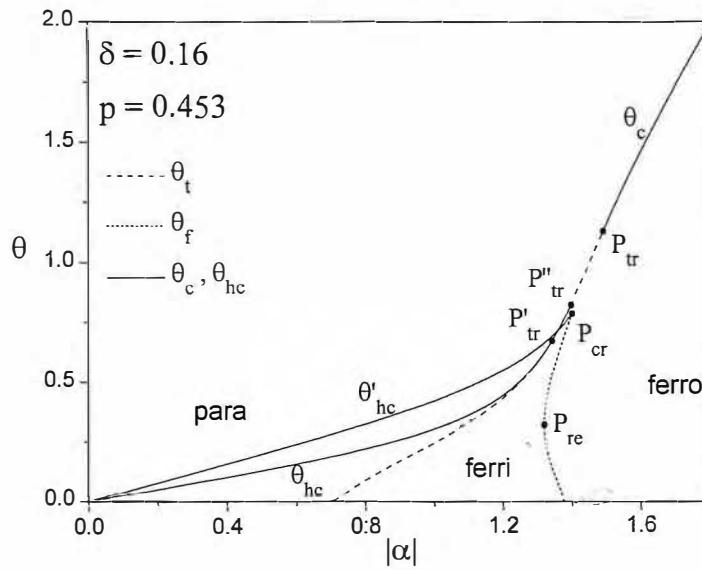


Figura 2.28. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) para $J_A = 0.16 J_B$ e $p = 0.453$. Observe-se a existência de uma segunda linha de transição de segunda ordem para $\alpha''_{tr} < \alpha < \alpha'_{tr}$.

aparecimento de uma segunda linha de transições de segunda ordem (ferri-paramagnéticas) para $\alpha''_{tr} < \alpha < \alpha'_{tr}$. Variando-se p essa linha transforma-se de um único ponto, para $p = p'_{rt}$, até encontrar a linha usual de segunda ordem (ferro-paramagnética), para $p = p_{rt}$. As linhas de θ_{hc} e θ'_{hc} como função de α são também mostradas na fig.2.28, e pode-se observar que a linha de θ_{hc} passa pelos pontos P'_{tr} e P''_{tr} , transformando-se numa linha de transições de segunda ordem (θ'_c) para $\alpha''_{tr} < \alpha < \alpha'_{tr}$. Entre α''_{tr} e α_{tr} volta a existir uma linha crítica a campo não-nulo, omitida da figura por não se distinguir, na escala utilizada, da curva de transições paramagnéticas de primeira ordem a campo nulo (curva tracejada).

Para $J_A \simeq 0.1542 J_B < 0$ a linha de α_{tr} tangencia a linha de α_{cr3} num ponto P_{tr2} (vide tabela à página 53), como se vê na fig.2.29, que mostra a região central do diagrama $\alpha \times p$ a campo nulo. Para $J_A \lesssim 0.1542 J_B < 0$ pontos do tipo P_{tr2} delimitam regiões de supressão da curva α_{tr} , uma vez que o comportamento tricrítico passa a ocorrer em mínimos relativos de energia livre que não correspondem a estados de equilíbrio, ou seja, não são mínimos absolutos. A figura 2.30 exemplifica tal situação para o caso $J_A = 0.15 J_B < 0$. A curva α_{cr3} (assim como a curva α_{hcr3} , omitida da figura) é dividida em duas partes, unidas por uma curva de pontos P_{c2} (tabela à página 51), nos quais ocorrem simultaneamente

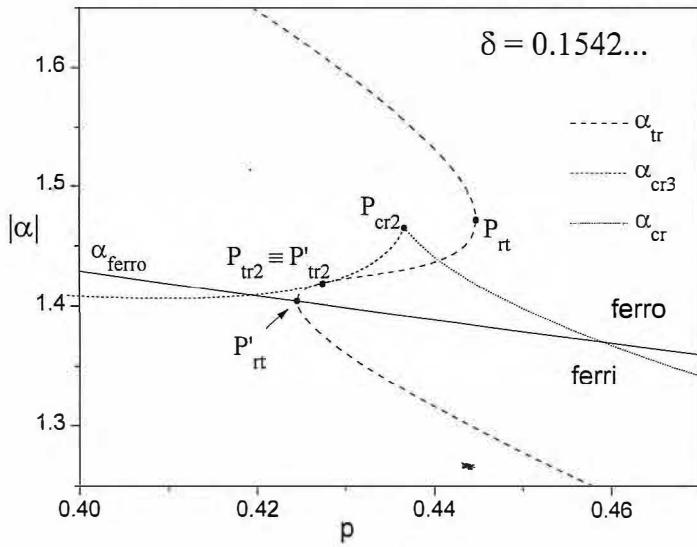


Figura 2.29. Diagrama α ($\alpha \equiv I/J_B$) contra p para $J_A \simeq 0.1542 J_B < 0$. A curva de α_{tr} tangencia a curva de α_{cr3} no ponto P_{tr2} , do mesmo modo que a curva de α_{hcr3} , omitida da figura para maior clareza. A coordenada p do ponto P_{hmc} , também omitido, localiza-se no intervalo (p_{tr2}, p_{cr2}) .

transições de primeira ordem ferro-paramagnéticas e transições de segunda ordem ferri-paramagnéticas.

As figuras 2.31 e 2.32 mostram o diagrama $\theta \times \alpha$ para $J_A = 0.15 J_B < 0$ com $p = 0.42$ e $p = 0.4305$, respectivamente. No primeiro caso tem-se $p_{tr2} \simeq 0.4065 < p < p'_{tr} \simeq 0.4292$, de modo que a linha de transições ferri-ferromagnéticas (θ_f) encontra a linha de transição de segunda ordem ferri-paramagnética e a linha de transição de primeira ordem ferro-paramagnética num ponto crítico P_{c2} . A curva θ'_{hc} atinge o ponto tricrítico P'_{tr} , dando origem, juntamente com a curva de transições ferri-paramagnéticas, à curva de segunda ordem ferri-paramagnética (θ'_c). No caso $p'_{tr2} < p = 0.4305 < p_{cr2} \simeq 0.4312$ a curva θ_f volta a encontrar a linha de transições paramagnéticas num ponto P_{cr3} . Novamente existem três pontos tricríticos, conforme evidenciado na ampliação da fig.2.32. Desta figura omitem-se as curvas críticas a campo não-nulo, cujo comportamento é semelhante ao das curvas θ_{hc} da fig.2.28 e θ'_{hc} da fig.2.14.

Para $J_A \simeq 0.1279 J_B < 0$ os pontos P'_{tr2} , P_{cr2} e P_{hmc} do diagrama $\alpha \times p$ colapsam, de modo que para $|J_A| \lesssim 0.1279 |J_B|$ as curvas α_{tr} , α_{c2} e α_{cr} encontram-se num ponto multicrítico P_{mc} , como mostrado na fig.2.33 para o caso $J_A = 0.1 J_B < 0$. Pode-se observar que a curva α_{c2} apresenta comportamento reentrante (com vértice em $p_{rc} \simeq 0.3764$), cujo

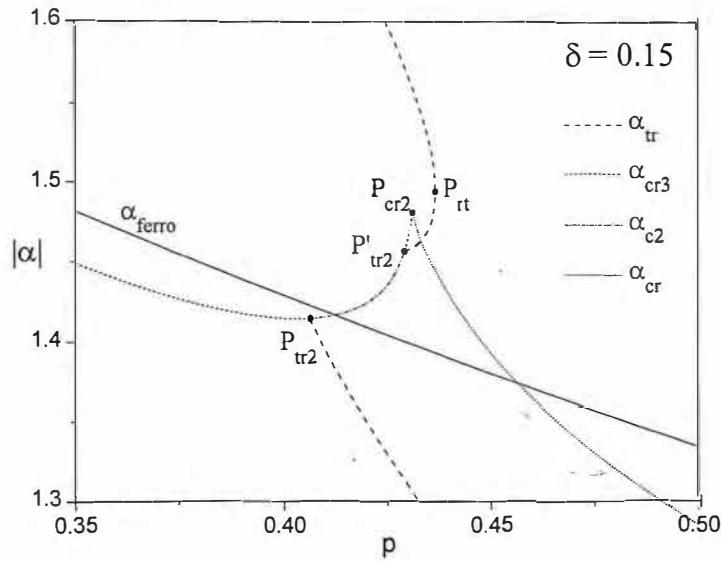


Figura 2.30. Diagrama α ($\alpha \equiv I/J_B$) contra p para $J_A = 0.15J_B < 0$. A curva de α_{tr} encontra a curva de α_{cr3} nos pontos P_{tr2} e P'_{tr2} .

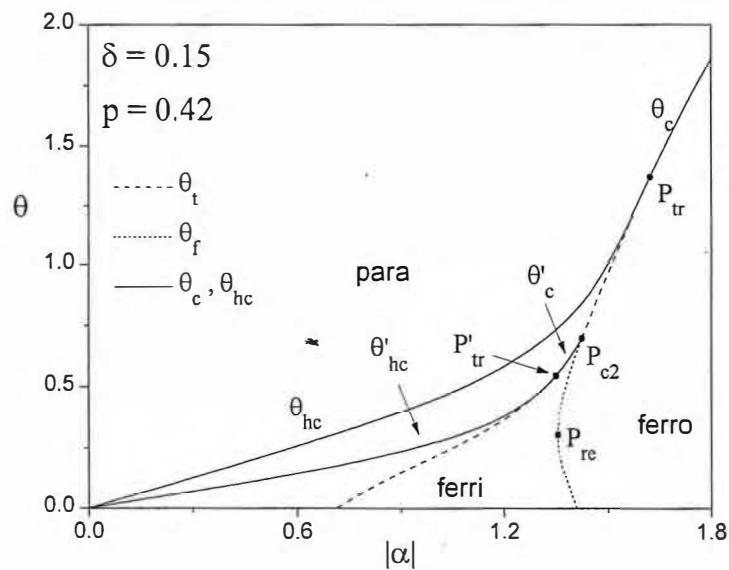


Figura 2.31. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) para $J_A = 0.15J_B$ e $p = 0.42$. A linha de transições ferri-ferromagneto (θ_f) encontra a linha de segunda ordem ferri-paramagneto (θ_c) e a linha de primeira ordem ferro-paramagneto (θ_t) no ponto P_{c2} .

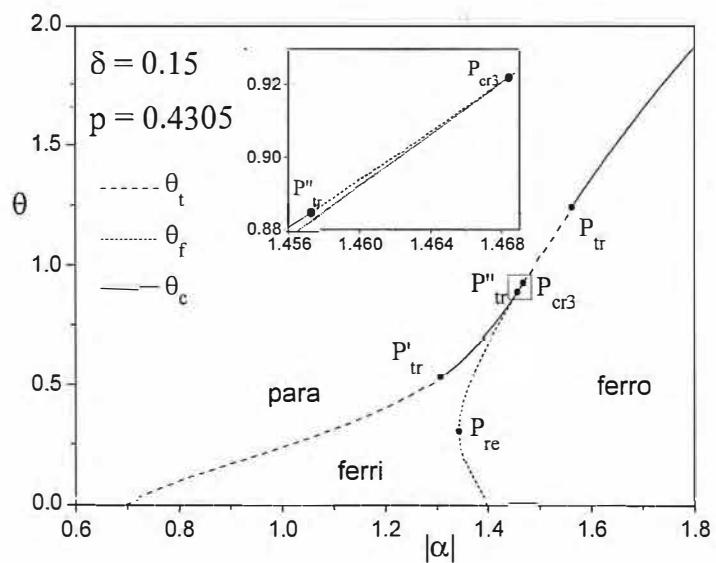


Figura 2.32. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) a campo nulo para $J_A = 0.15J_B$ e $p = 0.4305$. A linha de transições ferri-ferromagneto (θ_f) encontra a linha de transiões paramagnéticas (θ_t) no ponto P_{cr3} (vide ampliação).

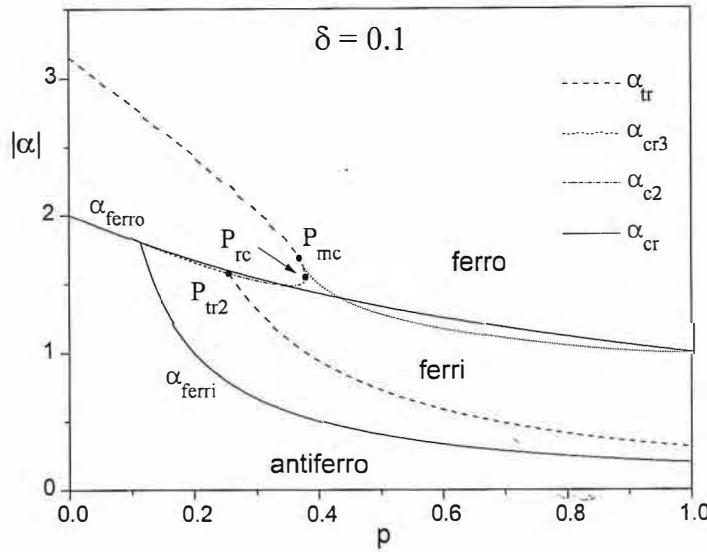


Figura 2.33. Diagrama α ($\alpha \equiv I/J_B$) contra p para $J_A = 0.1J_B < 0$. As curvas de α_{tr} , α_{c2} e α_{cr3} encontram-se no ponto P_{mc} .

reflexo no diagrama $\theta \times \alpha$ é mostrado na fig.2.34 para $p_{mc} \simeq 0.3645 < p = 0.37 < p_{rc}$ e campo nulo. Tal diagrama exibe somente um ponto tricrítico, correspondente ao encontro das linhas de primeira e segunda ordens da transição ferri-paramagnética, mas dois pontos críticos do tipo P_{c2} , marcando a junção de linhas de transição ferri-ferromagnética e linhas de transição paramagnética de primeira e segunda ordens. Na região ampliada da fig.2.34 percebe-se a existência de uma nova linha de transições ferri-ferromagnéticas, limitada pelos pontos P'_{c2} e P_{cr} . Na presença de campo, o comportamento do sistema é semelhante àquele observado para $J_A = 0$, analisado adiante. A magnetização espontânea para o presente caso é mostrada na fig.2.35, onde é possível observar os comportamentos descritos acima.

2.8.3 Intervalo $J_A \geq 0$

A linha de transições ferri-paramagnéticas deixa de exibir um ponto tricrítico para $J_A \geq 0$. Nessa situação não há mais estados fundamentais antiferromagnéticos, como discutido no apêndice A. O diagrama $\alpha \times p$ para o caso $J_A = 0$ é mostrado na fig.2.36. Com exceção das diferenças já citadas, o diagrama é qualitativamente idêntico àquele para

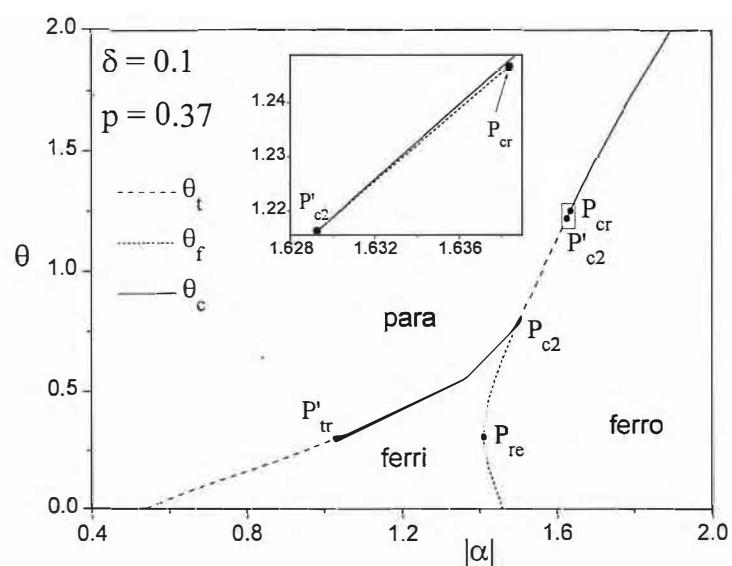


Figura 2.34. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) a campo nulo para $J_A = 0.1 J_B$ e $p = 0.37$. Observe-se a presença do ponto P'_{c2} , um dos extremos de uma segunda linha de transições ferri-ferromagneto (região ampliada).

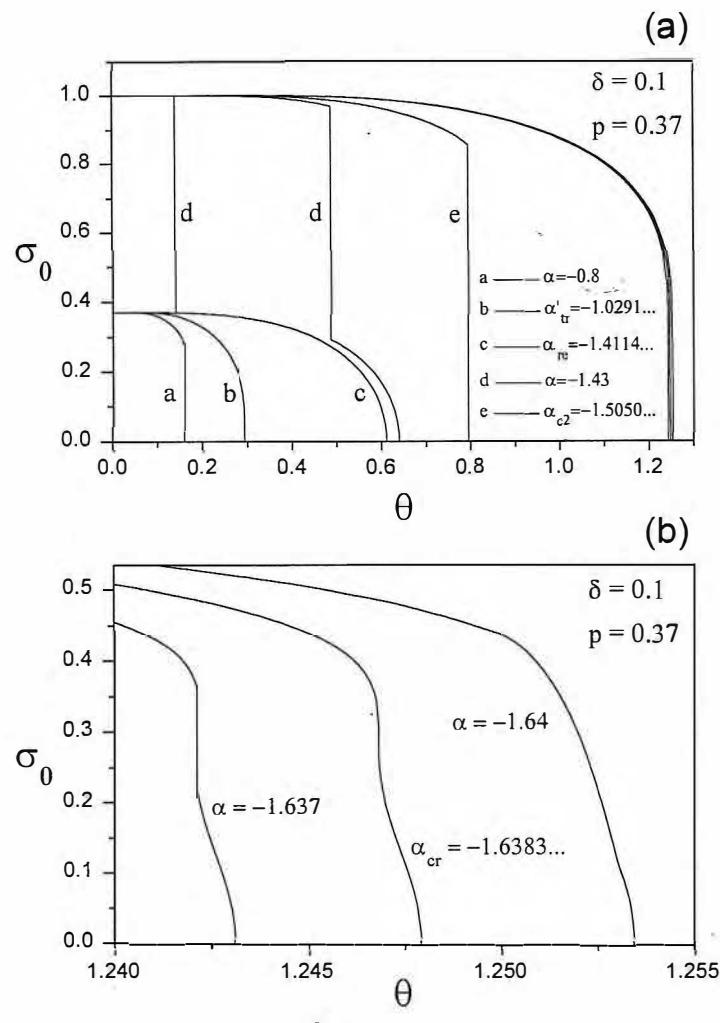


Figura 2.35. Magnetização espontânea como função da temperatura para $J_A = 0.1J_B < 0$, $p = 0.37$ e vários valores de α . Transições ferri-ferromagneto ocorrem para $\alpha_{c2} \simeq -1.5050 < \alpha < \alpha_{re} \simeq -1.4114$ (a) e $\alpha_{cr} \simeq -1.6383 < \alpha < \alpha'_{c2} \simeq -1.6292$ (b).

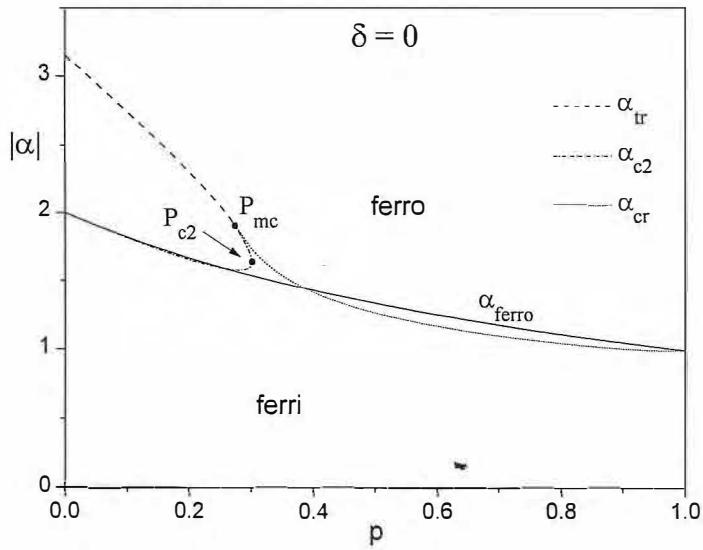


Figura 2.36. Diagrama α ($\alpha \equiv I/J_B$) contra p para $J_A = 0$.

$J_A = 0.1J_B < 0$ (fig.2.33). Para $J_A > 0$ a forma do diagrama não se altera, ocorrendo somente um deslocamento do ponto multicritico P_{mc} em direção ao eixo α , atingindo-o somente no limite $J_A \rightarrow +\infty$.

As figuras 2.37, 2.38 e 2.39 mostram diagramas $\theta \times \alpha$ para $J_A = 0$ com $p = 0.2$, $p = 0.3$ e $p = 0.4$, respectivamente. Como descrito, a linha de transição ferri-paramagnética não apresenta ponto tricritico, as transições sendo sempre de segunda ordem. A justificativa para tal comportamento, qualquer que seja $J_A \geq 0$, reside na tendência do sistema, a baixas temperaturas, em separar os domínios de ligações de curto alcance nulas ou ferromagnéticas (J_A) e antiferromagnéticas (J_B) em virtude da presença do campo médio ferromagnético (I). Para baixas intensidades de I os domínios de ligações J_B praticamente não são afetados, enquanto os domínios de ligações J_A comportam-se como no caso $\alpha > 0$ da seção 2.5 (fig.2.2). Intensidades maiores de I perturbam os domínios de ligações J_B , provocando outros comportamentos, como transições de primeira ordem, etc.

As figuras 2.40 e 2.41 mostram as isotermas $\sigma \times \gamma$ e os diagramas $\gamma \times \theta$ para $J_A = 0$ com $p = 0.2$ e $p = 0.3$, respectivamente. No primeiro caso, a fig.2.40(b) mostra o diagrama $\gamma \times \theta$ para $\alpha = -1.5 > \alpha_{re}$, e observa-se a existência de duas linhas de primeira ordem, uma das quais a campo nulo. Tais linhas tangenciam-se para $\alpha = \alpha_{re}$, originando comportamento reentrante da magnetização espontânea para $\alpha < \alpha_{re}$, como discutido anteriormente.

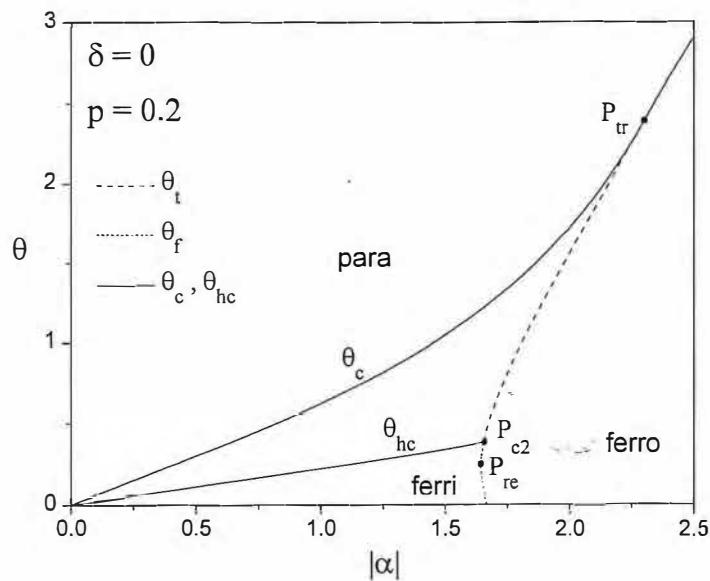


Figura 2.37. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) para $J_A = 0$ e $p = 0.2$.

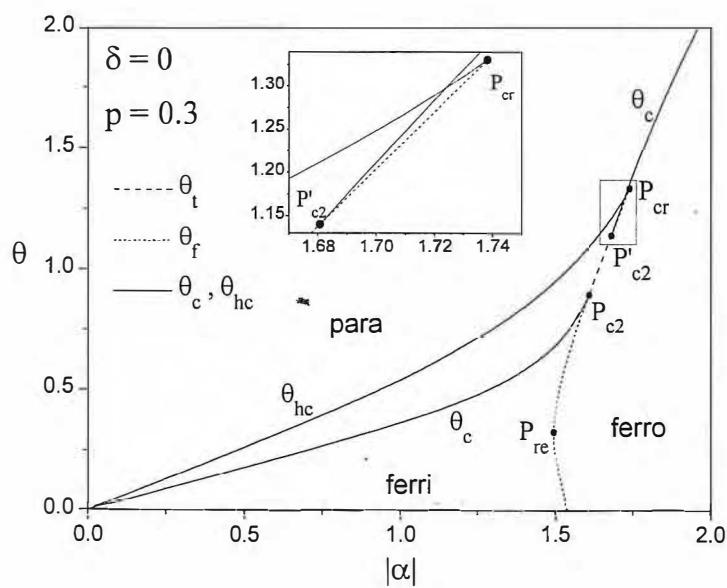


Figura 2.38. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) para $J_A = 0$ e $p = 0.3$.

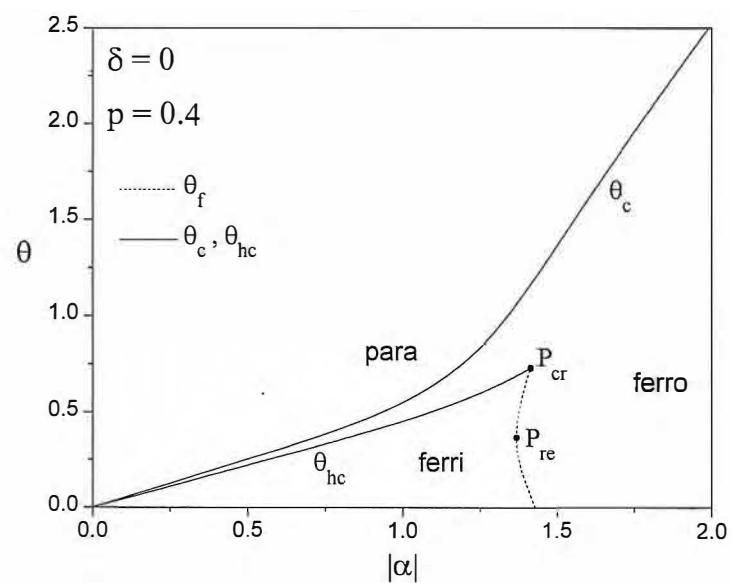


Figura 2.39. Diagrama de fase $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$) para $J_A = 0$ e $p = 0.4$.

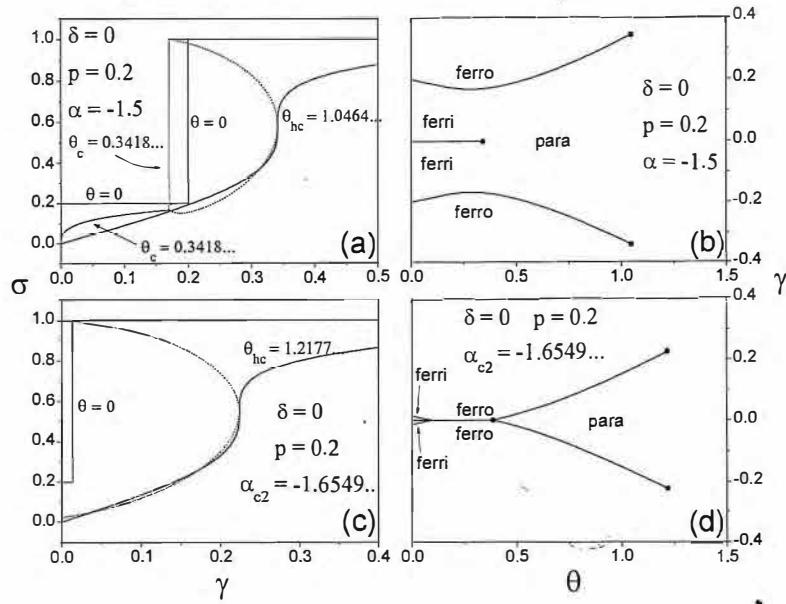


Figura 2.40. Isoterms $\sigma \times \gamma \equiv h/|J_B|$ (a,c) e diagramas de fase $\gamma \times \theta \equiv k_B T/|J_B|$ (b,d) para $J_A = 0$ e $p = 0.2$, com $\alpha = -1.5$ (a,b) e $\alpha_{c2} \approx -1.6549$ (c,d).

Para $\alpha_{c2} \approx -1.6549$ a temperatura crítica da linha de primeira ordem a campo nulo coincide com a temperatura θ'_f na qual a outra linha de primeira ordem reaparece (vide fig.2.37), como mostrado na fig.2.40(d). No caso $p = 0.3$, as figs.2.41(b) e (d) ilustram o comportamento do diagrama $\gamma \times \theta$ em torno do ponto P'_{c2} (fig.2.38), que marca o reaparecimento de um ponto crítico da linha de primeira ordem a campo nulo. Tal ponto crítico não existe para $\alpha'_{c2} < \alpha < \alpha_{c2}$.

Finalizando a análise do sistema, a fig.2.42 mostra a magnetização espontânea como função da temperatura para o caso $J_A = -J_B > 0$ e $p = 1/2$ [Paladin *et al.* 1994]. Note-se que todas as transições paramagnéticas são de segunda ordem. O diagrama $\alpha \times \theta$ para esse caso é semelhante àquele mostrado na figura 2.39, não apresentando no entanto comportamento reentrante.

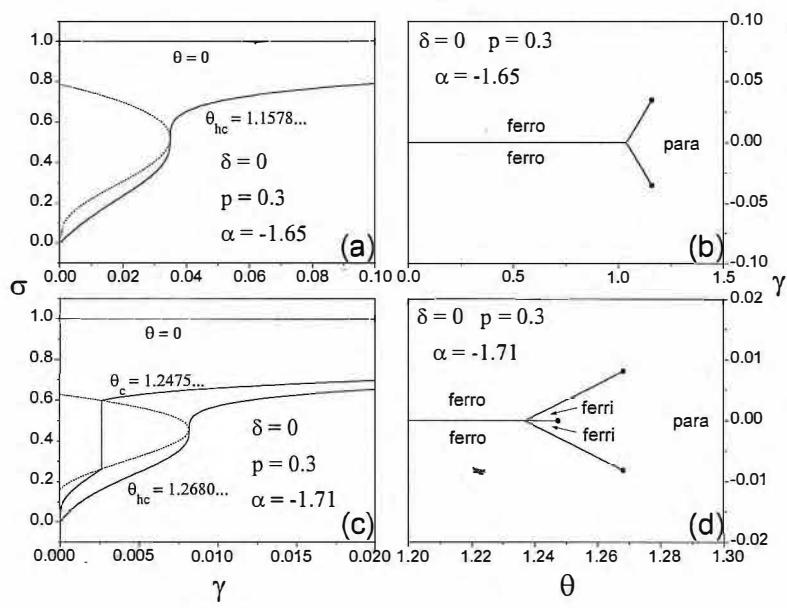


Figura 2.41. Isotermas $\sigma \times \gamma \equiv h/|J_B|$ (a,c) e diagramas de fase $\gamma \times \theta \equiv k_B T/|J_B|$ (b,d) para $J_A = 0$ e $p = 0.3$, com $\alpha = -1.65$ (a,b) e $\alpha = -1.71$ (c,d).

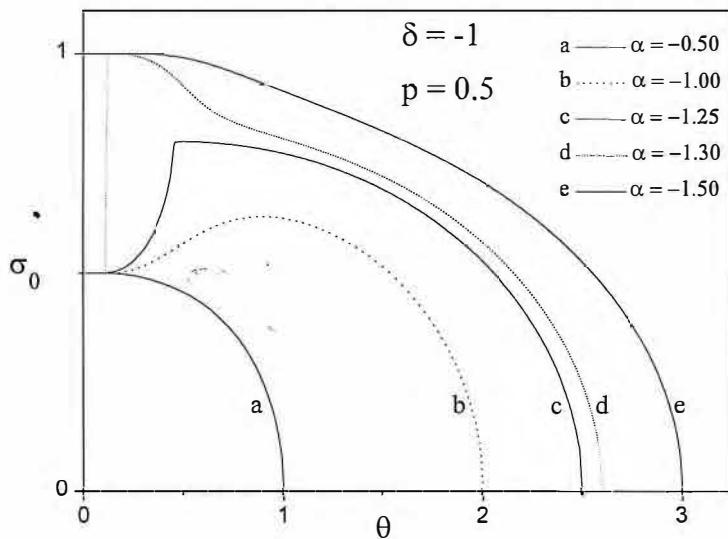


Figura 2.42. Magnetização espontânea como função da temperatura para $J_A = 0$, $p = 0.5$ e vários valores de α .

2.9 Conclusões

Neste capítulo foram revisados alguns resultados básicos para o modelo de Ising unidimensional. Apresentou-se a solução do modelo com interações de curto alcance entre vizinhos mais próximos (seção 2.2), utilizada como base para vários dos cálculos posteriores. Foram analisadas as aproximações de campo médio (seção 2.3) e da cadeia linear (seção 2.4), cuja relevância para a análise dos sistemas quase unidimensionais foi brevemente discutida. Considerou-se também o modelo de Ising com interações de curto e longo alcance uniformes (seção 2.5), para o qual se mostrou a existência de transições de fase de primeira e segunda ordens no caso de interações de curto alcance antiferromagnéticas e interações de longo alcance ferromagnéticas. Já no caso em que todas as interações são ferromagnéticas, o sistema apresenta somente transições de segunda ordem.

Quanto aos sistemas desordenados, foi discutida a equivalência dos limites temperado e recozido para a cadeia de Ising com interações aleatórias entre vizinhos mais próximos na ausência de campo magnético (seção 2.6). Tal equivalência é destruída pela presença de campo magnético, como mostrado na seção 2.7. Apesar de não apresentarem comportamento crítico a temperaturas finitas, a presença de desordem nos modelos ali discutidos induziu novos comportamentos no estado fundamental, ou seja, a presença de descontinuidades na curva de magnetização induzida.

Como contribuição original, apresentou-se na seção 2.8 a solução exata do modelo de Ising com interações de longo alcance uniformes I e interações entre primeiros vizinhos κ_j obtidas da distribuição recozida

$$\rho(\kappa_j) = p\delta(\kappa_j - J_A) + (1 - p)\delta(\kappa_j - J_B).$$

Resultados detalhados foram apresentados, no caso J_B antiferromagnético ($J_B < 0$) e I ferromagnético ($I > 0$), para as magnetizações espontânea (σ_0) e induzida pelo campo. Em $T = 0$ mostrou-se que o sistema pode apresentar estados fundamentais antiferromagnéticos ($\sigma_0 = 0$), ferromagnéticos ($|\sigma_0| = 1$) ou “ferrimagnéticos” ($|\sigma_0| = p$). Determinou-se que, para certos conjuntos de parâmetros, a magnetização apresenta comportamentos não-usuais, tais como descontinuidades entre estados ferri- e ferromagnéticos, aumento de seu valor absoluto com a temperatura e comportamento reentrante. Para certas distribuições de probabilidades nas quais $J_A \gtrsim 0.1649J_B$, observaram-se até três pontos tricríticos à

medida que é variada a intensidade da interação de longo alcance. Os diagramas de fase campo contra temperatura apresentaram até dois pontos críticos para um dado sentido do campo, enquanto o modelo uniforme apresenta no máximo um único ponto crítico.

Capítulo 3

Gás na Rede

3.1 Introdução

O termo gás na rede (“lattice gas”) foi introduzido por Lee e Yang [1952], que utilizaram o modelo como um exemplo de aplicação de sua teoria da condensação [Yang e Lee 1952]. No entanto, como apontado por Runnels [1972], problemas semelhantes haviam sido tratados anteriormente [Peierls 1936b, entre outros]. Fisicamente, o modelo considera um fluido cujas partículas têm seus centros restritos a ocupar somente os sítios de uma rede regular, sendo proibida a múltipla ocupação de qualquer sítio. Associando-se a presença (ausência) de uma partícula num dado sítio com a orientação para cima (para baixo) de um spin a identificação com o modelo de Ising é imediata (vide próxima seção). Aproveitando-se dessa identificação, Lee e Yang [1952] determinaram exatamente a curva de coexistência de uma transição do tipo líquido-gás exibida pelo gás na rede quadrada com interações entre vizinhos mais próximos. Tal cálculo utilizou a solução de Onsager [1944] para a função de partição do modelo de Ising na rede quadrada na ausência de campo magnético externo e o cálculo de Yang [1952] para magnetização espontânea correspondente. A forma geral da equação de estado não pôde ser determinada exatamente, uma vez que não se dispõe de soluções exatas para o modelo de Ising bidimensional na presença de campo magnético.

Posteriormente, o interesse no modelo dividiu-se em dois campos principais. No primeiro busca-se utilizar o gás na rede como uma aproximação para o comportamento de modelos contínuos. Para tanto é necessária a utilização de redes com divisão fina, nas quais o parâmetro de rede tenda a zero, mantido fixo o raio das partículas. Desta forma, a ocupação de um dado sítio por uma partícula exclui a presença de outras partículas num raio de vários sítios vizinhos, e a identificação com o modelo de Ising é dificultada. Runnels [1972] resumiu uma série de métodos e resultados nessa linha. Para sistemas

unidimensionais com interações de alcance finito, Bell [1980] apresentou comparações detalhadas entre modelos contínuos e de rede com exclusão de n vizinhos, demonstrando que sob certas condições ambos os casos produzem a mesma equação de estado no limite $n \rightarrow \infty$, mantendo-se finitos o alcance das interações e o tamanho das partículas. A outra vertente considera a aplicação do gás na rede a problemas em que exista uma simetria discreta subjacente. Dentre tais problemas encontra-se a adsorção física de átomos, íons ou moléculas num substrato. Como sugerido por Hill [1956, p.291], polímeros lineares e superfícies cristalinas atuariam como adsorventes em problemas para os quais, ao menos no limite de monocamadas, poderiam ser aplicados modelos uni- e bidimensionais, respectivamente. Um exemplo é o modelo para a adsorção de kriptônio e nitrogênio em grafite, proposto por Niskanen e Griffiths [1985]. Já em problemas de adsorção de múltiplas camadas, o gás na rede foi aplicado por de Oliveira e Griffiths [1978] e Kennedy e Walker [1984], entre outros.

Embora sistemas unidimensionais com interações de alcance finito não apresentem transições de fase, a adição de interações de longo alcance uniformes produz tais efeitos, como mostrado para o modelo de Ising no capítulo 2. A demonstração de Nagle [1970] de que o modelo de Ising com interações competitivas de curto e longo alcance apresenta descontinuidades na magnetização a campos finitos inspirou várias análises do gás na rede equivalente, que apresenta até duas transições de fase. Tal modelo foi estudado em detalhe por Vieira e Gonçalves [1995], enquanto uma comparação suscinta entre o modelo e o gás clássico contínuo correspondente foi realizada por Wilson e Bell [1977]. Os resultados mostram boa concordância qualitativa, com exceção de que, para o gás na rede, simetrias existentes quando são consideradas interações uniformes entre primeiros vizinhos produzem temperaturas críticas idênticas nos casos em o modelo exibe duas transições de fase. Hemmer e Stell [1970] e Stell e Hemmer [1972] demonstraram que, estendendo-se a repulsão de curto alcance aos segundos vizinhos, podem-se obter até quatro transições de fase, cujas temperaturas críticas são iguais duas a duas.

Neste capítulo é analisada uma generalização do modelo com interações de curto e longo alcance, para a qual as interações de curto alcance, entre primeiros vizinhos, são selecionadas de distribuições bimodais recozidas de probabilidade. A presença de desordem provoca não só a diferenciação das temperaturas críticas, mas permite ainda a ocorrência

de até três transições de fase a uma dada temperatura, além de vários novos comportamentos. Tal modelo é discutido na seção 3.6. Alguns resultados básicos e derivações necessárias são apresentados antes. A equivalência entre o gás na rede e o modelo de Ising para problemas com interações entre primeiros vizinhos é derivada na seção 3.2. Os resultados do modelo uniforme com interações de curto e longo alcance [Vieira e Gonçalves 1995] são revistos na seção 3.3. Finalmente, as seções 3.4 e 3.5 introduzem, para os casos de potenciais e interações de curto alcance aleatórias, respectivamente, o método utilizado no cálculo da equação de estado do gás na rede com desordem recozida. O passo crucial é a identificação e extração do termo de entropia de mistura, cujo significado não-físico foi discutido no capítulo 1.

3.2 Equivalência entre o gás na rede e o modelo de Ising

No caso geral, a energia potencial de um gás na rede pode ser escrita como

$$H = - \sum_{i,j} L_{ij} s_i s_j, \quad (3.1)$$

onde $-L_{ij}$ é a energia interação entre partículas localizadas nos sítios i e j da rede e os números de ocupação s_i assumem os valores 0 ou 1 de acordo com a ausência ou presença de uma partícula no sítio correspondente. Para o cálculo da equação de estado é possível omitir da energia total do gás a energia cinética, como demonstrado no apêndice B. Pode-se então considerar (3.1) como a hamiltoniana do sistema, e daí calcular a grā-função de partição

$$\Xi = \sum_{\{s\}} \exp \left[\beta \mu \sum_i s_i - \beta H \right], \quad (3.2)$$

onde $\beta^{-1} \equiv k_B T$ e μ é o potencial químico efetivo (vide apêndice B). Como o somatório em (3.2) é efetuado sobre as configurações dos sítios, e não das partículas que compõem o sistema, não é necessário incluir fatores $1/(\sum_i s_i)!$ para se obter a “contagem correta de Boltzmann” [Huang 1987, pp.141 e 345].

Para uma rede hipercúbica d -dimensional de N sítios e parâmetro de rede a , o volume é dado por $V = Na^d$, de modo que a pressão e a densidade, em unidades apropriadas, são

dadas por

$$P = \frac{k_B T}{N} \ln \Xi \quad (3.3)$$

e

$$\rho \equiv \frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\mathfrak{N}}{N}, \quad (3.4)$$

onde $\mathfrak{N} \leq N$ é o número médio de partículas presentes. Suponha-se agora que as interações entre as partículas sejam uniformes e restritas àquelas ocupando sítios mais próximos. A grā-função de partição é escrita como

$$\Xi = \sum_{\{s\}} \exp \left[\beta \mu \sum_{i=1}^N s_i + \beta L \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \right], \quad (3.5)$$

onde $\langle i,j \rangle$ indica que o somatório está restrito aos primeiros vizinhos. O caráter binário dos números de ocupação s_i permite associá-los às variáveis de spin $\sigma_i = \pm 1$ do modelo de Ising. Introduzindo-se a transformação [Lee e Yang 1952]

$$s_i = \frac{1 - \sigma_i}{2}, \quad (3.6)$$

estabelece-se uma correspondência biunívoca entre os conjuntos de configurações $\{s\}$ e $\{\sigma\}$ e pode-se escrever a grā-função de partição (3.5) como

$$\Xi = \exp[-\beta N(h + qJ/2)] Q_N, \quad (3.7)$$

onde q é o número de coordenação da rede e

$$Q_N = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[\beta h \sum_{i=1}^N \sigma_i + \beta J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \right] \quad (3.8)$$

é a função de partição de um modelo de Ising com interação uniforme entre primeiros vizinhos $J \equiv L/4$ e campo magnético $h \equiv -\frac{1}{2}(\mu + qL/2)$. A pressão e a densidade do gás são então dadas por

$$P = -h - \frac{1}{2}qJ - f \quad (3.9)$$

e

$$\rho = \frac{1 - \sigma}{2}, \quad (3.10)$$

onde

$$f = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N \quad (3.11)$$

é a energia livre de Helmholtz do modelo de Ising e

$$\sigma = -\frac{\partial f}{\partial h} \quad (3.12)$$

é a magnetização média por spin. Conhecendo-se a solução do modelo de Ising correspondente, determinam-se as propriedades do gás na rede. Embora restrita ao caso de interações entre primeiros vizinhos, a equivalência entre o gás na rede e o modelo de Ising pode ser estendida a casos mais gerais com pequenas modificações (vide por exemplo seções 3.3 e 3.6).

3.3 Gás na rede unidimensional com interações de curto e longo alcance

Considere-se agora a hamiltoniana

$$H = -4J \sum_{j=1}^N s_j s_{j+1} - \frac{4I}{N} \sum_{i,j=1}^N s_i s_j, \quad (3.13)$$

correspondente a um gás na rede com interações de curto e longo alcance [Wilson e Bell 1977, Vieira e Gonçalves 1995], para o qual são adotadas condições de contorno periódicas.

A grã-função de partição do modelo é dada por

$$\Xi = \sum_{\{s\}} \exp \left[4K \sum_{j=1}^N s_j s_{j+1} + \frac{4\bar{I}}{N} \sum_{i,j=1}^N s_i s_j + \beta\mu \sum_{j=1}^N s_j \right], \quad (3.14)$$

onde $K \equiv \beta J$ e $\bar{I} \equiv \beta I$, e novamente por meio da transformação $s_j = (1 - \sigma_j)/2$ pode-se mapear o sistema num modelo de Ising,

$$\Xi = \exp \left[-N(K + \bar{I} + \bar{h}) \right] \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[K \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{\bar{I}}{N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j + \bar{h} \sum_{j=1}^N \sigma_j \right], \quad (3.15)$$

sendo $\bar{h} \equiv \beta h = -(\beta\mu + K + \bar{I})/2$. O somatório sobre configurações na eq.(3.15) é a função de partição de uma cadeia de Ising com interações de curto e longo alcance, discutido na seção 2.5. Utilizando os resultados daquela seção, escreve-se a equação de estado do gás,

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = \frac{1 - \sigma}{2}; \\ P = -(h + J + I) - f, \end{array} \right. \quad (3.16)$$

onde σ e f são, respectivamente, a magnetização média e a energia livre de Helmholtz por sítio do modelo de Ising, dadas pelas eqs.(2.41) e (2.43). Os diagramas de fase são

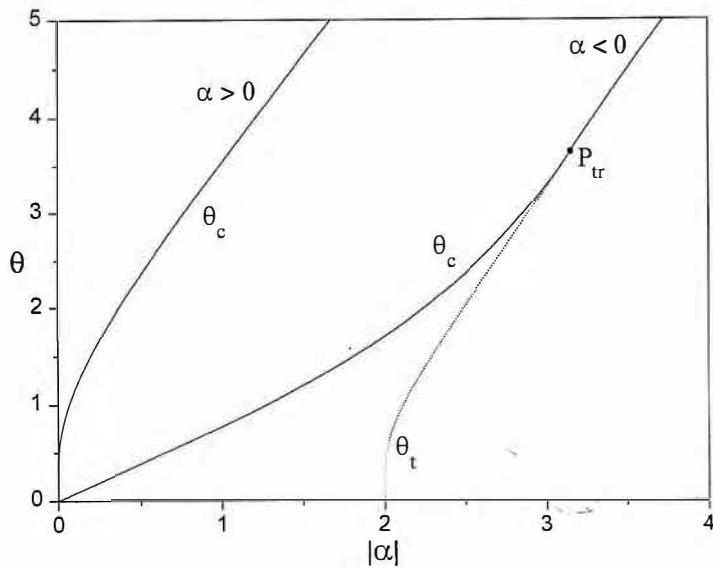


Figura 3.1. A linha contínua, para $\alpha > 0$ ou $\alpha < \alpha_{tr}$, representa a temperatura crítica das transições de fase do sistema. A linha tracejada mostra a temperatura do ponto triplo θ_t , que se anula para $\alpha = -2$ e iguala a temperatura crítica no ponto tricrítico P_{tr} .

obtidos imediatamente, e os resultados são mostrados nas figuras 3.2 a 3.5, enquanto a fig.3.1 exibe o comportamento das temperaturas críticas e de ponto triplo à medida que é variado o valor do parâmetro $\alpha \equiv I/J$.

Para $I > 0$, como no sistema magnético, existem três diferentes regimes críticos. Pela análise do estado fundamental, detalhada no apêndice C, identificam-se três fases possíveis para o sistema em $T = 0$: a fase sólida, correspondente à ocupação de todos os sítios ($\rho = 1$); a fase líquida, de densidade $\rho = 1/2$ e cuja estrutura é instável para $T > 0$; e a fase gasosa, correspondente a densidades muito baixas ($\rho = 0$). Para $\alpha < \alpha_{tr} \simeq -3.1532$ ou $\alpha > 0$ o sistema exibe apenas duas fases, sólida e gasosa, e o comportamento geométrico das isotermais é mostrado na fig.3.2 para $\alpha = -3.5$. Neste caso verifica-se que $P \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$. A linha de transição é mostrada na fig.3.2(b) e inicia-se na origem dos eixos coordenados. Para $\alpha_{tr} < \alpha < -2$ o sistema apresenta três fases, identificadas como gás, líquido e sólido (vide apêndice C). Um ponto fundamental é que a temperatura crítica é a mesma para ambas as transições gás-líquido e líquido-sólido¹³, em virtude da simetria

¹³ A existência de uma temperatura crítica para a transição líquido-sólido, até hoje não observada experimentalmente, não se deve ao caráter discreto do modelo, já que também se verifica para o gás clássico contínuo [Kurioka e Ikeda 1988a].

entre sítios ocupados e desocupados [Wilson e Bell 1977, Hemmer e Stell 1970]¹⁴. Outro aspecto importante é a existência de um ponto triplo, cuja temperatura é correspondente à temperatura da transição de primeira ordem no sistema magnético (seção 2.5) na ausência de campo. Tal ponto indica que o sistema pode apresentar o processo de sublimação, a passagem direta da fase sólida para a fase gasosa, como mostrado na fig.3.3. Como se observa na fig.3.1 o ponto triplo coincide com os pontos críticos de ambas as transições no ponto tricrítico P_{tr} . O expoente crítico δ , definido pela expressão

$$|P - P_c|_{T=T_c} \sim |\rho - \rho_c|^\delta, \quad (3.17)$$

onde P_c , T_c e ρ_c são os valores da pressão, temperatura e densidade no ponto crítico de uma transição, assume valor $\delta = 5$ no ponto tricrítico, já que as derivadas até quarta ordem da pressão com respeito à densidade são nulas nesse ponto. Para todos os demais valores de α os pontos críticos possuem expoente $\delta = 3$, correspondendo ao fato de que nesses pontos as derivadas de P com respeito a ρ são nulas somente até segunda ordem. Tais resultados são consistentes com aqueles observados para modelos de campo médio [Huang 1987, cap. 17].

Para $-2 < \alpha < 0$ o sistema também apresenta três fases. As isotermas para $\alpha = -1.5$ são mostradas na fig.3.4(a). Neste caso não há ponto triplo, e as isotermas podem cruzar-se. Na transição gás-líquido tem-se $P \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$, como mostra o diagrama de fase da fig.3.4(b), de modo que não é permitido o processo de sublimação. Tal comportamento é semelhante àquele apresentado pelo hélio, que não se solidifica a pressões inferiores a 25atm para qualquer temperatura observada experimentalmente, nem presumivelmente no limite $T \rightarrow 0$.

Todos os resultados para $I > 0$ concordam qualitativamente com aqueles obtidos para o gás clássico [Ikeda 1985a, Ikeda 1985b, Kurioka e Ikeda 1988a, Kurioka e Ikeda 1988b], à exceção do fato de que para esse último as temperaturas críticas das transições gás-líquido e líquido-sólido são diferentes.

¹⁴ As transições apresentadas pelo gás são correspondentes às descontinuidades das isotermas $h \times \sigma$ do modelo de Ising (seção 2.5). A simetria do modelo com respeito a transformação $h \rightarrow -h$ e $\sigma \rightarrow -\sigma$ implica que, numa certa temperatura T , ocorrendo uma descontinuidade entre estados de magnetização σ_1 e σ_2 para um dado campo h' , ocorrerá também uma descontinuidade entre estados de magnetização $-\sigma_1$ e $-\sigma_2$ a um campo $-h'$. Portanto, se o gás na rede apresenta uma transição de primeira ordem entre fases de densidades ρ_1 e ρ_2 , haverá uma transição análoga entre $1 - \rho_1$ e $1 - \rho_2$ para a mesma temperatura, tendo ambas as transições a mesma temperatura crítica T_c . A diferença entre estados de densidades ρ e $1 - \rho$ corresponde à substituição de todos os sítios ocupados por sítios desocupados e vice-versa.

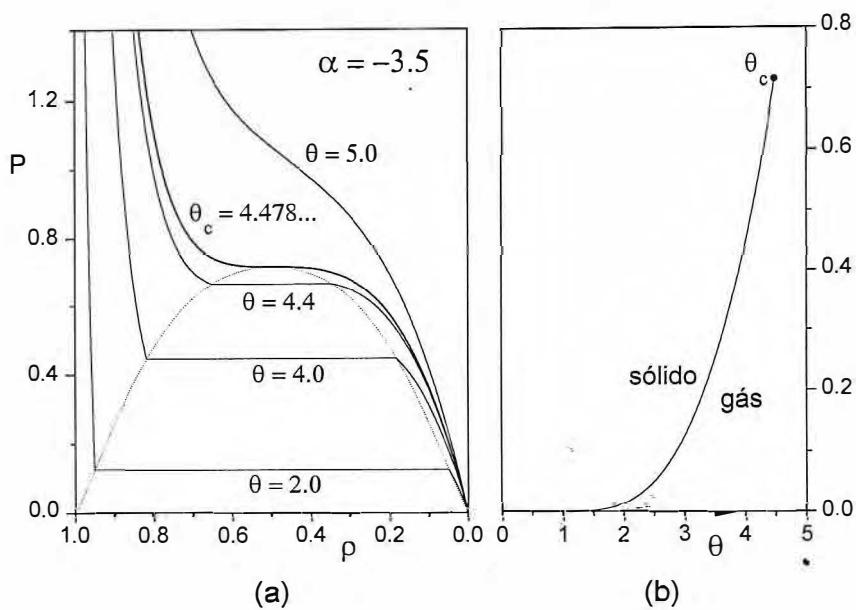


Figura 3.2. (a) Isotermas $P \times \rho$ para $\alpha = -3.5$ ($\alpha \equiv I/J$, $I > 0$, onde P é a pressão renormalizada ($P \equiv P/|J|$) e as linhas pontilhadas representam as curvas de coexistência de fases; (b) Diagrama de fase $P \times \theta$ ($\theta \equiv k_B T/|J|$) mostrando a transição líquido-gás e a temperatura crítica.

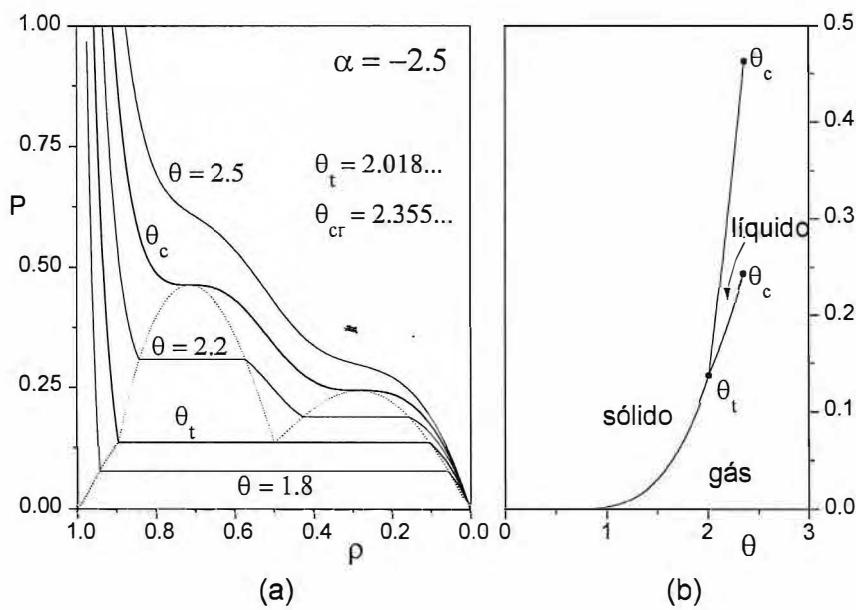


Figura 3.3. (a) O mesmo que na figura 3.2(a), para $\alpha = -2.5$; (b) Diagrama de fase mostrando as transições sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, as temperaturas críticas e o ponto tripla.

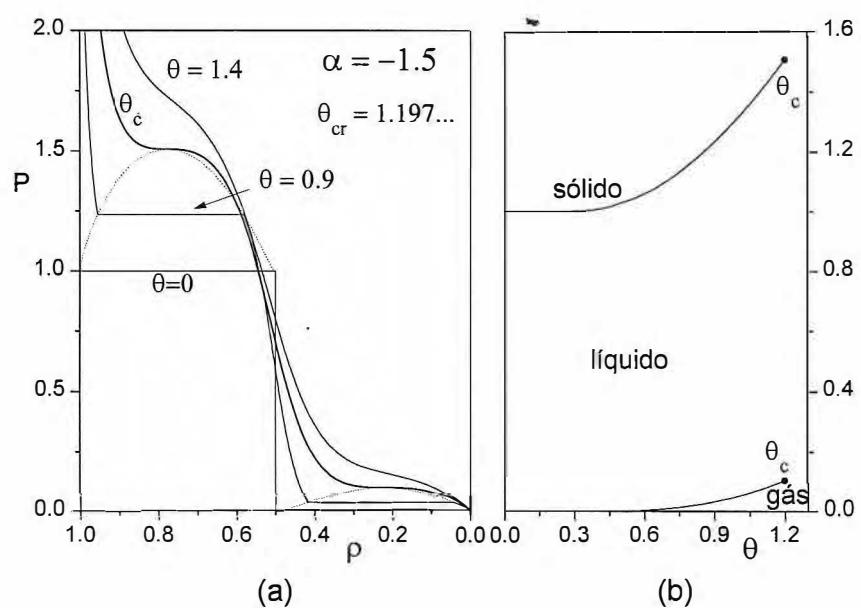


Figura 3.4. (a) O mesmo que na figura 3.2(a), para $\alpha = -1.5$; (b) O mesmo que na figura 3.3(b), sem ponto tripló.

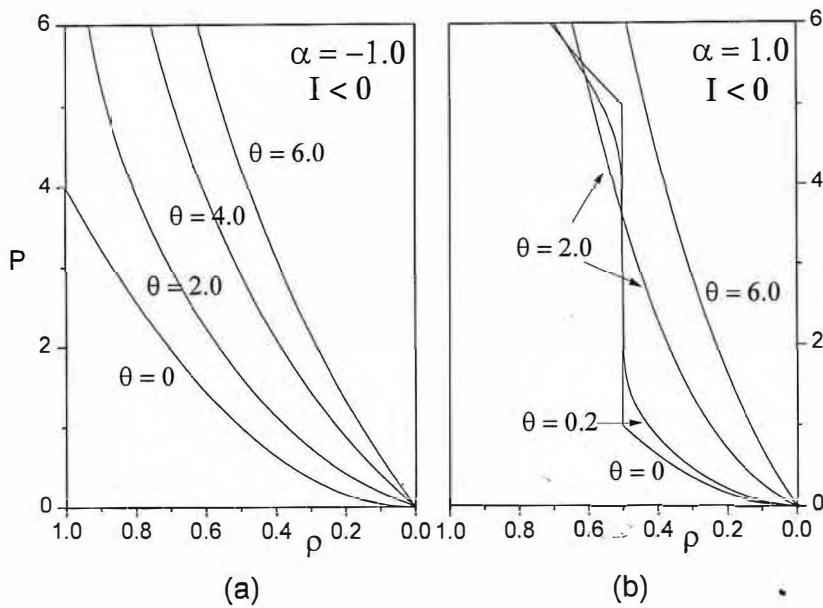


Figura 3.5. Isotermas para $I < 0$, (a) $\alpha = -1.0$ e (b) $\alpha = 1.0$.

Finalmente, nas figuras 3.5(a) e (b) apresentam-se os resultados para $I < 0$, onde se tem uma única fase. Os resultados para $\alpha = -1$ ($I < 0$) são exibidos na fig.3.5(a) e mostram que o sistema comporta-se qualitativamente como um pseudo gás de van der Waals, no qual as interações entre as partículas são repulsivas. As isotermas são funções monotônicas côncavas e, em particular, a isoterma limite em $T = 0$ é dada por

$$P = \begin{cases} \infty, & \text{para } \rho \geq 1; \\ -4I\rho^2, & \text{para } \rho < 1, \end{cases} \quad (3.18)$$

expressão idêntica àquela para o acima mencionado pseudo gás de van der Waals com interações repulsivas [Huang 1987, p.40] .

Para $\alpha = 1$ os resultados são mostrados na fig.3.5(b) e nesse caso as isotermas podem cruzar-se para $\rho < 1/2$. Isso leva a um comportamento anômalo para essa fase única e as isotermas nessa região apresentam um ponto de inflexão para $T > 0$. Em particular, a isoterma limite, em $T = 0$, é dada por

$$P = \begin{cases} \infty, & \text{para } \rho \geq 1; \\ -4(J + I\rho^2), & \text{para } 1/2 < \rho < 1; \\ -4I\rho^2, & \text{para } \rho < 1/2, \end{cases} \quad (3.19)$$

e os resultados mostram que, pelo menos qualitativamente para $\rho < 1/2$, o gás apresenta o mesmo comportamento encontrado para $\alpha < 0$, ou seja, um pseudo gás de van der Waals.

Concluindo, apresentam-se aqui alguns comentários sobre o comportamento das isotermas $P \times \rho$ para o sistema em discussão. Por meio das eqs.(3.16) e dos resultados da seção 2.5 obtém-se isotermas nas quais as transições de primeira ordem, presentes no caso $I > 0$, são automaticamente incorporadas, correspondendo às descontinuidades das isotermas $h \times \sigma$. Tais descontinuidades são obtidas localizando-se os mínimos absolutos da energia livre $f(\sigma)$ para um dado valor do campo h . Sem levar em conta esse procedimento, a equação de estado apresentaria regiões instáveis, de compressibilidade negativa, à semelhança da equação de van der Waals. Seria então necessário aplicar a construção de Maxwell para eliminar as regiões instáveis, substituindo-as por platôs nos quais há coexistência de fases. Pode-se mostrar [Huang 1987, pp. 38-45, por exemplo] que os dois procedimentos são equivalentes. Um outro aspecto diz respeito ao motivo da instabilidade nas curvas. Para um sistema de \bar{N} partículas confinadas num volume V , equações de estado calculadas rigorosamente no ensemble grâ-canônico por meio das expressões gerais

$$PV = k_B T \ln \Xi = k_B T \ln \left[\sum_N z^N Q_N(V, T) \right] \quad (3.20)$$

e

$$\bar{N} = z \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \quad (3.21)$$

produzem necessariamente isotermas isentas de regiões instáveis, mesmo que as funções de partição canônicas $Q_N(V, T)$ utilizadas no cálculo sejam aproximadas e apresentem tal comportamento anômalo [Hill 1956, p.166 e apêndice 9]. Além disso, van Hove [1949] mostrou que funções de partição canônicas de sistemas com interações de alcance *finito*, quando calculadas exatamente, produzem também isotermas estáveis. A razão para a inesperada presença de instabilidade nas isotermas do modelo discutido nesta seção reside na forma do cálculo e na natureza das interações. Após mapear-se a grâ-função de partição do modelo, eq.(3.14), na função de partição do modelo de Ising, utilizou-se para tal função o resultado exato (no limite termodinâmico) obtido por meio do método do ponto de sela (vide seção 2.5). Tal método, entretanto, aproxima uma integral pela contribuição da região em que o integrando é máximo, fixando a magnetização média do modelo de Ising, e consequentemente a densidade do gás. Isto corresponde a utilizar-se efetivamente o ensemble *canônico* no cálculo da equação de estado do gás [Hill 1956, p.111], e não se aplicam as conclusões válidas para as eqs.(3.20) e (3.21). Além disso, a presença de

interações de alcance infinito no modelo em questão viola as condições supostas por van Hove, cujos resultados dependem fundamentalmente da hipótese de que o sistema pode ser dividido em aglomerados finitos cujas interações mútuas são desprezíveis.

3.4 Gás na rede com potencial aleatório

Como ilustração do cálculo da equação de estado do gás na rede na presença de desordem, trata-se nesta seção o problema de potenciais aleatórios na ausência de interação entre as partículas. Considere-se um gás na rede d -dimensional cuja hamiltoniana é dada por

$$H = - \sum_{j=1}^N \varepsilon_j s_j, \quad (3.22)$$

onde ε_j é o potencial no sítio j . A grã-função de partição do sistema é então dada por

$$\Xi(\varepsilon) = \sum_{\{s\}} \exp \left[\beta \mu \sum_{j=1}^N s_j - \beta H \right], \quad (3.23)$$

que é facilmente reescrita na forma

$$\Xi(\varepsilon) = \prod_{j=1}^N \{1 + \exp [\beta (\mu + \varepsilon_j)]\}. \quad (3.24)$$

Note-se da eq.(3.24) que, dada uma configuração $\{\varepsilon\} \equiv \{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N\}$, qualquer permutação de dois elementos em $\{\varepsilon\}$ mantém $\Xi(\varepsilon)$ inalterada, e como consequência todas as propriedades termodinâmicas do sistema permanecem constantes.

Suponha-se agora que cada ε_j pode assumir um entre M valores de acordo com a distribuição reconizada de probabilidades

$$\wp(\varepsilon_j) = \sum_{k=1}^M q_k \delta(\varepsilon_j - E_k), \quad (3.25)$$

onde $\delta(x)$ é a função delta de Dirac e $\sum_{k=1}^M q_k = 1$. Tal situação pode ser formalmente tratada escrevendo-se ε_j na forma

$$\varepsilon_j = \sum_{k=1}^M n_k^{(j)} E_k, \quad \langle n_k^{(j)} \rangle = q_k, \quad (3.26)$$

e introduzindo-se M pseudo-potenciais químicos ξ_k para controlar as médias dos números de ocupação $n_k^{(j)}$, sujeitos aos vínculos

$$n_k^{(j)} = 0, 1 \quad \text{and} \quad \sum_{k=1}^M n_k^{(j)} = 1. \quad (3.27)$$

A grā-função de partição para o sistema recozido é então escrita como

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n\}} \exp \left[\beta \sum_{k=1}^M \xi_k \sum_{j=1}^N n_k^{(j)} \right] \Xi(n), \quad (3.28)$$

onde o somatório envolve apenas aquelas configurações permitidas pelos vínculos na eq.(3.27).

Definindo-se $z \equiv \exp(\beta\mu)$ e $w_k \equiv \exp(\beta\xi_k)$ e utilizando-se as eqs.(3.24) e (3.26), a eq.(3.28) pode ser escrita na forma

$$\mathcal{Z} = \left[\sum_{k=1}^M w_k (1 + ze^{\beta E_k}) \right]^N. \quad (3.29)$$

A energia livre recozida por sítio é então dada por [Huang 1987, p. 153]

$$f_r(\beta, w) = -k_B T \left[\frac{1}{N} \ln \mathcal{Z} - \sum_{k=1}^M \left\langle n_k^{(j)} \right\rangle \ln w_k - \rho \ln z \right]. \quad (3.30)$$

Impondo as condições

$$\left\langle n_k^{(j)} \right\rangle = q_k \Rightarrow \frac{w_k}{N} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial w_k} = q_k \quad (3.31)$$

e

$$\left\langle s_j \right\rangle = \rho \Rightarrow \frac{z}{N} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} = \rho, \quad (3.32)$$

onde ρ é a densidade do sistema, é possível eliminar as fugacidades w_k e obter os resultados

$$\rho = \sum_{k=1}^M q_k \frac{ze^{\beta E_k}}{1 + ze^{\beta E_k}}, \quad (3.33)$$

e

$$f_r = -k_B T \left[\sum_{k=1}^M q_k \ln (1 + ze^{\beta E_k}) - \rho \ln z - \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k \right]. \quad (3.34)$$

Note-se que o último somatório na eq.(3.34) é um termo de entropia de mistura, e deve ser excluído como discutido no capítulo 1. Com essa correção, a energia livre por sítio toma a forma

$$f = -k_B T \left[\sum_{k=1}^M q_k \ln (1 + ze^{\beta E_k}) - \rho \ln z \right], \quad (3.35)$$

e a pressão do sistema pode ser calculada pela relação termodinâmica

$$P = k_B T \rho \ln z - f = k_B T \sum_{k=1}^M q_k \ln (1 + z e^{\beta E_k}), \quad (3.36)$$

o resultado esperado¹⁵ de acordo com a eq.(3.24). No limite uniforme ($E_k \equiv E$ para todo k) a eq.(3.36) assume a forma

$$P = k_B T \ln (1 + z e^{\beta E}), \quad (3.37)$$

o resultado correto para um gás na rede ideal. Note-se que a manutenção do termo de entropia de mistura na energia livre implicaria na presença desse termo na pressão, e sua preservação ao tomar-se o limite uniforme, produzindo resultados fisicamente incorretos. Em particular, a pressão não seria anulada no limite de baixas densidades (correspondente a $z \rightarrow 0$).

3.5 Gás na rede unidimensional com interações de curto alcance aleatórias

Por meio de um método análogo ao utilizado para o modelo de Ising por Thorpe e Beeman [1976] e apresentado na seção 2.7, podem-se obter resultados gerais para o gás na rede com ligações aleatórias entre primeiros vizinhos no limite recozido. Por simplicidade, considere-se a hamiltoniana unidimensional

$$H = - \sum_{j=1}^N \kappa_j s_j s_{j+1}, \quad (3.38)$$

para a qual se adotam condições de contorno periódicas. Selecione as ligações κ_j por meio da distribuição recozida

$$\wp(\kappa_j) = \sum_{k=1}^M q_k \delta(\kappa_j - J_k), \quad (3.39)$$

a hamiltoniana pode ser escrita como

$$H = - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M n_k^{(j)} J_k s_j s_{j+1}, \quad (3.40)$$

¹⁵Mantidas as mesmas concentrações para os diferentes E_k , como requerido pela distribuição recozida, as diferentes configurações permitidas ao sistema correspondem a permutações dos elementos.

com os números de ocupação $n_k^{(j)}$ definidos de modo análogo àquele da seção 3.4. A grã-função de partição recorrida do sistema é dada por

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n\}}' \exp \left[\beta \sum_{k=1}^M \xi_k \sum_{j=1}^N n_k^{(j)} \right] \sum_{\{s\}} \exp \left[\beta \mu \sum_{j=1}^N s_j - \beta H \right], \quad (3.41)$$

que após efetuar-se o traço parcial sobre as variáveis de desordem pode ser reescrita como

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{s\}} \exp \left[\beta \mu \sum_{j=1}^N s_j \right] \prod_{j=1}^N \left\{ \sum_{k=1}^M \exp [\beta(\xi_k + J_k s_j s_{j+1})] \right\}. \quad (3.42)$$

Devido ao fato de que $s_i = 0, 1$ para todos os valores de i , o termo entre chaves na eq.(3.42) pode ser expresso como

$$\sum_{k=1}^M \exp [\beta(\xi_k + J_k s_j s_{j+1})] \equiv A \exp(K s_j s_{j+1}), \quad (3.43)$$

desde que A e K sejam definidos pelas expressões

$$A = \sum_{k=1}^M w_k \quad \text{e} \quad e^K = \frac{\sum_{k=1}^M w_k e^{\beta J_k}}{\sum_{k=1}^M w_k}. \quad (3.44)$$

com $w_k \equiv \exp(\beta \xi_k)$. A equação (3.42) pode agora ser escrita como

$$\mathcal{Z} = A^N \sum_{\{s\}} \exp \left[\sum_{j=1}^N K s_j s_{j+1} + \beta \mu \sum_{j=1}^N s_j \right] \equiv A^N \Xi(K), \quad (3.45)$$

onde $\Xi(K)$ é a grã-função de partição de um gás na rede com interação uniforme K/β entre primeiros vizinhos.

As fugacidades w_k são eliminadas impondo-se as condições

$$\langle n_k^{(j)} \rangle = q_k \Rightarrow \frac{w_k}{N} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial w_k} = q_k, \quad (3.46)$$

ou de forma equivalente

$$w_k \frac{\partial \ln A}{\partial w_k} + \epsilon(K) w_k \frac{\partial K}{\partial w_k} = q_k, \quad (3.47)$$

onde

$$\epsilon(K) \equiv \langle s_j s_{j+1} \rangle_K = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln \Xi(K)}{\partial K} \quad (3.48)$$

é a função de correlação entre primeiros vizinhos para o gás na rede com interação uniforme K/β . Rearranjando-se os termos na eq.(3.47) e impondo-se a condição $\sum_{k=1}^M q_k = 1$

obtém-se

$$\sum_{k=1}^M \frac{q_k}{\coth \left[\frac{1}{2}(K - \beta J_k) \right] + 1 - 2\epsilon(K)} = 0, \quad (3.49)$$

que determina K sendo conhecida $\epsilon(K)$.

A densidade do gás é determinada pela condição

$$\rho = \frac{z}{N} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} = \frac{z}{N} \frac{\partial \ln \Xi(K)}{\partial z}, \quad (3.50)$$

e desta equação é possível eliminar a fugacidade z .

A energia livre recorrida por sítio é dada novamente por

$$f_r = -k_B T \left[\frac{1}{N} \ln \mathcal{Z} - \sum_{k=1}^M q_k \ln w_k - \rho \ln z \right], \quad (3.51)$$

e após algumas manipulações algébricas pode ser escrita na forma

$$f_r = f(K) - k_B T \left\{ \sum_{k=1}^M q_k \ln [1 - \epsilon(K) (1 - e^{\beta J_k - K})] - \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k \right\}, \quad (3.52)$$

onde

$$f(K) = -k_B T \left[\frac{1}{N} \ln \Xi(K) - \rho \ln z \right] \quad (3.53)$$

é a energia livre do sistema uniforme. O último somatório no lado direito da eq.(3.52) é um termo de entropia de mistura e, como discutido anteriormente, deve ser excluído. A pressão do sistema é então escrita como

$$\begin{aligned} P &= k_B T \rho \ln z - f_r + k_B T \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k \Rightarrow \\ \Rightarrow P &= k_B T \left\{ \frac{1}{N} \ln \Xi(K) + \sum_{k=1}^M q_k \ln [1 - \epsilon(K) (1 - e^{\beta J_k - K})] \right\}, \end{aligned} \quad (3.54)$$

o primeiro termo à direita sendo a pressão de um gás na rede com interação uniforme K/β . No limite não-aleatório ($J_k \equiv J$ para todo k) a eq.(3.49) fornece $K = \beta J$ e, de acordo com a eq.(3.54), a pressão é dada por

$$P = \frac{k_B T}{N} \ln \Xi(K), \quad (3.55)$$

que é obviamente o resultado correto.

Apesar dos cálculos desta seção serem desenvolvidos para um modelo unidimensional, os resultados obtidos, eqs.(3.49), (3.52) e (3.54), são válidos para redes d -dimensionais, com d arbitrário. Isso ocorre porque a decimação das variáveis J_k , substituídas por uma

interação efetiva K na eq.(3.43), envolve apenas pares de sítios, permanecendo válida e inalterada qualquer que seja o número de coordenação da rede.

Deve-se notar que os resultados desta seção não são afetados pela introdução de outras interações uniformes na hamiltoniana do sistema, em virtude do fato de que os números de ocupação $n_k^{(j)}$ não estarão presentes nesses termos de interação. Tirando proveito desse fato, discute-se na seção seguinte o gás na rede com interações de curto alcance aleatórias e interações de longo alcance uniforme.

3.6 Gás na rede unidimensional com interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias: distribuição bimodal recozida

O gás na rede unidimensional com interações de curto e longo alcance discutido na seção 3.3, ao contrário de versões com interações de alcance finito, apresenta transições de fase. As fases do sistema podem ser identificadas como sólido, líquido e gás (vide apêndice C), de modo que ocorrem até duas transições. Entretanto, nos casos em que o sistema apresenta duas transições, ambas possuem a mesma temperatura crítica, em virtude da simetria do problema. Apresenta-se nesta seção uma generalização daquele modelo que, a uma dada temperatura, apresenta até três transições de fase, cada uma das quais possui uma temperatura crítica distinta.

Considere-se a hamiltoniana

$$H = -4 \sum_{j=1}^N \kappa_j s_j s_{j+1} - \frac{4I}{N} \sum_{i,j} s_i s_j, \quad (3.56)$$

para a qual as interações entre primeiros vizinhos κ_j são selecionadas a partir da distribuição recozida¹⁶

$$\varphi(\kappa_j) = \sum_{k=1}^M q_k \delta(\kappa_j - J_k). \quad (3.57)$$

A grã-função de partição recozida do modelo pode ser escrita como

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n\}}' \exp \left[\beta \sum_{k=1}^M \xi_k \sum_{j=1}^N n_k^{(j)} \right] \sum_{\{s\}} \exp \left[\beta \mu \sum_{j=1}^N s_j - \beta H \right], \quad (3.58)$$

¹⁶Sugere-se como possível aplicação do modelo discutido nesta seção problemas de adsorção de monocamadas de gases sobre superfícies cristalinas nas quais estejam presentes impurezas. A aplicabilidade do limite recozido dependeria da comparação entre os tempos de relaxação das impurezas no cristal e das moléculas adsorvidas.

e utilizando-se a transformação usual $s_j = (1 - \sigma_j)/2$ mapeia-se o sistema num modelo de Ising aleatório,

$$\mathcal{Z} = \exp \left[-N(\bar{I} + \bar{h}) \right] Z, \quad (3.59)$$

onde

$$Z = \sum_{\{n\}} \exp \left[\beta \sum_{k=1}^M \tilde{\xi}_k \sum_{j=1}^N n_k^{(j)} \right] \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[\beta \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M n_k^{(j)} J_k \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{\bar{I}}{N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j + \sum_{j=1}^N \tilde{h}_j \sigma_j \right], \quad (3.60)$$

com

$$\tilde{h}_j \equiv \bar{h} - 2\beta \sum_{k=1}^M n_k^{(j)} J_k, \quad (3.61)$$

é a grã-função de partição reconzida de um modelo de Ising com campo e interações aleatórias, para a qual $\bar{I} \equiv \beta I$, $\bar{h} \equiv -2\bar{I} - \frac{1}{2}\beta\mu$ e $\tilde{\xi}_k \equiv \xi_k + J_k$. A presença dos termos aleatórios $-2\beta n_k^{(j)} J_k$ no campo efetivo experimentado pelo spin no sítio j quebra a simetria $h \rightarrow -h$, $\{\sigma\} \rightarrow \{-\sigma\}$ do modelo, e reflete-se no comportamento do gás pela diferenciação das temperaturas críticas das transições.

Seguindo procedimentos análogos àqueles utilizados nas seções 2.7, 2.8 e 2.5 pode-se escrever a energia livre reconzida por sítio do modelo de Ising como

$$f_r = f(K, \sigma) + k_B T \left\{ \sum_{k=1}^M q_k \ln \frac{4e^{K-\beta J_k}}{[3 - \epsilon(K)]e^{2(K-\beta J_k)} + [1 + \epsilon(K)]e^{-2(K-\beta J_k)}} + \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k \right\}, \quad (3.62)$$

na qual mais uma vez está presente o termo de entropia de mistura, sendo

$$f(K, \sigma) \equiv -k_B T \ln \left\{ e^K \left[\cosh \tilde{h} + \left(\sinh^2 \tilde{h} + e^{-4K} \right)^{1/2} \right] \right\} + I\sigma^2 \quad (3.63)$$

a energia livre por sítio de um modelo de Ising com magnetização média σ , campo uniforme

$$\tilde{h} \equiv \bar{h} + 2(\bar{I}\sigma - K) \quad (3.64)$$

e interações uniformes de curto (K/β) e longo alcance (I), com K obtido da solução da equação

$$\sum_{k=1}^M \frac{q_k}{2 \coth [2(K - \beta J_k)] + [1 - \epsilon(K)]} = 0. \quad (3.65)$$

A função de correlação entre primeiros vizinhos $\epsilon(K)$ é explicitamente dada por

$$\epsilon(K) = 1 - \frac{2e^{-4K} \left(\sinh^2 \tilde{h} + e^{-4K} \right)^{-1/2}}{\cosh \tilde{h} + \left(\sinh^2 \tilde{h} + e^{-4K} \right)^{1/2}}. \quad (3.66)$$

Invertendo-se a transformação, a energia livre recozida do gás pode ser escrita como

$$f_g = -\frac{k_B T}{N} \ln \mathcal{Z} + \sum_{k=1}^M q_k \xi_k + \rho \mu = \left(h + I - \sum_{k=1}^M q_k J_k \right) + f_r + \rho \mu, \quad (3.67)$$

de onde a pressão é calculada, excluindo-se o termo de entropia de mistura presente em f_r ,

$$\begin{aligned} P &= \rho \mu - f_g + k_B T \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k \Rightarrow \\ \Rightarrow P &= - \left(h + I - \sum_{k=1}^M q_k J_k \right) - f_r + k_B T \sum_{k=1}^M q_k \ln q_k, \end{aligned} \quad (3.68)$$

enquanto a densidade é obtida da forma usual,

$$\rho = \frac{1 - \sigma}{2}. \quad (3.69)$$

Determinando-se as propriedades do modelo de Ising descrito pela energia livre (3.62) pode-se então obter o comportamento do gás na rede. A análise é efetuada de modo semelhante àquela utilizada para o modelo de Ising aleatório considerado na seção 2.8.

Os resultados obtidos acima são agora aplicados ao gás na rede com interações de longo alcance uniformes atrativas ($I > 0$) e interações de curto alcance aleatórias selecionadas da distribuição bimodal recozida

$$\rho(\kappa_j) = p \delta(\kappa_j - J_A) + (1 - p) \delta(\kappa_j - J_B), \quad (3.70)$$

supondo as interações J_B repulsivas ($J_B < 0$) e permitindo que as interações J_A tenham caráter arbitrário. As propriedades do estado fundamental do modelo são discutidas no apêndice C e indicam que em $T = 0$ e para $J_A \neq 0$ o sistema apresenta até três transições de fase. No caso $J_A = 0$ o sistema apresenta no máximo duas transições, associadas àquelas do modelo uniforme (seção 3.3), com a densidade da fase líquida deslocada para $\rho = \frac{1}{2}(1 + p)$. Para $J_A > 0$, quando existe competição entre as interações de curto alcance, o sistema pode ordenar-se em estruturas para as quais $\rho = 0$, $\rho = p$, $\rho = \frac{1}{2}(1 + p)$ e $\rho = 1$, sendo as duas estruturas intermediárias identificadas com fases líquidas em virtude de sua instabilidade a temperaturas finitas, enquanto as fases de densidade nula e máxima são

respectivamente identificadas como gás e sólido. Identificam-se duas regiões dos parâmetros J_A e J_B cujos comportamentos em $T = 0$ são distintos, correspondentes a $|J_A| < |J_B|$ e $|J_A| > |J_B|$ (vide apêndice C). Para $J_A < 0$, quando todas as interações de curto alcance são repulsivas, as estruturas ordenadas correspondem a densidades $\rho = 0$, $\rho = \frac{1}{2}$, $\rho = \frac{1}{2}(1 + p)$ e $\rho = 1$, sendo novamente as duas fases intermediárias classificadas como líquidas. O comportamento em $T = 0$ varia entre as regiões $|J_A| < \frac{1}{2}|J_B|$, $\frac{1}{2}|J_B| < |J_A| < \frac{2}{3}|J_B|$ e $|J_A| > \frac{2}{3}|J_B|$. Em qualquer caso, a existência das estruturas ordenadas específicas relaciona-se ao caráter recozido do modelo, o qual permite a formação de domínios de ligações de curto alcance quando energeticamente favorável. No entanto, como se pode ver para o modelo de Ising (seção 2.7), em modelos temperados semelhantes também ocorrem descontinuidades nas isotermas no zero absoluto, e mesmo em maior número que nos modelos recozidos correspondentes. Conclui-se então que a existência de novas transições de fase num gás de rede aleatório não é um artifício da distribuição recozida, e sim o resultado da não-uniformidade da rede, que permite a ocupação preferencial de alguns sítios energeticamente favoráveis.

A seguir discutem-se os efeitos da presença de desordem sobre o comportamento do gás na rede, considerando-se as distribuições particulares $J_A = 0$, $J_A = -J_B > 0$, $J_A = -2J_B > 0$, $J_A = \frac{3}{10}J_B < 0$ e $J_A = \frac{3}{5}J_B < 0$.

3.6.1 Caso $J_A = 0$

Inicia-se a discussão dos resultados pelo caso diluído $J_A = 0$, em que ocorrem no máximo duas transições de fase. A ausência de simetria entre sítios ocupados e desocupados para $p \in (0, 1)$ provoca a diferenciação das temperaturas críticas nos casos em que há duas transições, a exemplo do que se observa no gás clássico uniforme [Kurioka e Ikeda 1988a]. As figuras 3.6(a)-(c) mostram o comportamento do diagrama $\theta \times \alpha$ ($\theta \equiv k_B T / |J_B|$, $\alpha \equiv I / J_B$) para os casos em que as interações de curto alcance são diluídas com probabilidades $p = 0.1$, $p = 0.25$ e $p = 0.5$, respectivamente. As temperaturas críticas são traçadas em linhas contínuas nas figuras, enquanto as temperaturas de ponto triplo, que podem apresentar comportamento reentrante, são representadas por linhas pontilhadas. O comportamento qualitativo dos diagramas é o mesmo, independente de p . Observa-se, como afirmado anteriormente, a existência de duas temperaturas críticas distintas, uma

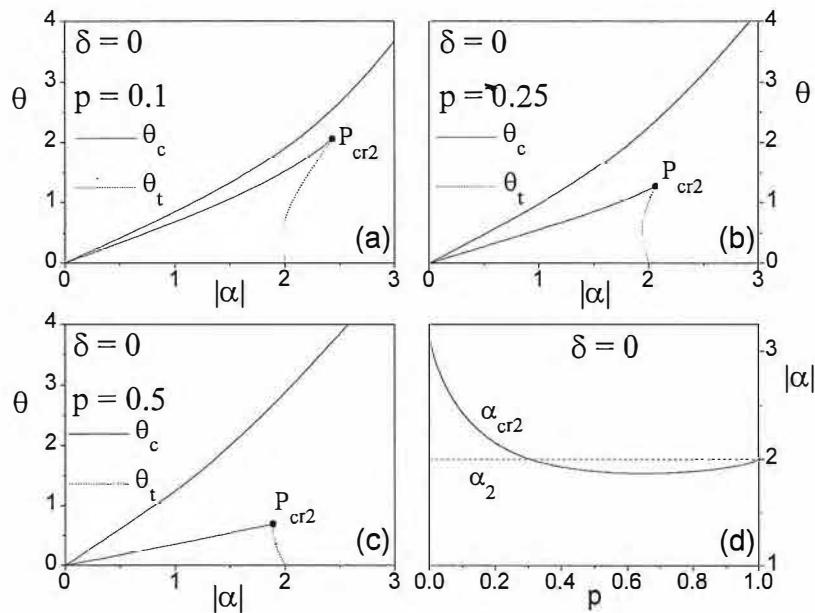


Figura 3.6. Em (a-c) mostram-se os diagramas $\theta \times \alpha$, onde $\theta \equiv k_B T / |J_B|$ é a temperatura renormalizada e $\alpha \equiv I / J_B$, para o caso de interações de curto alcance diluídas ($\delta \equiv J_A / J_B = 0$). As linhas contínuas representam temperaturas críticas θ_c das transições, enquanto as linhas pontilhadas indicam temperaturas θ_t de ponto triplo. O ponto P_{cr2} marca o encontro de linhas θ_c e θ_t , e sua coordenada $\alpha = \alpha_{cr2}$ é mostrada em (d) como função da probabilidade de diluição p , juntamente com o valor $\alpha_2 \equiv -2$ em que a temperatura do ponto triplo é nula.

das quais desaparece ao encontrar em P_{cr2} a linha de pontos triplos¹⁷. A figura 3.6(d) mostra a evolução da coordenada α_{cr2} do ponto P_{cr2} como função de p , e percebe-se que, enquanto para $p \rightarrow 0$ tem-se $\alpha_{cr2} \rightarrow \alpha_{tr}$, o valor de α no ponto tricrítico do modelo uniforme com competição entre as interações, para $p \rightarrow 1$, α_{cr2} tende a $\alpha_2 = -2$, o valor de α para o qual se anula a temperatura do ponto triplo. Esse é o resultado esperado, já que na ausência de interações de curto alcance o comportamento do sistema é ditado somente pelo campo médio.

As figuras 3.7 a 3.9 mostram as isotermas $P \times \rho$ e diagramas de fase $P \times T$ para $p = 0.1$, nas três regiões em que o modelo uniforme ($p = 0$) apresenta comportamentos críticos distintos. Notam-se como alterações básicas o aumento da temperatura e pressão críticas da transição líquido-gás e diminuição dessas grandezas para a transição sólido-líquido. Além disso, a baixas temperaturas e para os casos em que existe transição sólido-líquido em $T = 0$ a derivada da pressão dessa transição com relação à temperatura é negativa, como exemplificado na fig.3.7(b). O aumento da temperatura crítica para a transição líquido-gás pode ser entendido como causado pelo aumento da efetividade da interação de longo alcance em função da diluição das interações repulsivas de curto alcance. O sistema tem então maior tendência à formação de aglomerados, e torna-se necessária uma maior agitação das partículas para quebrá-los. Por outro lado, associa-se a diminuição da pressão da transição sólido-líquido a baixas temperaturas à progressiva destruição dos domínios de ligações presentes em $T = 0$, enfraquecendo assim o caráter repulsivo da interação de curto alcance efetiva.

O comportamento do sistema nas regiões do diagrama $\theta \times \alpha$ em que a curva das temperaturas de ponto triplo apresenta reentrância é exemplificado na fig.3.10, em que se verifica a existência de dois pontos triplos, com respectivas temperaturas θ'_t e θ_t . Assim, para $\theta'_t < \theta < \theta_t$ o aumento da pressão a partir da fase gasosa induz o processo de sublimação.

¹⁷Apesar de indicar o encontro de linhas de transição de primeira e segunda ordens, P_{cr2} não pode estritamente ser identificado como um ponto tricrítico. Isso deve-se ao fato de que P_{cr2} não marca o término da linha de transições de segunda ordem, e sim o início da região em que tais “transições” ocorrem em porções instáveis das isotermas. Os expoentes críticos em P_{cr2} não correspondem a expoentes de um ponto tricrítico clássico. Na realidade, para o modelo de Ising associado, cuja energia livre é dada pela eq.(3.62), o comportamento em P_{cr2} é análogo àquele mostrado para $\sigma > 0$ na tabela da página 52.

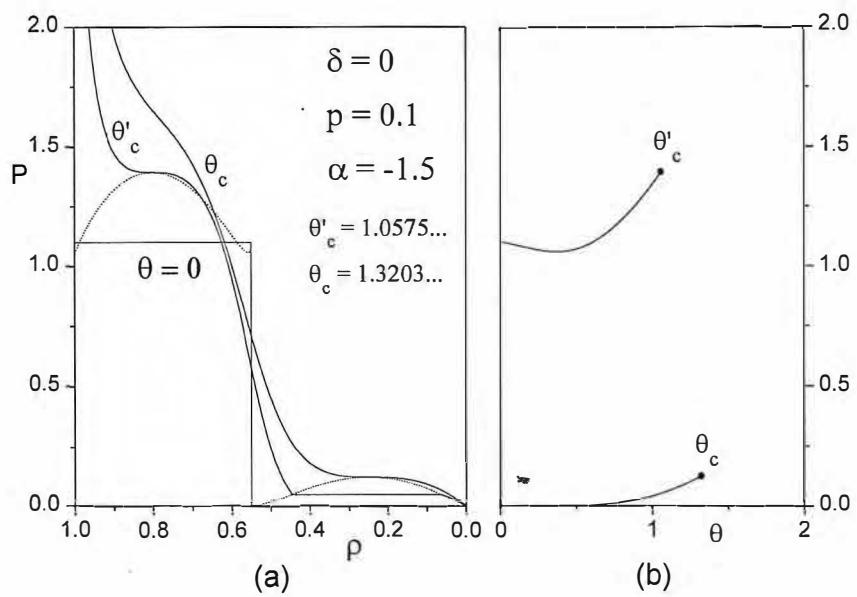


Figura 3.7. (a) Isotermas $P \times \rho$ (linhas contínuas) e curvas de coexistência de fases (linhas pontilhadas) para $\delta = 0$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), $p = 0.1$ e $\alpha = -1.5$ ($\alpha \equiv I/J_B$), $I > 0$, onde P é a pressão renormalizada ($P \equiv P/|J|$); (b) Diagrama de fase $P \times \theta$ ($\theta \equiv k_B T/|J|$) mostrando as transições sólido-líquido, líquido-gás e a temperatura crítica.

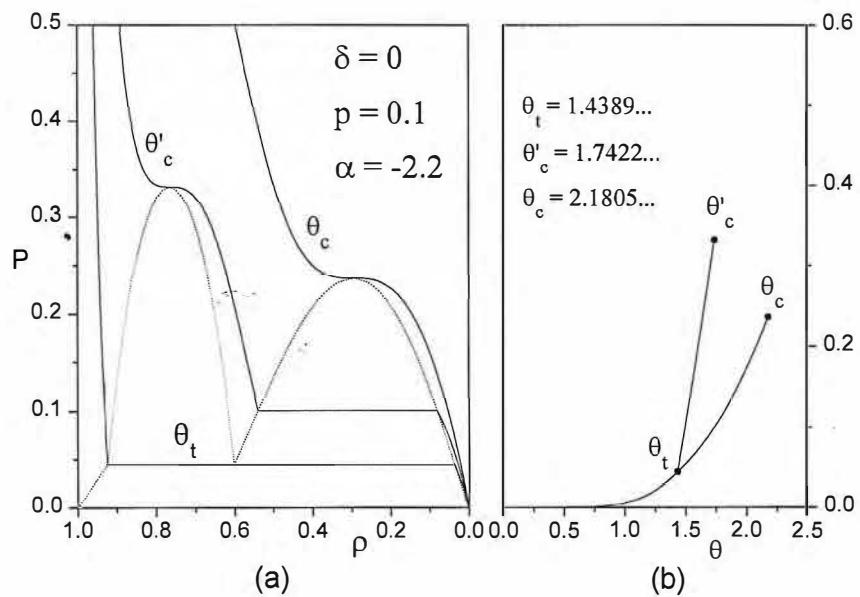


Figura 3.8. (a) O mesmo que na figura 3.7(a), para $\alpha = -2.2$; (b) Diagrama de fase mostrando as transições sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, as temperaturas críticas e o ponto tripo.

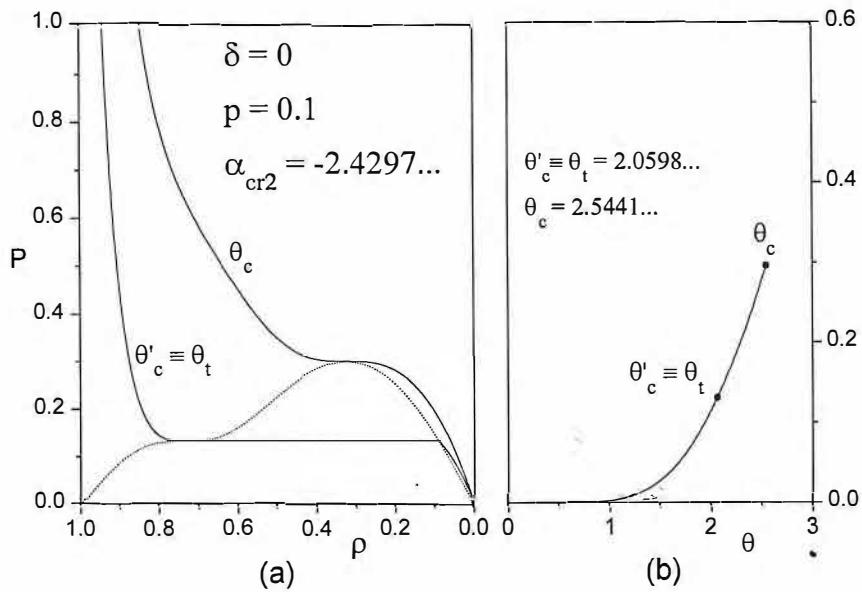


Figura 3.9. (a) O mesmo que na figura 3.7(a), para $\alpha_{cr2} \simeq -2.4297$; (b) Diagrama de fase mostrando a supressão simultânea do ponto triplo e da temperatura crítica da transição sólido-líquido.

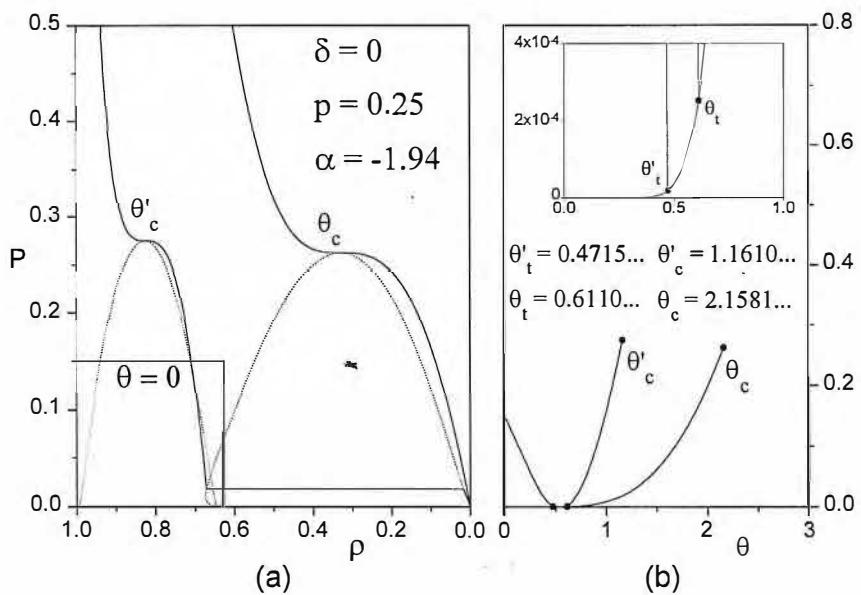


Figura 3.10. (a) Isotermas $P \times \rho$ para $\delta = 0$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), $p = 0.25$ e $\alpha = -1.94$ ($\alpha \equiv I/J_B$); (b) Diagrama de fase $P \times \theta$ ($\theta \equiv k_B T / |J|$) mostrando as várias transições, temperaturas críticas e os dois pontos triplos (ampliação).

3.6.2 Caso $J_A = -J_B > 0$

Para o caso $J_A = -J_B > 0$, como discutido no apêndice C, o sistema apresenta no máximo três transições de fase. Como mostrado na figura 3.11 para $p = 0.05$, mesmo baixas concentrações de ligações J_A produzem substanciais alterações qualitativas no diagrama $\theta \times \alpha$. Percebem-se na figura as linhas contínuas θ_c , θ'_c e θ''_c , correspondentes às temperaturas críticas das três transições, duas das quais (θ'_c e θ''_c) encontram linhas de pontos triplos em P_{cr2} e P'_{cr2} . A linha θ_c apresenta uma mudança acentuada de comportamento em $\alpha \simeq -1.25$, cruzando (apenas na projeção sobre o plano $\theta \times \alpha$) a curva θ'_c .

Com o aumento de p a linha θ_c termina por quebrar-se, originando dois novos pontos P''_{cr2} e P'''_{cr2} , unidos por uma nova linha de pontos triplos. Tal situação é mostrada na figura 3.12 para $p = 0.07$. Observe-se que a linha θ_c apresenta também comportamento reentrante, evidenciado na ampliação da figura. O reflexo desses comportamentos nas isotermais $P \times \rho$ e nos diagramas $P \times T$ é mostrado nas figs. 3.13(a)-(d) e 3.14(a) e (b) para $\alpha = -1.13$, correspondente à região central da ampliação na fig.3.12. A presença das três transições em $T = 0$ é clara nas figs.3.13(a) e (c). A transição a $T = 0$ entre a fase gasosa e a fase líquida $\rho = p$ persiste a temperaturas finitas somente até θ''_c , inferior a todas as outras temperaturas relevantes. Como mostrado nas figs.3.14(a) e (b), aumentando-se a temperatura atinge-se θ_t , a temperatura do ponto triplo, logo acima da qual o sistema volta a apresentar três transições. Para temperaturas ainda maiores as transições são progressivamente suprimidas, como esperado.

Ainda para $p = 0.07$, para intensidades um pouco menores de α o sistema encontra-se na região do diagrama $\theta \times \alpha$ (fig.3.12) em que a curva θ_c apresenta comportamento reentrante. A consequência de tal comportamento para as isotermais e diagramas de fase é a supressão do ponto triplo, substituído por uma quarta temperatura crítica θ_c^* , como mostrado nas figs.3.14(c) e (d). Assim, entre as temperaturas θ_c^* e θ_c observa-se no plano $P \times \rho$ uma “bolha” de coexistência de fases.

Para maiores valores de p , as curvas das temperaturas críticas como função de α voltam a ser contínuas, como mostrado na fig.3.15 para $p = 0.2$. Note-se que a curva de θ_c já começa a indicar o comportamento apresentado pelo modelo uniforme para $\alpha > 0$ (fig.3.1). Isotermais e diagramas de fase para o caso $p = 0.2$ e $\alpha = -1$ são mostrados nas figs.3.16(a)-(c). A transição sólido-líquido tem comportamento semelhante ao observado

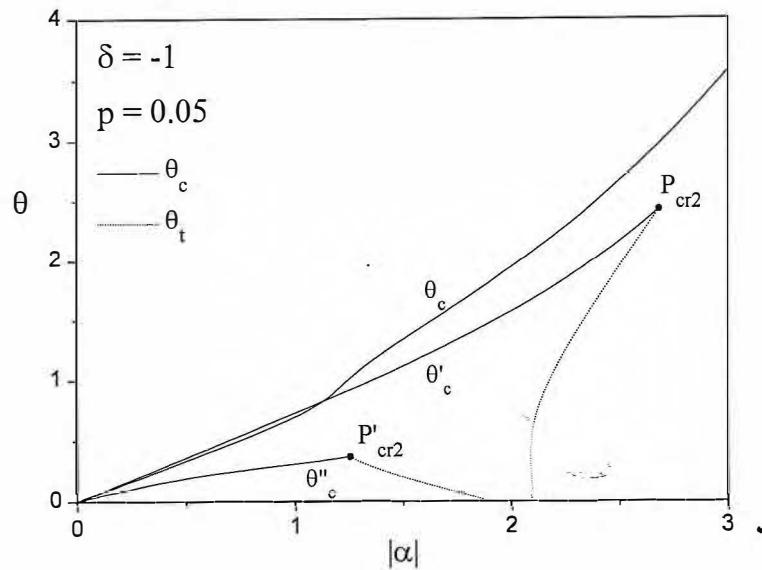


Figura 3.11. Diagrama $\theta \times \alpha$ para $\delta = -1$ ($\delta \equiv J_A/J_B$) e $p = 0.05$, mostrando as temperaturas críticas (linhas contínuas), temperaturas dos pontos triplos (linhas pontilhadas) e os pontos P_{cr2} .

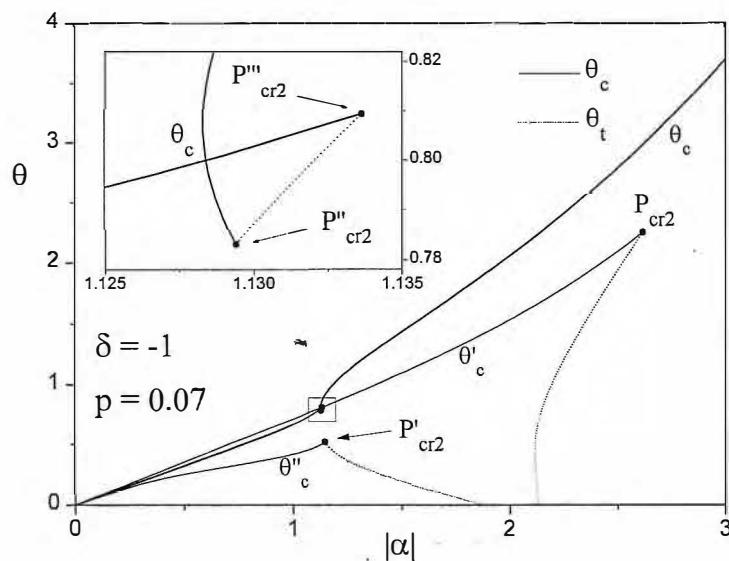


Figura 3.12. O mesmo que na fig.3.11 para $p = 0.07$. Observa-se na ampliação a ruptura e o comportamento reentrante da curva θ_c , bem como a existência dos novos pontos P''_{cr2} e P'''_{cr2} , unidos por uma nova linha de pontos triplos. A curva correspondente a θ'_c é omitida da ampliação para maior clareza.

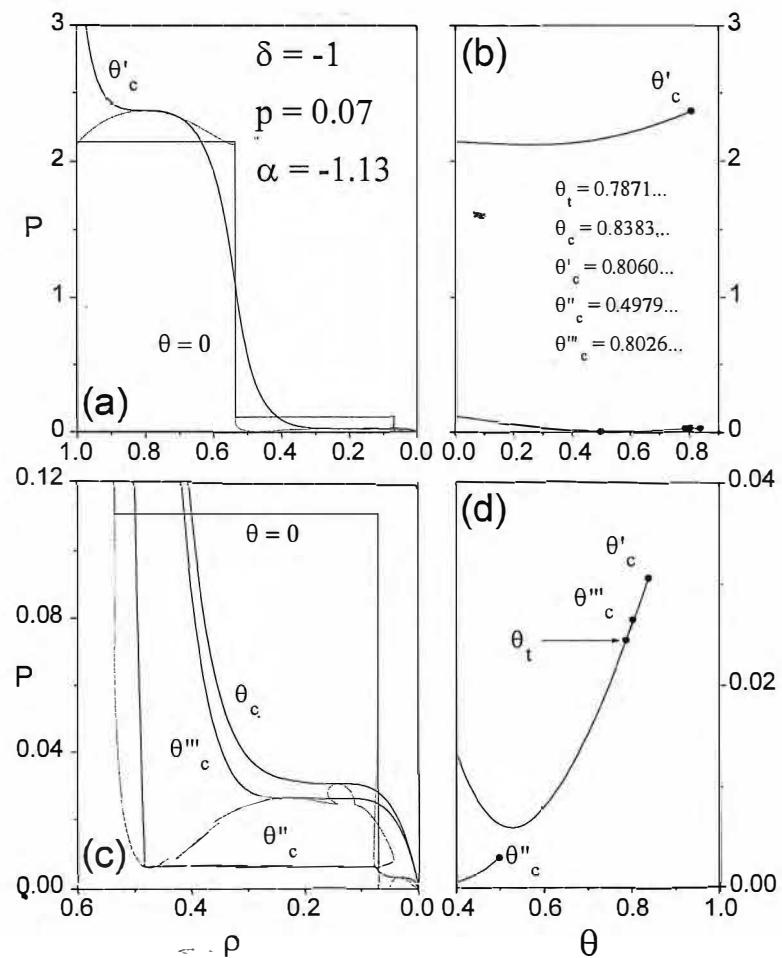


Figura 3.13. (a,c) Isotermas $P \times \rho$ para $\delta = -1$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), $p = 0.07$ e $\alpha = -1.3$ ($\alpha \equiv I/J_B$); (b,d) Diagramas de fase $P \times \theta$ ($\theta \equiv k_B T/|J|$) correspondentes, mostrando as várias transições, temperaturas críticas e temperaturas do ponto triplo.

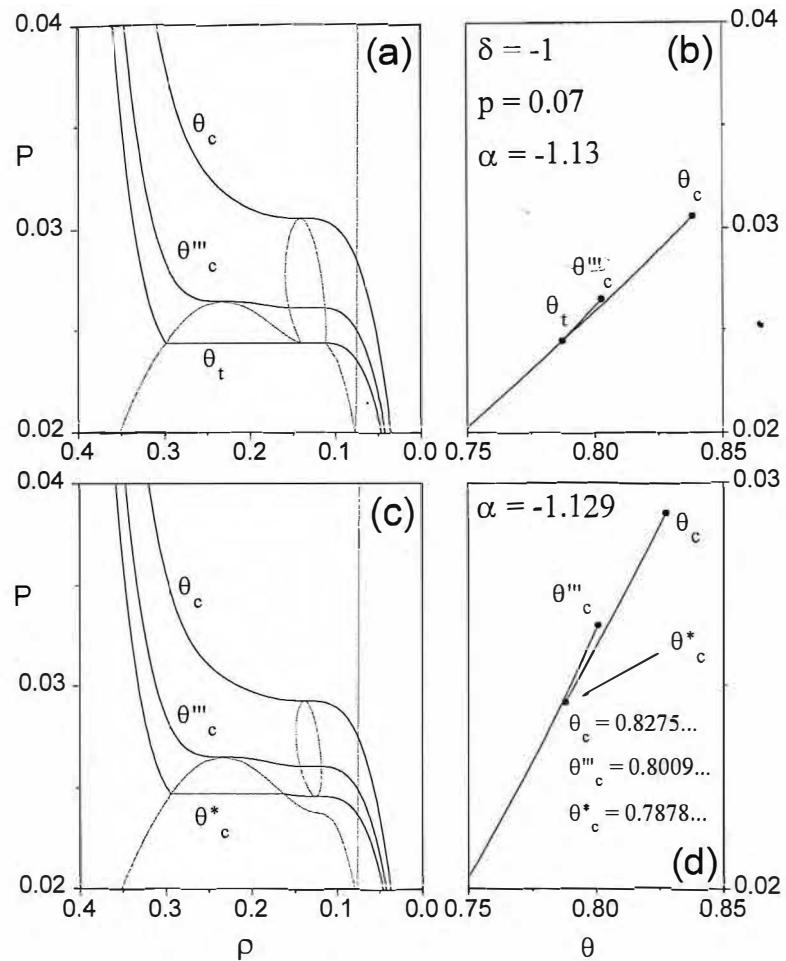


Figura 3.14. (a,c) Ampliação de parte do plano $P \times \rho$ para $\delta = -1$, $p = 0.07$ e $\alpha = -1.3$ (fig.3.13) e $\alpha = -1.29$, respectivamente, mostrando isotermas e curvas de coexistência de fases; (b,d) Ampliação de parte dos planos $P \times \theta$ correspondentes, mostrando a supressão do ponto triplo de (b) para (d), substituído por um ponto crítico (temperatura θ_c^*).

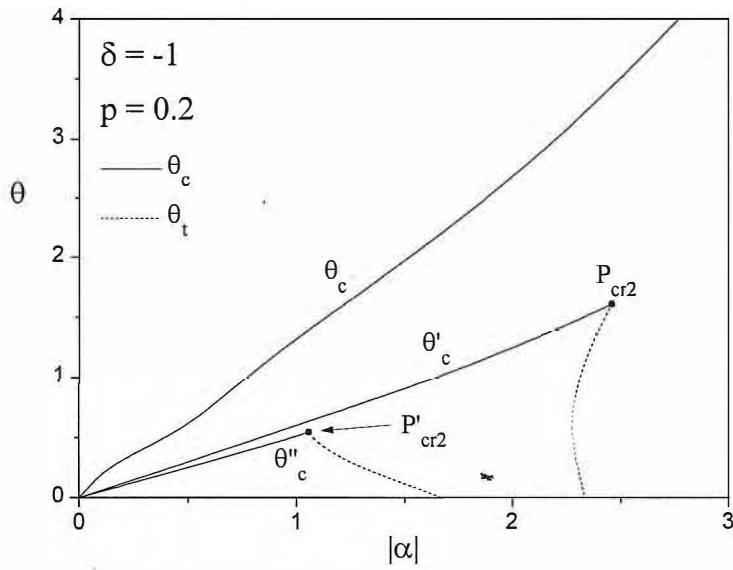


Figura 3.15. Diagrama $\theta \times \alpha$ para $\delta = -1$ ($\delta \equiv J_A/J_B$) e $p = 0.2$, mostrando as temperaturas críticas (linhas contínuas), temperaturas dos pontos triplos (linhas pontilhadas) e os pontos P_{cr2} .

anteriormente. Entretanto, a transição líquido-líquido apresenta $\partial P/\partial T$ negativo até a temperatura crítica. A transição líquido-gás, como visto na fig.3.16(b), é agora a que apresenta maior temperatura crítica, sua curva de coexistência avançando, para baixas temperaturas, em direção a densidades bem superiores àquela correspondente em $T = 0$ ($\rho = p = 0.2$). A projeção das curvas de coexistência sobre o plano $\rho \times \theta$ é vista na fig.3.16(c), e mostra que o aumento da diferença entre as densidades das fases líquida e gasosa e no equilíbrio, ao contrário do que aparenta a projeção sobre o plano $P \times \rho$, não provoca a intersecção das superfícies de coexistência das duas fases. Em $\alpha'_{cr2} \sim -1.0563$ a linha crítica da transição líquido-líquido, fig.3.16(b), toca a linha crítica da transição líquido-gás exatamente em θ''_c , dando origem, para $\alpha'_{cr2} > \alpha > \alpha_3 \simeq -1.6667$ a um ponto tripla. Para $\alpha < \alpha_3$ o sistema apresenta no máximo duas transições, e seu comportamento é qualitativamente o mesmo verificado para $J_A = 0$.

A figura 3.17 exibe o diagrama $\alpha \times p$ para $J_A = -J_B > 0$. As curvas contínuas representam a coordenada α dos pontos P_{cr2} . A curva inferior apresenta um comportamento reentrante, melhor observado na ampliação, correspondente à existência dos pontos P''_{cr2} e P'''_{cr2} mostrados na fig.3.12. As curvas tracejadas representam α_2 e α_3 , os valores de α em que, a um dado p , as temperaturas dos pontos triplos anulam-se.

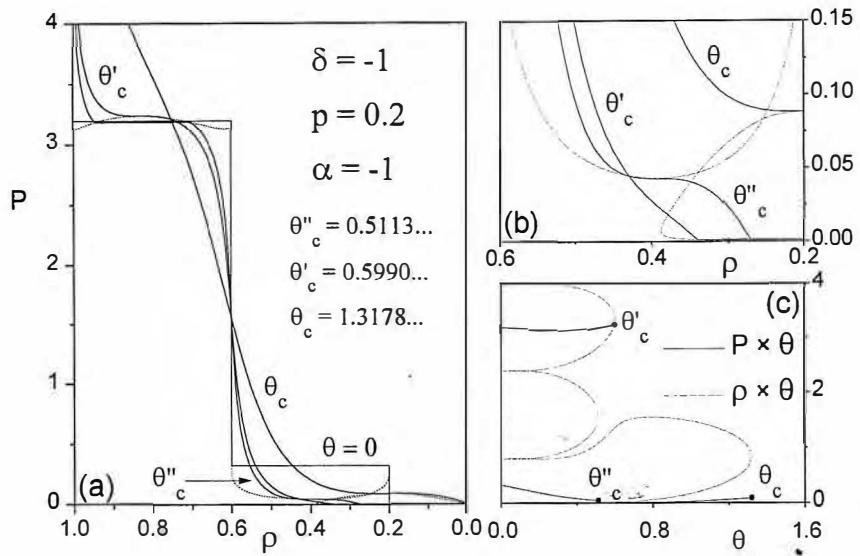


Figura 3.16. (a,b) Isotermas $P \times \rho$ para $\delta = -1$, $p = 0.2$ e $\alpha = -1$; (c) Diagramas de fase $P \times \theta$ (curvas contínuas) e projeção $\rho \times \theta$ ($0 \leq \rho \leq 1$, escala vertical crescente, curvas pontilhadas), verificando-se a não-intersecção das superfícies de coexistência de fases.

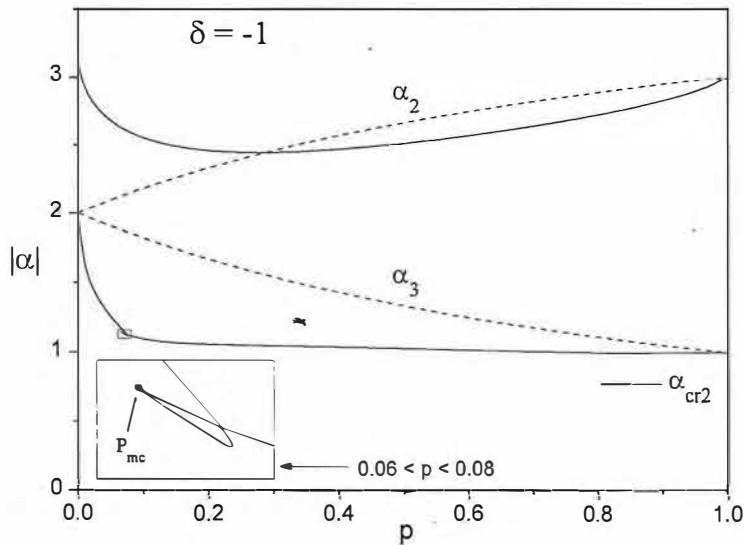


Figura 3.17. Diagrama $\alpha \times p$ para $\delta = -1$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), mostrando as coordenadas α_{cr2} dos pontos P_{cr2} . O comportamento reentrante da curva inferior de α_{cr2} é evidente na ampliação do canto inferior esquerdo. Também mostradas são as curvas de α_2 e α_3 , em que as temperaturas dos pontos triplos anulam-se.

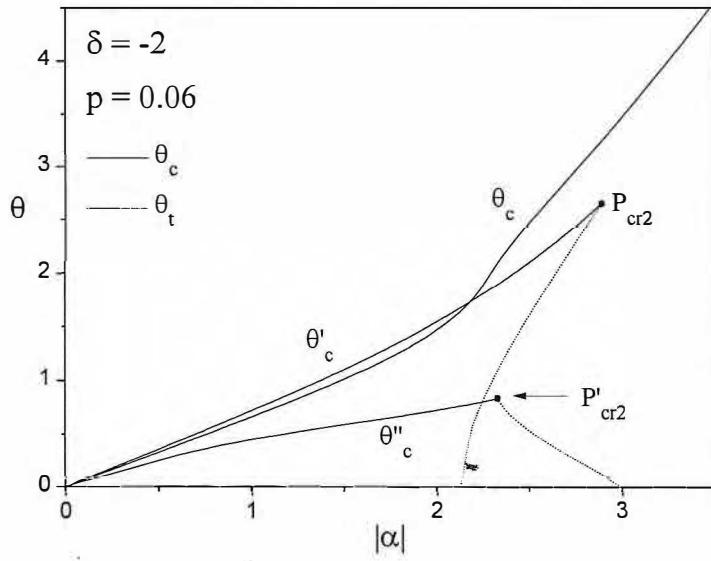


Figura 3.18. Diagrama $\theta \times \alpha$ para $\delta = -2$ ($\delta \equiv J_A/J_B$) e $p = 0.06$, mostrando as temperaturas críticas (linhas contínuas), temperaturas dos pontos triplos (linhas pontilhadas) e os pontos P_{cr2} .

3.6.3 Caso $J_A = -2J_B > 0$

O caso $J_A = -2J_B > 0$ possui também no máximo três transições em $T = 0$. Apresenta, entretanto, duas regiões distintas quanto à ocorrência de duas transições. Para $p > 1/3 - p^*$ ocorrem as transições $\rho = 0$ a $\rho = \frac{1}{2}(1+p)$ e $\rho = \frac{1}{2}(1+p)$ a $\rho = 1$, como no caso $J_A = -J_B > 0$. Já para $p < p^*$ as transiões ocorrem de $\rho = 0$ a $\rho = p$ e de $\rho = p$ a $\rho = 1$. Na primeira região o sistema comporta-se de modo análogo ao caso $J_A = -J_B$, mostrado anteriormente. Na segunda região, entretanto, novos comportamentos são observados.

A figura 3.18 mostra o diagrama $\theta \times \alpha$ para $p = 0.06$, enquanto as isotermas e o diagrama de fase para $\alpha = -2.3 > \alpha_{cr2} \simeq -2.3237$ são mostrados na fig.3.19. A pressão da transição sólido-líquido apresenta $\partial P / \partial T$ negativo, como se vê na fig.3.19(b), e novamente a transição líquido gás ($\rho = p$ a $\rho = 0$ em $T = 0$) apresenta a menor temperatura crítica, θ''_c . Também nesse caso o sistema apresenta um ponto triplo, com temperatura $\theta_t > \theta''_c$.

Para $p_{cr3} \simeq 0.0665 < p < p^*$ o sistema pode apresentar um ponto quádruplo, em que coexistem as fases sólida, gasosa e as duas fases líquidas. O diagrama $\theta \times \alpha$ da fig.3.20 para $p = 0.1$ exemplifica a situação. No diagrama, o ponto quádruplo P_q indica o colapso de quatro linhas de pontos triplos. Para $p = 0.08$ as isotermas e diagramas de fase são mostrados nas figuras 3.21 a 3.23, respectivamente para $\alpha = -2.3 > \alpha_q \simeq -2.3277$,

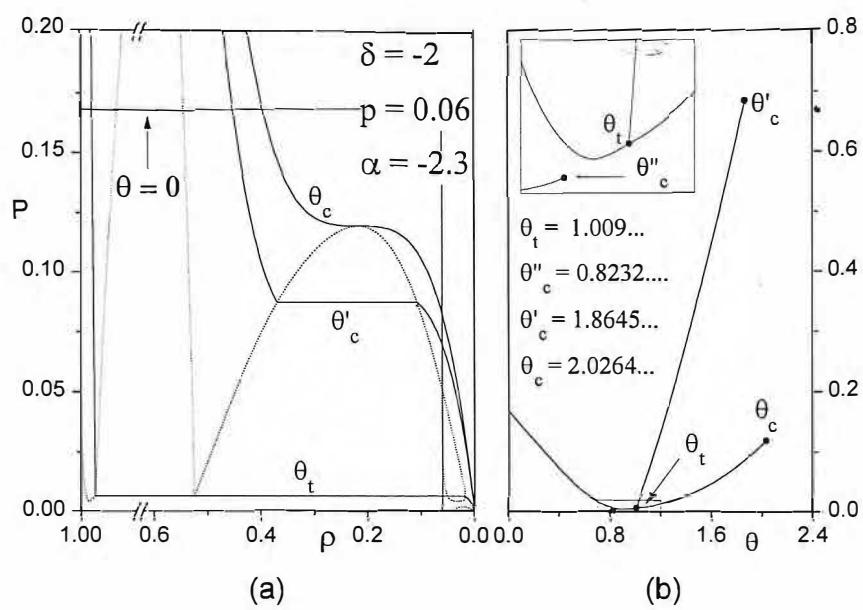


Figura 3.19. (a) Isotermas $P \times \rho$ para $\delta = -2$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), $p = 0.06$ e $\alpha = -2.3$ ($\alpha \equiv I/J_B$); (b) Diagrama de fase $P \times \theta$ ($\theta \equiv k_B T/|J|$) mostrando as várias transições, temperaturas críticas e o ponto triplo (ampliação).

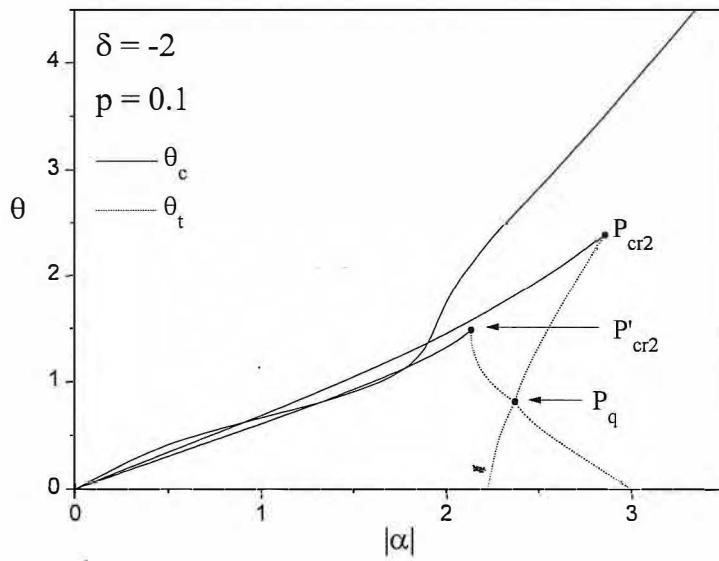


Figura 3.20. O mesmo que na fig.3.18 para $p = 0.1$. O ponto quádruplo P_q tem origem no encontro de quatro linhas de pontos triples.

$\alpha = \alpha_q$ e $\alpha = -2.35 < \alpha_q$. No caso $\alpha = -2.3$ (fig.3.21) e a uma temperatura fixa, inferior a θ'_t , o aumento da pressão leva da fase gasosa à fase sólida passando apenas por uma fase líquida (fase ℓ_1). Para $\theta'_t < \theta < \theta_t$, tal processo é realizado através das duas fases líquidas (fases ℓ_1 e ℓ_2). A temperaturas $\theta > \theta_t$ passa-se apenas por ℓ_2 . No caso $\alpha = -2.35$ o processo de sublimação é permitido para $\theta'_t < \theta < \theta_t$. O caso $\alpha = \alpha_q$ marca então a fronteira entre os dois casos anteriores. As projeções das curvas de coexistência sobre o plano $\rho \times \theta$ para os três casos são mostradas na fig.3.24.

O comportamento da coordenada α_q do ponto quádruplo é mostrado no diagrama $\alpha \times p$ da fig.3.25, juntamente com as curvas de α_{cr2} , α_3 e α_2 . Note-se, além dos dois regimes distintos de duas transições delimitados pela reta $p = p^*$, a presença do comportamento reentrante na curva inferior de α_{cr2} para pequenos valores de p . A curva de α_q estende-se de p_{cr3} , onde encontra uma curva α_{cr2} , até p^* , onde a temperatura θ_q do ponto quádruplo anula-se.

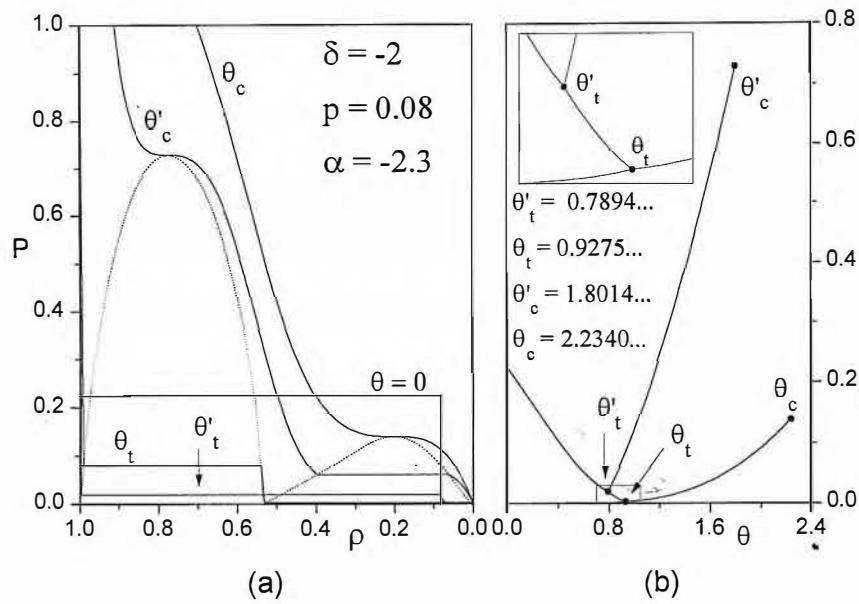


Figura 3.21. (a) Isotermas $P \times \rho$ para $\delta = -2$, $p = 0.08$ e $\alpha = -2.3$; (b) Diagrama de fase $P \times \theta$ mostrando as várias transições, temperaturas críticas e o dois pontos triplos (ampliação).

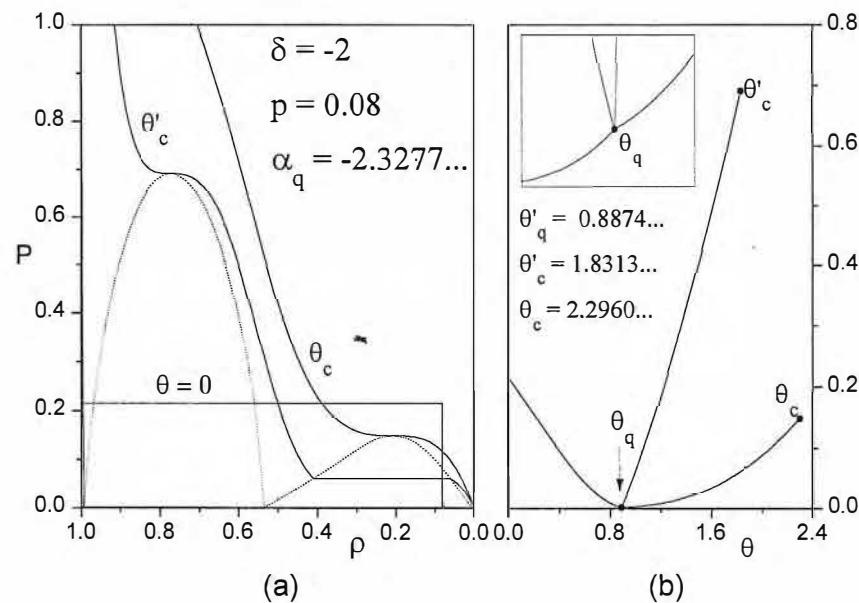


Figura 3.22. (a) Isotermas $P \times \rho$ para $\delta = -2$, $p = 0.08$ e $\alpha_q \simeq -2.3277$; (b) Diagrama de fase $P \times \theta$ mostrando as várias transições, temperaturas críticas e o ponto quadruplo (ampliação).

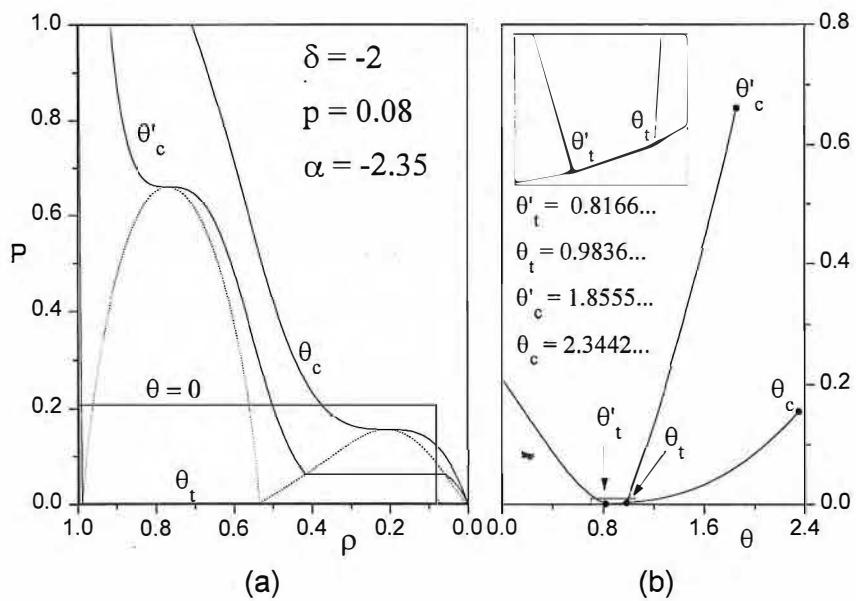


Figura 3.23. O mesmo que na fig.3.21 para $\alpha = -2.35$.

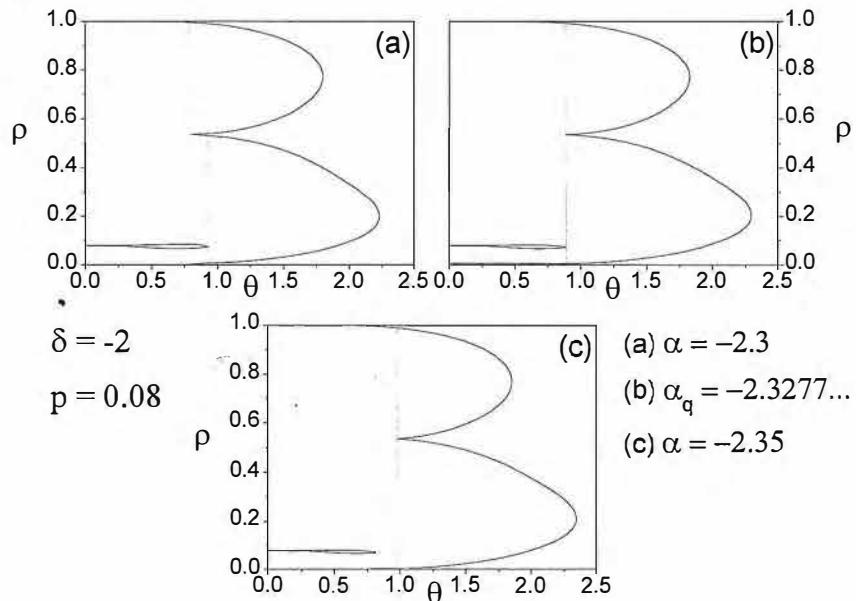


Figura 3.24. Projeções das curvas de coexistência de fases (curvas contínuas) sobre o plano $\rho \times \theta$ para $\alpha = -2.3$ (a), $\alpha_q \simeq -2.3277$ (b) e $\alpha = -2.35$ (c). As retas pontilhadas correspondem às temperaturas dos pontos triplos (a,c) e do ponto quádruplo (b).

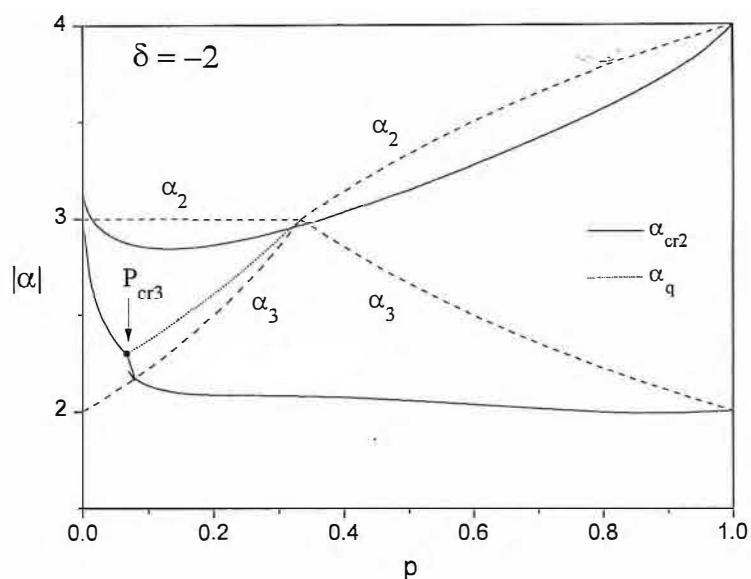


Figura 3.25. Diagrama $\alpha \times p$ para $\delta = -2$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), mostrando as coordenadas α_{cr2} dos pontos P_{cr2} (linhas contínuas) e a coordenada α_q do ponto quádruplo (linha pontilhada). A reta $p^* = 1/3$ separa os regimes de duas transições. Também mostradas são as curvas de α_2 e α_3 , em que as temperaturas dos pontos triplos anulam-se.

3.6.4 Caso $J_A < 0$

Inicia-se agora a análise dos casos em que ambas as interações de curto alcance são repulsivas. Como mostrado no apêndice C, em $T = 0$ o sistema pode apresentar-se em quatro fases, $\rho = 0$ (gás), $\rho = \frac{1}{2}$, $\rho = \frac{1}{2}(1 + p)$ (líquidos) e $\rho = 1$ (sólido), dependendo da pressão aplicada.

Considera-se inicialmente o caso $J_A = \frac{3}{10}J_B < 0$. Como uma das interações é muito mais intensa que a outra, espera-se que o comportamento do sistema não se desvie substancialmente do observado para o caso diluído ($J_A = 0$). Essa expectativa é confirmada, como se vê nos diagramas $\theta \times \alpha$ das figuras 3.26(a) a (c) e no diagrama $\alpha \times p$ da fig.3.26(d). Com exceção da presença de três transições para pequenas intensidades de α , o comportamento é semelhante àquele exibido na fig.3.6. As isotermas e diagramas de fase são mostrados nas figs.3.27 e 3.28 para $p = 0.5$, $\alpha = -0.8$ e $p = 0.75$, $\alpha = -0.8$, respectivamente. Como se vê, com o aumento do valor de p , a menor temperatura crítica passa da transição líquido-líquido para a transição sólido-líquido. Nos casos em que há somente duas transições em $T = 0$, como aquele mostrado na fig.3.28, as fases envolvidas são $\rho = 0$, $\rho = \frac{1}{2}(1 + p)$ e $\rho = 1$, como no caso diluído. A densidades menores que $\rho = \frac{1}{2}(1 + p)$, as curvas assemelham-se àquelas do caso diluído. Para baixas intensidades da interação de longo alcance, a grande diferença de energia entre as interações de curto alcance leva à grande elevação de pressão necessária para induzir a solidificação do sistema, para a qual é necessária a ocupação de sítios associados a interações J_B . A baixas pressões a ocupação de tais sítios torna-se virtualmente proibida, originando o comportamento mostrado nas figuras. À medida que se aumenta a intensidade de α o sistema passa a comportar-se cada vez mais como no caso diluído, o que pode ser observado nos diagramas $\theta \times \alpha$ das figuras 3.26(a) a (c).

Para o caso $J_A = \frac{3}{5}J_B < 0$, como mostrado no apêndice C, verificam-se dois regimes de duas transições em $T = 0$. Para $p > p^\dagger = 1/2$ as fases envolvidas são $\rho = 0$, $\rho = \frac{1}{2}(1 + p)$ e $\rho = 1$, como no caso diluído. Já para $p < p^\dagger$ as fases são $\rho = 0$, $\rho = \frac{1}{2}$ e $\rho = 1$. A temperaturas finitas o comportamento do sistema para $p = p^\dagger$ contém ingredientes dos dois regimes. O diagrama $\theta \times \alpha$ para esse caso é mostrado na fig.3.29. Observa-se que as duas linhas de temperaturas de pontos triplos atingem o eixo α no mesmo ponto, indicando a ausência de regime de duas transições em $T = 0$.

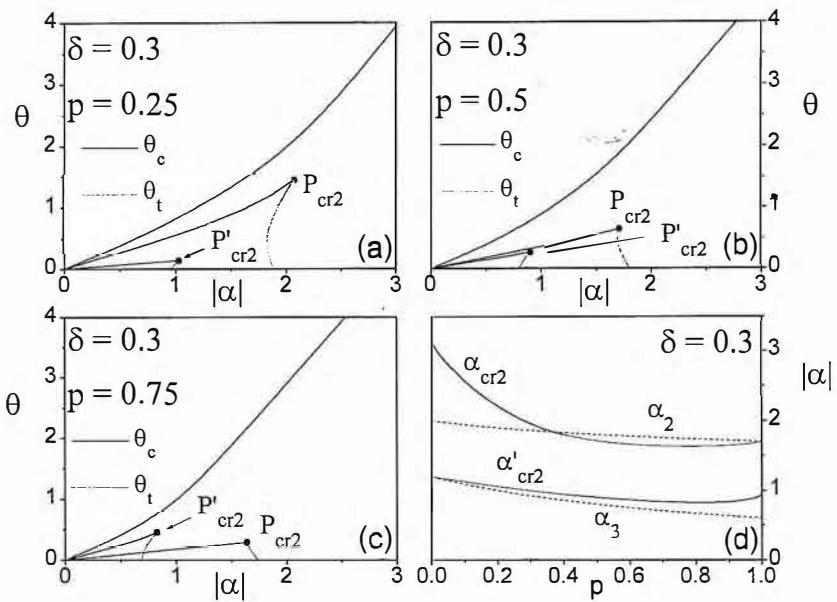


Figura 3.26. Em (a-c) mostram-se os diagramas $\theta \times \alpha$, onde $\theta \equiv k_B T / |J_B|$ é a temperatura renormalizada e $\alpha \equiv I / J_B$, para o caso $\delta = 0.3$ ($\delta \equiv J_A / J_B$). As linhas contínuas representam temperaturas críticas θ_c das transições, enquanto as linhas pontilhadas indicam temperaturas θ_t de ponto triplo. As coordenadas α_{cr2} e α'_{cr2} dos pontos P_{cr2} e P'_{cr2} são mostradas em (d) como função da probabilidade p , juntamente com os valores de α_2 e α_3 em que a temperatura dos pontos triplos é nula. Note-se que, enquanto $|\alpha_{cr2}|$ tende a $|\alpha_{tr}| \simeq 3.1532$ para $p \rightarrow 0$, $|\alpha'_{cr2}|$ tende a $\delta |\alpha_{tr}| \simeq 0.9459$ para $p \rightarrow 1$, como esperado.

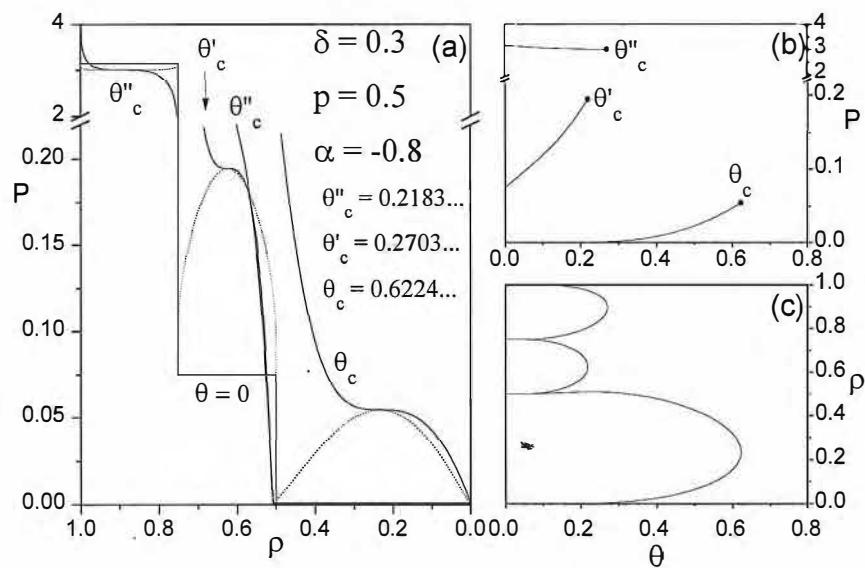


Figura 3.27. (a) Isotermas $P \times \rho$ e curvas de coexistência de fases para $\delta = 0.3$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), $p = 0.5$ e $\alpha = -0.8$ ($\alpha \equiv I/J_B$); (b) Diagrama de fase $P \times \theta$ ($\theta \equiv k_B T / |J|$) mostrando as várias transições e temperaturas críticas; (c) Projeções das curvas de coexistência mostradas em (a) sobre o plano $\rho \times \theta$.

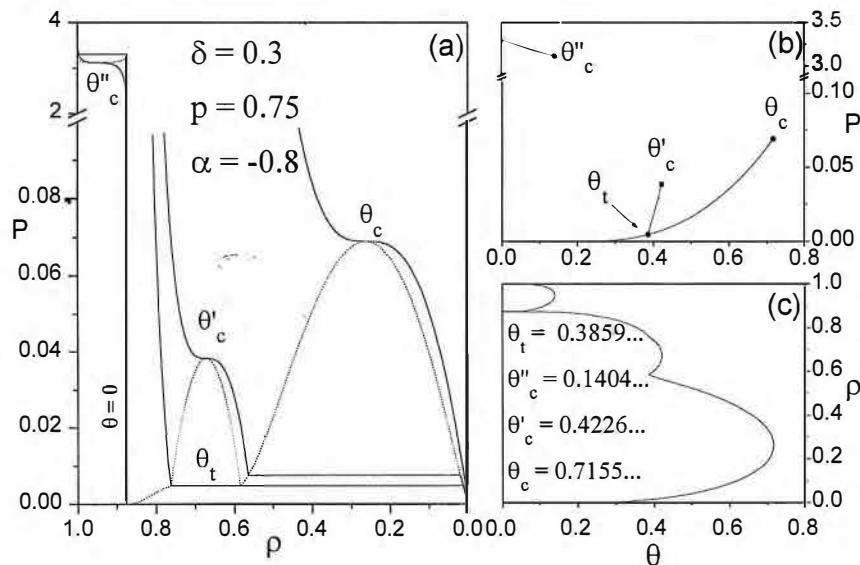


Figura 3.28. O mesmo que na figura 3.27 para $p = 0.75$. Note-se em (b) a presença do ponto triplo.

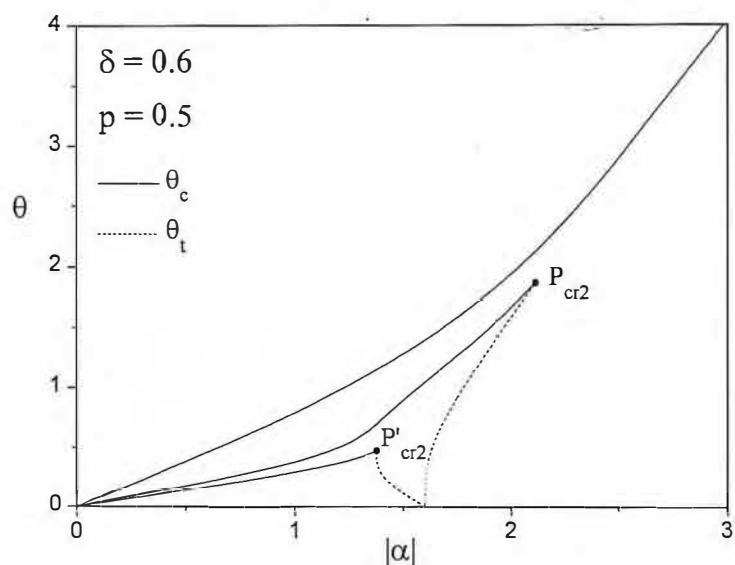


Figura 3.29. Diagrama $\theta \times \alpha$ para $\delta = 0.6$ ($\delta \equiv J_A/J_B$) e $p = p^\dagger = 0.5$, mostrando as temperaturas críticas (linhas contínuas), temperaturas dos pontos triplos (linhas pontilhadas) e os pontos P_{cr2} .

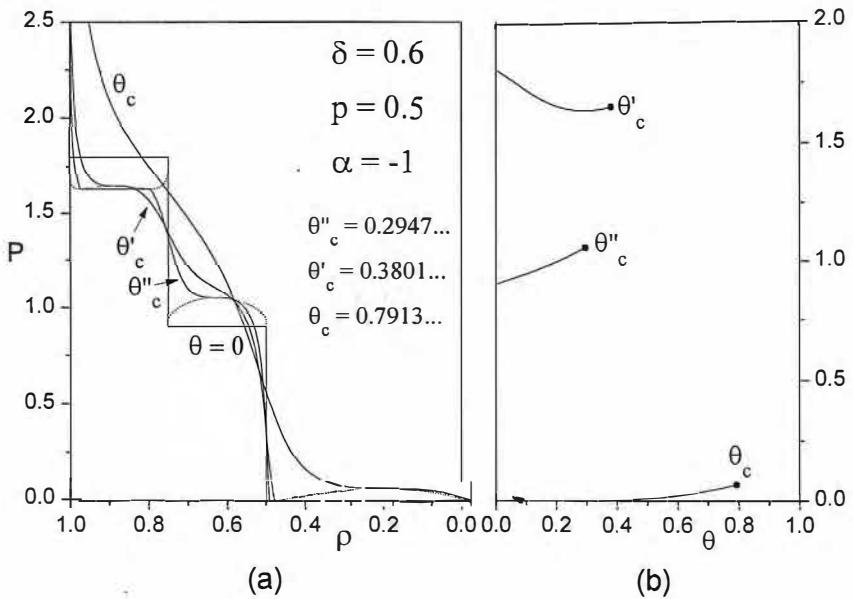


Figura 3.30. (a) Isotermas $P \times \rho$ e curvas de coexistência de fases para $\delta = 0.6$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), $p = 0.5$ e $\alpha = -1$ ($\alpha \equiv I/J_B$); (b) Diagrama de fase $P \times \theta$ ($\theta \equiv k_B T/|J|$) mostrando as várias transições e temperaturas críticas.

As figuras 3.30 a 3.34 mostram isotermas e diagramas de fase para $p = 1/2$ e valores de α entre $\alpha = -1$ e $\alpha = -1.75$. Observa-se nas figuras 3.30(b) e 3.31(b) que, com o aumento da intensidade de α , o ponto crítico da transição líquido-líquido aproxima-se da linha crítica da transição sólido-líquido, até atingi-la para $\alpha'_{cr2} \simeq -1.3768$ (fig.3.29), originando um ponto triplo, observado na fig.3.32. A partir daí, a temperatura do ponto triplo diminui, até anular-se em $\alpha_2 - \alpha_3 = -1.6$ (fig.3.33). A temperaturas suficientemente baixas, pode ocorrer o processo de sublimação para $\alpha_{cr2} \simeq -2.1116 < \alpha < -1.6$, como exemplificado na fig.3.34. Para valores de $|\alpha|$ superiores a $|\alpha_{cr2}|$ o sistema apresenta uma única transição.

As características qualitativas do diagrama $\theta \times \alpha$ para $p < p^\dagger$ são mostradas na fig.3.35 ($p = 0.4$). Para esses casos o regimes de uma e três transições são semelhantes àqueles vistos para $p = p^\dagger$. O regime de duas transições em $T = 0$, como já destacado, compreende as fases sólida ($\rho = 1$), líquida ($\rho = 1/2$) e gasosa ($\rho = 0$). A pressão da transição sólido-líquido é dada por $P = -4[pJ_A + (1 - p)J_B + I]$ (vide apêndice C), equivalente à média aritmética das pressões correspondentes nos casos puros ($p = 0$ e $p = 1$). Um exemplo das isotermas e diagramas de fase nessa região é visto na fig.3.36.

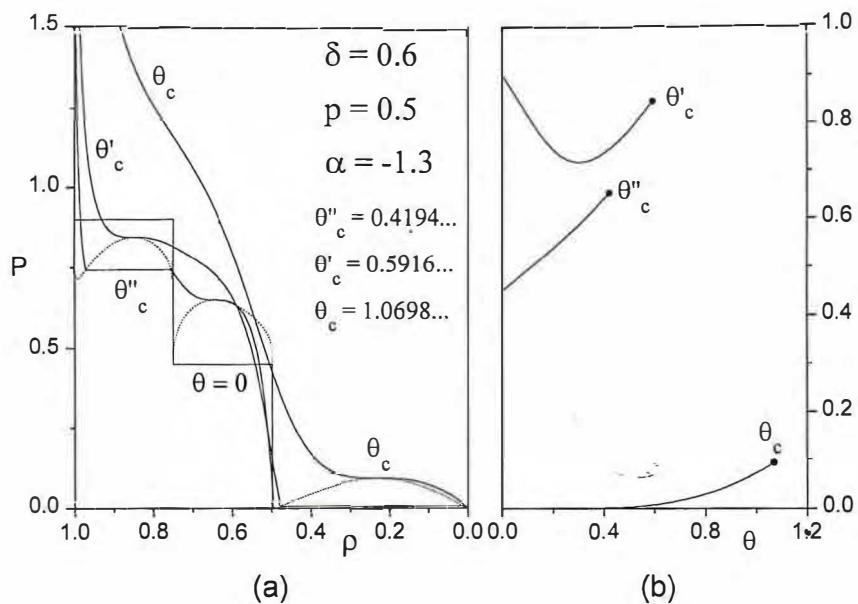


Figura 3.31. O mesmo que na fig.3.30 para $\alpha = -1.3$.

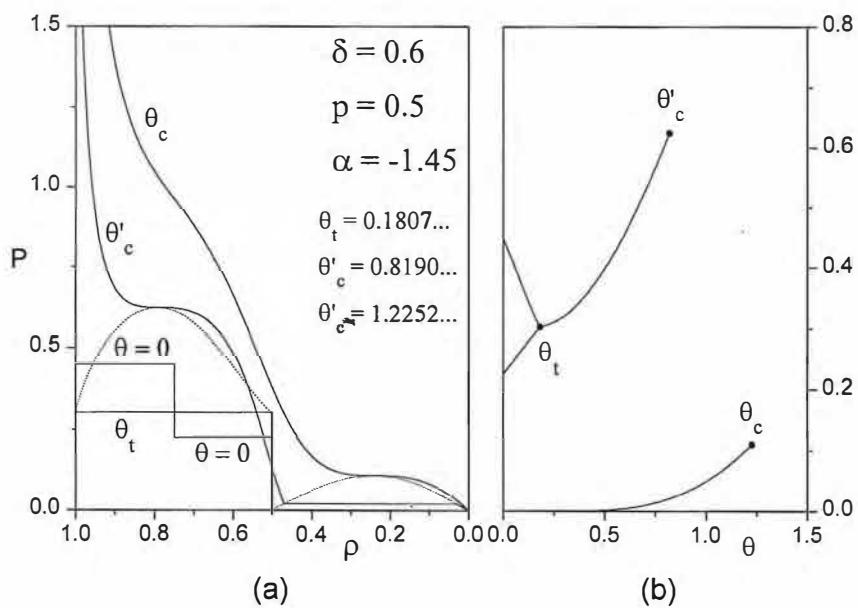


Figura 3.32. O mesmo que na fig.3.30 para $\alpha = -1.45$. O ponto triplo pode ser observado em (b).

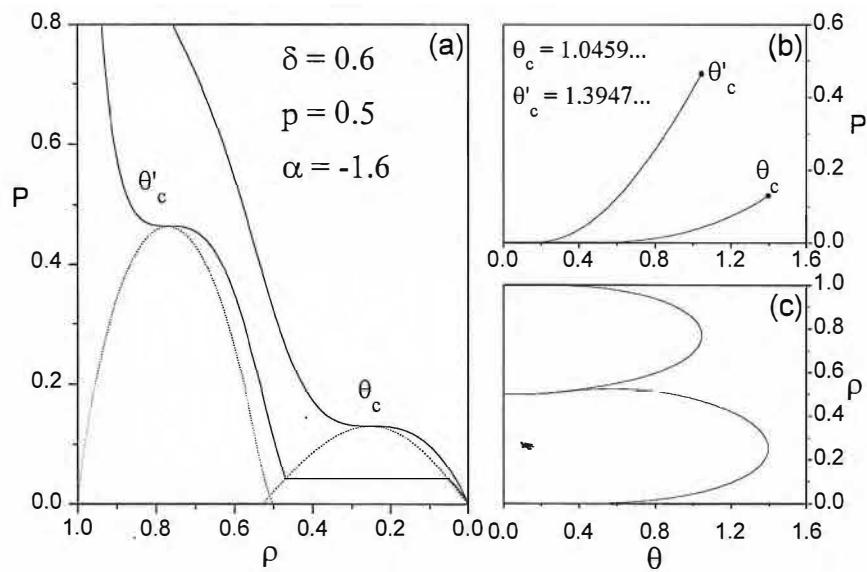


Figura 3.33. (a) Isotermas $P \times \rho$ e curvas de coexistência de fases para $\delta = 0.6$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), $p = 0.5$ e $\alpha = -1.6$ ($\alpha \equiv I/J_B$); (b) Diagrama de fase $P \times \theta$ ($\theta \equiv k_B T/|J|$) mostrando as várias transições e temperaturas críticas; (c) Projeções das curvas de coexistência mostradas em (a) sobre o plano $\rho \times \theta$.

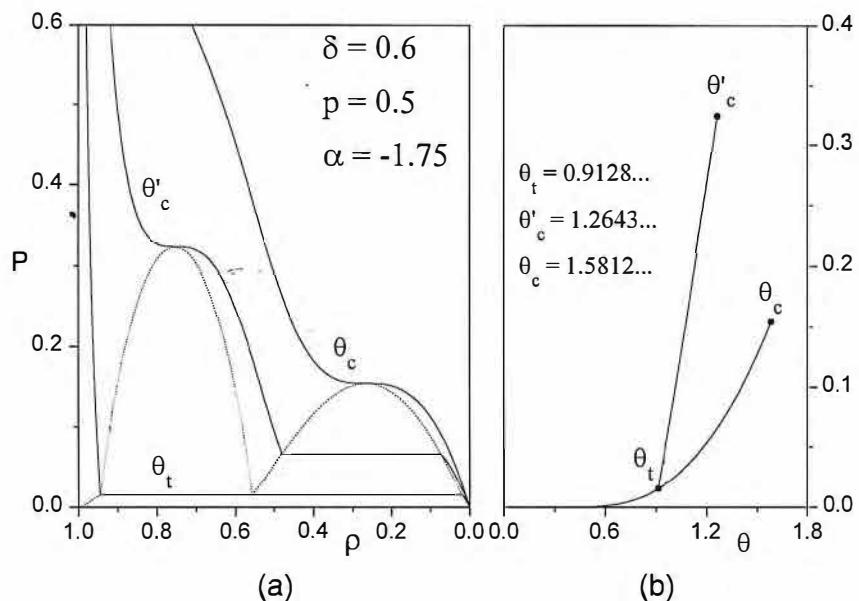


Figura 3.34. O mesmo que na fig.3.32.

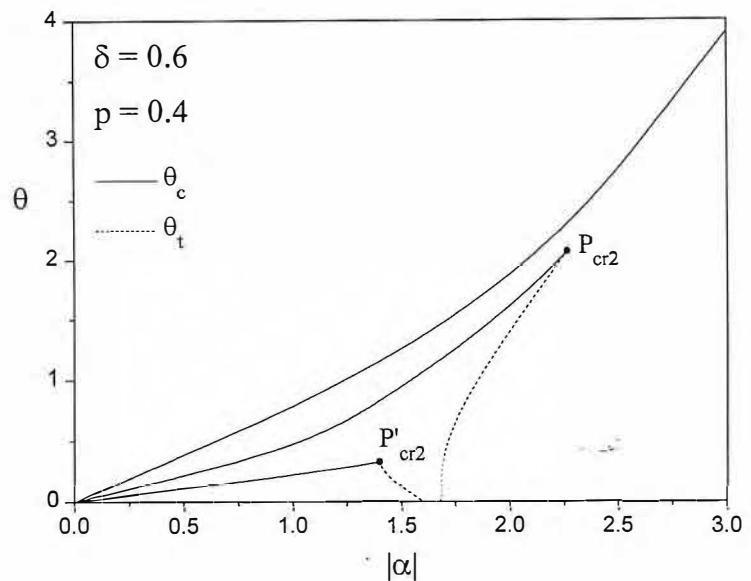


Figura 3.35. O mesmo que na fig.3.29 para $p = 0.4$.

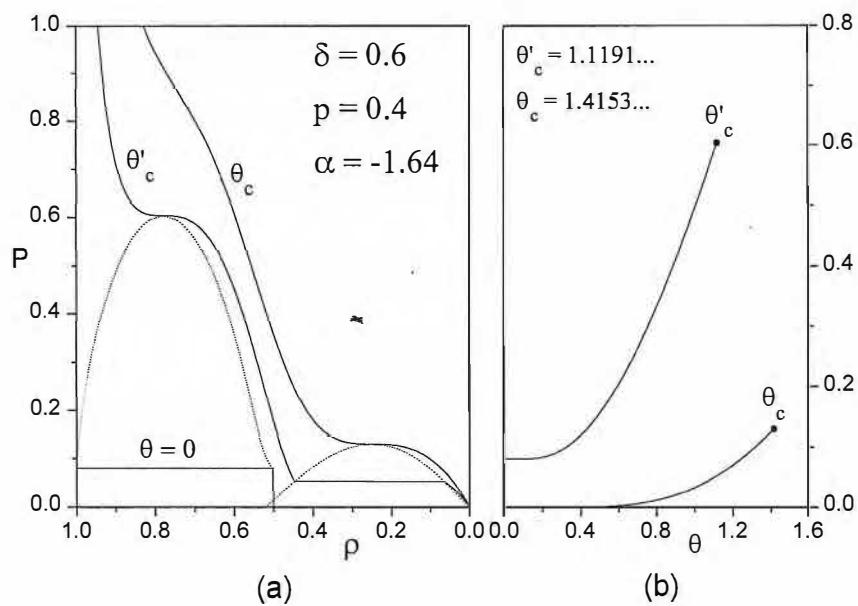


Figura 3.36. O mesmo que na fig.3.30 para $p = 0.4$ e $\alpha = -1.64$.

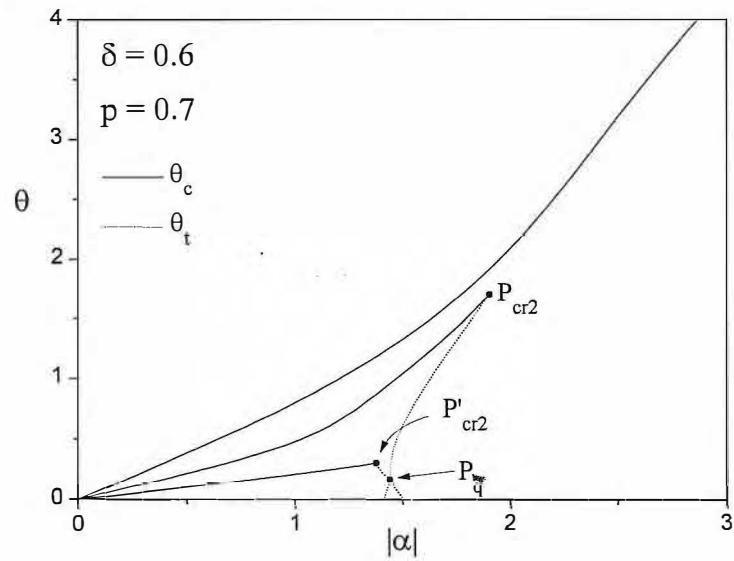


Figura 3.37. O mesmo que na fig.3.29 para $p = 0.7$. O ponto quádruplo P_q tem origem no encontro de quatro linhas de pontos triplos.

Para $p^\dagger < p < p_{cr3} \simeq 0.7568$ o sistema apresenta novamente um ponto quádruplo, à semelhança do que foi observado para $J_A = -2J_B > 0$, como mostra o diagrama $\theta \times \alpha$ da fig.3.37 ($p = 0.7$). Para $p > p_{cr3}$ voltam a existir dois pontos P_{cr2} , como se vê na fig.3.38 ($p = 0.8$). O diagrama $\alpha \times p$ para $J_A = \frac{3}{5}J_B$ é mostrado na fig.3.39.

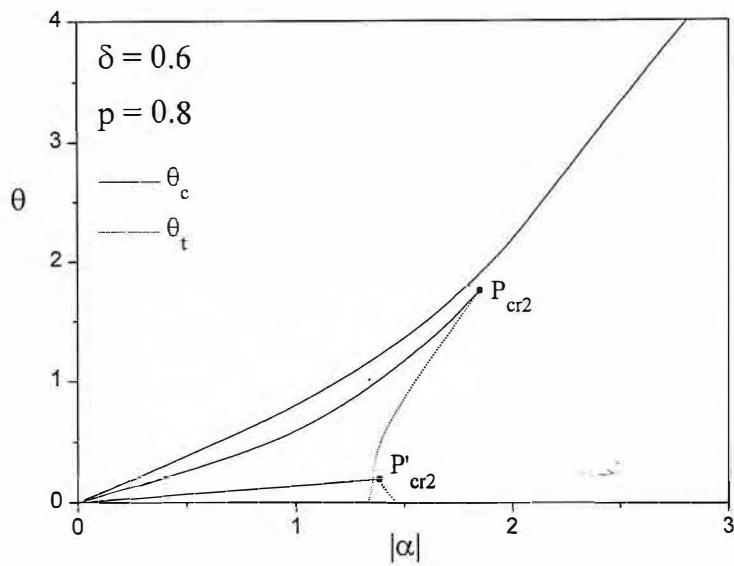


Figura 3.38. O mesmo que na fig.3.29 para $p = 0.8$.

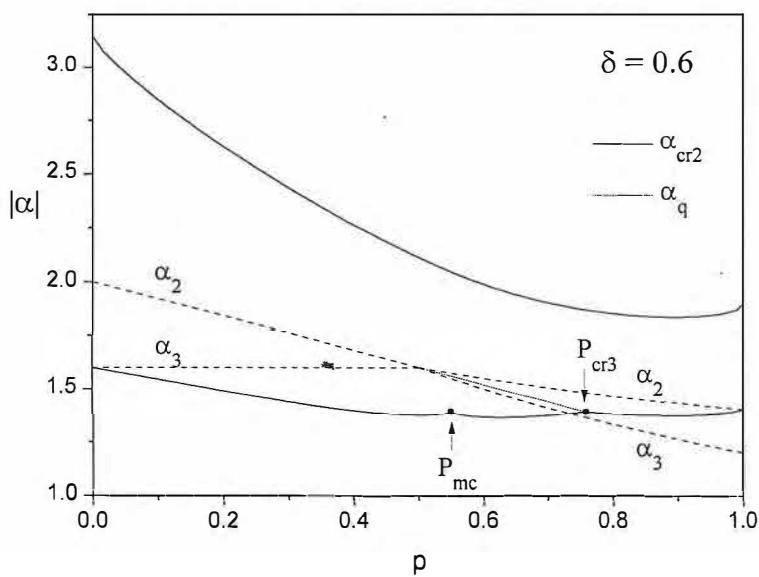


Figura 3.39. Diagrama $\alpha \times p$ para $\delta = 0.6$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), mostrando as coordenadas α_{cr2} dos pontos P_{cr2} (linhas contínuas) e a coordenada α_q do ponto quádruplo (linha pontilhada). A reta $p^t = 1/2$ separa os regimes de duas transições. Também mostradas são as curvas de α_2 e α_3 , em que as temperaturas dos pontos triplos anulam-se.

3.7 Conclusões

este capítulo discutiram-se algumas propriedades do modelo de gás na rede. Sua equivalência ao modelo de Ising foi introduzida na seção 3.2, onde a equação de estado do gás foi expressa em termos de grandezas correspondentes do sistema magnético. Em seguida (seção 3.3) discutiu-se o gás na rede unidimensional com interações de curto e longo alcance. Dentre as propriedades interessantes do sistema, destacam-se a ocorrência de até duas transições de fase a uma dada temperatura e a existência de um ponto triplo quando as interações de curto alcance são repulsivas e as interações de longo alcance, atrativas. As fases do sistema foram identificadas como sólido, líquido e gás. Em virtude da simetria do modelo, as temperaturas críticas das transições sólido-líquido e líquido-gás coincidem.

As seções 3.4 e 3.5 trataram do gás na rede na presença de potencial aleatório e com ligações aleatórias entre primeiros vizinhos, respectivamente. Em ambos os casos foram consideradas distribuições de probabilidades recozidas arbitrárias para as variáveis de desordem, e mostrou-se explicitamente a existência de um termo de entropia de mistura na energia livre de Helmholtz. Extrairindo tal termo, desprovido de significado físico, foram derivadas expressões gerais para a pressão dos sistemas.

A seção 3.6 mostrou-se a equivalência entre o gás na rede com interações uniformes de longo alcance e interações aleatórias de curto alcance, selecionadas a partir de uma distribuição recozida, e o modelo de Ising com interações de curto alcance e campo magnético aleatórios. As propriedades do gás foram então determinadas para a distribuição bimodal

$$\wp(\kappa_j) = p\delta(\kappa_j - J_A) + (1-p)\delta(\kappa_j - J_B),$$

considerando-se a interação J_B repulsiva ($J_B < 0$) e a interação de longo alcance J_A atrativa. Em particular, foram analisadas as situações $J_A = 0$, $J_A = -J_B > 0$, $J_A = -2J_B > 0$, $J_A = \frac{3}{10}J_B < 0$ e $J_A = \frac{3}{5}J_B < 0$. Os resultados mostraram que, em geral, o sistema pode apresentar até três transições de fase a uma dada temperatura. As quatro fases possíveis foram identificadas como sólido, gás e duas fases líquidas, caracterizadas a baixas temperaturas pela formação de domínios de ligações. Um importante efeito da desordem consistiu em destruir a simetria do problema entre sítios ocupados e desocupados, induzindo a diferenciação das temperaturas críticas das transições. Sob algumas condições,

os diagramas de fase apresentaram variação negativa da pressão de transição com a temperatura. Observou-se também a existência de até dois pontos triplos para certos conjuntos de parâmetros, e ocorrência de um ponto quádruplo nos casos $J_A = -2J_B > 0$ e $J_A = \frac{3}{5}J_B < 0$. Para $J_A > 0$ e pequenos valores de P observou-se a existência de comportamento reentrante para uma temperatura crítica, possibilitando a formação de “bolhas” de coexistência de fases. Verificou-se também a possibilidade de aumento da diferença entre as densidades das fases em equilíbrio com a temperatura, o que levou à aparente intersecção de curvas de coexistência no plano $P \times \rho$.

Capítulo 4

Modelo XY Quântico

4.1 Introdução e definição do modelo

Motivado pelo suposto fracasso do modelo de Ising em explicar o comportamento de materiais magnéticos, Heisenberg [1928] propôs um modelo do magnetismo representado pelo operador hamiltoniano

$$H = - \sum (J_{ij}^x S_i^x S_j^x + J_{ij}^y S_i^y S_j^y + J_{ij}^z S_i^z S_j^z),$$

em que os S 's são operadores de spin e as constantes de troca J_{ij} são relevantes apenas entre spins localizados em sítios vizinhos. A não-comutabilidade dos operadores de spin torna o modelo essencialmente quântico. A base física do modelo é a chamada interação de troca, que tem origem na repulsão eletrostática entre elétrons presentes em átomos vizinhos e cujos orbitais sobrepõem-se. Entre os casos particulares do modelo de Heisenberg encontram-se o próprio modelo de Ising, obtido por exemplo fazendo-se $J_{ij}^x = J_{ij}^y = 0$, e o modelo XY, correspondente ao limite oposto $J_{ij}^z = 0$.

O termo “modelo XY” foi introduzido no artigo clássico de Lieb *et al.* [1961], em que são analisadas várias propriedades do modelo unidimensional descrito pelo hamiltoniano

$$H = \tilde{J} \sum_{i=1}^N [(1 + \gamma) S_i^x S_{i+1}^x + (1 - \gamma) S_i^y S_{i+1}^y],$$

onde γ é um parâmetro de anisotropia. Para o caso isotrópico ($\gamma = 0$), em particular, os autores demonstraram a ausência de ordem de longo alcance mesmo a temperatura zero ($T = 0$). O modelo foi resolvido na presença de um campo transverso (ao plano xy) por Niemeijer [1967], que mostrou a existência de uma transição quântica induzida pelo campo em $T = 0$. Posteriormente, versões aleatórias do modelo isotrópico foram consideradas por Smith [1970], para constantes de troca satisfazendo distribuições de Poisson, e Nishimori

[1984], que analisou o caso de um campo transverso aleatório lorentziano. Em ambos os casos a transição quântica foi eliminada pela introdução de desordem.

Recentemente modelos magnéticos quânticos com desordem temperada têm atraído grande interesse. Além de motivações experimentais, representadas pela identificação de materiais que se portam como cadeias aleatórias de spins [Nguyen *et al.* 1996], busca-se uma melhor compreensão das transições quânticas em $T = 0$. Dentre os novos fenômenos associados a tais transições, destaca-se a existência de singularidades de Griffiths [1969], nas quais efeitos ligados a algumas regiões que apresentam correlações de curto alcance são amplificados pelas flutuações quânticas mesmo na ausência de ordem de longo alcance. Como exemplo, cita-se a divergência da susceptibilidade magnética para valores do campo transverso superiores ao campo crítico em cadeias quânticas de Ising [Fisher 1992, Young e Rieger 1996].

Neste capítulo investiga-se a existência de comportamentos semelhantes às singularidades de Griffiths no modelo XY isotrópico com constante de troca aleatória na presença de um campo transverso (seção 4.3). São utilizadas para as variáveis aleatórias distribuições bimodais temperadas. Cálculos numericamente exatos são realizados para cadeias finitas, as médias sobre as configurações aleatórias sendo determinadas por um método de amostragem [Derzhko e Krokhmalskii 1995]. São apresentados resultados para a magnetização induzida média, susceptibilidade estática na direção do campo, perfil de magnetização e calor específico. Como ponto de partida, a solução do problema de uma cadeia finita de N sítios com constante de troca variando sítio a sítio num campo transverso uniforme é apresentada na seção 4.2.

4.2 Cadeia XY isotrópica num campo transverso uniforme

A forma geral do hamiltoniano de uma cadeia XY isotrópica com constante de troca e momentos magnéticos variáveis sítio a sítio num campo transverso é

$$H = - \sum_{j=1}^N h_j S_j^z + \sum_{j=1}^N \mathcal{J}_j (S_j^x S_{j+1}^x + S_j^y S_{j+1}^y), \quad (4.1)$$

sendo a representação matricial dos operadores S_j^α definida por meio das matrizes de Pauli σ^α ($\alpha = x, y, z$) como um produto direto de N matrizes,

$$S_j^\alpha \equiv 1 \otimes 1 \otimes \cdots \otimes 1 \otimes \frac{\hbar}{2} \sigma^\alpha \otimes 1 \otimes \cdots \otimes 1, \quad (4.2)$$

onde 1 é a matriz identidade 2×2 e σ^α corresponde ao j -ésimo termo, com

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Percebe-se então que o hamiltoniano é representada por uma matriz de ordem 2^N . Por simplicidade, adota-se $\hbar \equiv 1$ de agora em diante. Os operadores S_i^α e S_j^β seguem as regras de comutação das matrizes de Pauli para $i = j$, ou seja

$$[S_j^\alpha, S_j^\beta] = S_j^\alpha S_j^\beta - S_j^\beta S_j^\alpha = i \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_j^\gamma, \quad (4.4)$$

onde $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ é o símbolo de Levi-Civita e as permutações são efetuadas sobre o conjunto $\{x, y, z\}$. Para $i \neq j$, entretanto, os operadores atuam em subespaços distintos, e assim comutam quaisquer que sejam α e β .

Definem-se agora os operadores de abaixamento e levantamento

$$a_j = \frac{1}{2} (S_j^x - i S_j^y) \quad \text{e} \quad a_j^\dagger = \frac{1}{2} (S_j^x + i S_j^y), \quad (4.5)$$

em termos dos quais os operadores de spin são dados por

$$S_j^x = \frac{1}{2} (a_j^\dagger + a_j), \quad S_j^y = \frac{1}{2i} (a_j^\dagger - a_j) \quad \text{e} \quad S_j^z = a_j^\dagger a_j - \frac{1}{2}, \quad (4.6)$$

o que permite escrever o hamiltoniano (4.1) como

$$H = - \sum_{j=1}^N h_j \left(a_j^\dagger a_j - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left[\mathcal{J}_j \left(a_j^\dagger a_{j+1} + a_{j+1}^\dagger a_j \right) \right]. \quad (4.7)$$

As regras de anticomutação dos operadores a_j^\dagger e a_j para o mesmo sítio lembram operadores de Fermi,

$$\{a_j, a_j^\dagger\} = a_j a_j^\dagger + a_j^\dagger a_j = 1, \quad a_i^2 = (a_i^\dagger)^2 = 0, \quad (4.8)$$

enquanto suas regras de comutação para sítios distintos lembram operadores de Bose,

$$[a_i, a_j^\dagger] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = [a_i, a_j] = 0, \quad (i \neq j). \quad (4.9)$$

O hamiltoniano (4.7) encontra-se expresso numa forma quadrática, mas não é possível diagonalizá-lo diretamente por uma transformação canônica, já que transformações dos

eixos principais dos operadores a_j^\dagger e a_j não preservam suas regras mistas de comutação [Lieb *et al.* 1961]. Utiliza-se então a fermionização de Jordan-Wigner [1928], definindo-se os operadores

$$c_j \equiv \exp \left[\pi i \sum_{k=1}^{j-1} a_k^\dagger a_k \right] a_j \quad \text{e} \quad c_j^\dagger \equiv a_j^\dagger \exp \left[-\pi i \sum_{k=1}^{j-1} a_k^\dagger a_k \right]. \quad (4.10)$$

Como

$$c_j^\dagger c_j = a_j^\dagger a_j, \quad (4.11)$$

a transformação inversa é dada simplesmente por

$$a_j \equiv \exp \left[-\pi i \sum_{k=1}^{j-1} c_k^\dagger c_k \right] c_j \quad \text{e} \quad a_j^\dagger \equiv c_j^\dagger \exp \left[\pi i \sum_{k=1}^{j-1} c_k^\dagger c_k \right]. \quad (4.12)$$

Note-se que os c_j 's e c_j^\dagger 's são operadores de Fermi,

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad \{c_i, c_j\} = \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0. \quad (4.13)$$

Em termos dos c_j 's e c_j^\dagger 's o hamiltoniano é escrita como

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{j=1}^N h_j \left(c_j^\dagger c_j - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left[\mathcal{J}_j \left(c_j^\dagger c_{j+1} + c_{j+1}^\dagger c_j \right) \right] + \\ & - \frac{1}{2} \left[\mathcal{J}_N \left(c_N^\dagger c_1 + c_1^\dagger c_N \right) \right] (\exp(i\pi\mathfrak{N}) + 1), \end{aligned} \quad (4.14)$$

onde

$$\mathfrak{N} \equiv \sum_{j=1}^N c_j^\dagger c_j = \sum_{j=1}^N \left(S_j^z + \frac{1}{2} \right). \quad (4.15)$$

Para o cálculo de grandezas estáticas o termo de fronteira em (4.14), proporcional a $(\exp(i\pi\mathfrak{N}) + 1)$, pode ser desprezado [Gonçalves 1977]. O hamiltoniano é então reescrito como

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N h_j + \sum_{i,j=1}^N c_i^\dagger A_{ij} c_j, \quad (4.16)$$

definindo-se a matriz A tal que

$$A_{ij} = -h_i \delta_{ij} + \frac{1}{2} \mathcal{J}_i \delta_{i+1,j} + \frac{1}{2} \mathcal{J}_{i-1} \delta_{i,j+1} \quad (4.17)$$

com $\delta_{N+1,1} = \delta_{1,N+1} = 1$ e $\mathcal{J}_0 = \mathcal{J}_N$ de forma a satisfazer as condições de contorno periódicas. Da equação (4.17) conclui-se que a matriz A é real e simétrica, e portanto seus autovalores e autovetores são reais.

Uma forma quadrática como aquela em (4.16) pode ser diagonalizada pela transformação canônica linear [Smith 1970]

$$\eta_j = \sum_{k=1}^N \phi_{jk} c_k \quad \eta_j^\dagger = \sum_{k=1}^N \phi_{jk} c_k^\dagger, \quad (4.18)$$

com o vetor Φ_j determinado pela solução do problema de autovalores

$$A\Phi_j = \Lambda_j \Phi_j, \quad (4.19)$$

onde os autovalores Λ_j podem ser interpretados como níveis de energia de um problema de férmiões não-interagentes cujo hamiltoniano é

$$H = \sum_{k=1}^N \Lambda_k \left(\eta_k^\dagger \eta_k - \frac{1}{2} \right), \quad (4.20)$$

a forma diagonalizada da eq.(4.16).

Note-se da eq.(4.17) que no caso em que os momentos magnéticos são uniformes ($h_j \equiv h$) a matriz A pode ser escrita como [Smith 1970]

$$A = B - hI, \quad (4.21)$$

onde 1 é a matriz identidade $N \times N$ e os elementos da matriz B são dados por

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \mathcal{J}_i \delta_{i+1,j} + \frac{1}{2} \mathcal{J}_{i-1} \delta_{i,j+1}. \quad (4.22)$$

É claro então que os autovalores de A são tais que

$$\Lambda_j(h) = \Lambda_j(0) - h, \quad (4.23)$$

e seus autovetores são independentes do valor do campo h , já que as matrizes A e B são diagonalizadas pela mesma transformação.

Para o caso de campo uniforme, considerado daqui por diante, a função de partição do sistema é dada por

$$Q_N = \text{Tr } e^{-\beta H} = \prod_{j=1}^N \sum_{n_j=0}^1 \exp \left[\beta \Lambda_j \left(n_j - \frac{1}{2} \right) \right],$$

de modo que a energia livre de Helmholtz por sítio pode ser escrita como

$$f = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N = -\frac{k_B T}{N} \sum_{j=1}^N \ln \left[2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta \Lambda_j \right) \right], \quad (4.24)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, e a partir daí podem ser calculadas as funções termodinâmicas. O calor específico a campo constante, por exemplo, é dado por

$$c_h = -T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_h = \frac{k_B}{N} \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2} \beta \Lambda_j \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{1}{2} \beta \Lambda_j \right), \quad (4.25)$$

enquanto a magnetização transversa por spin é

$$m^z \equiv \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N S_j^z \right\rangle = -\frac{\partial f}{\partial h} = -\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \tanh \left(\frac{1}{2} \beta \Lambda_j \right). \quad (4.26)$$

O valor médio da componente z do spin no j -ésimo sítio é obtida pela inversão das transformações, tomando-se a seguir o valor médio dos operadores de Fermi,

$$\begin{aligned} S_j^z &= \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N \phi_{kj} \phi_{kl} \left(\eta_k + \eta_k^\dagger \right) \left(\eta_l - \eta_l^\dagger \right) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \langle S_j^z \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \phi_{kj}^2 \tanh \left(\frac{1}{2} \beta \Lambda_k \right). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Tal resultado permite o cálculo do perfil de magnetização, definidas as constantes de troca. De modo semelhante, mostra-se que a função de correlação estática na direção do campo entre os spins localizados nos sítios i e j tem a forma

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle = \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle + \frac{1}{4} \sum_{k,l=1}^N \phi_{ki} \phi_{li} \phi_{kj} \phi_{lj} [1 - \tanh \left(\frac{1}{2} \beta \Lambda_k \right) \tanh \left(\frac{1}{2} \beta \Lambda_l \right)]. \quad (4.28)$$

No limite temperado de desordem, mais comumente encontrado na Natureza, as variáveis de desordem são congeladas, e as funções termodinâmicas devem ser calculadas pela média dos resultados correspondentes para todas as configurações possíveis (capítulo 1). Para o modelo XY isotrópico, de modo geral, os resultados derivados acima garantem que a solução exata pode ser determinada para qualquer distribuição temperada de interações, bastando para tanto que o problema de autovalores da eq.(4.19) seja resolvido para todas as configurações. No entanto, o custo computacional é astronômico¹⁸, inviabilizando o procedimento. Contudo, resultados bastante precisos podem ser obtidos por um método

¹⁸Como exemplo, considere-se uma cadeia de N sítios e uma distribuição de interações do tipo

$$\wp(\mathcal{J}_j) = \sum_{k=1}^M q_k \delta(\mathcal{J}_j - J_k),$$

em que se pode escolher entre M valores distintos. O número total de configurações é então M^N . Para o caso mais simples $M = 2$ e cadeias de $N = 100$ sítios, a solução do problema envolveria a diagonalização de $2^{100} \approx 10^{30}$ matrizes. Computadores capazes de processar 10^6 matrizes 100×100 por segundo (muito mais velozes que qualquer máquina existente atualmente) demorariam cerca de 10^{14} milênios para completar a tarefa.

de amostragem, considerando-se somente um número razoavelmente pequeno de configurações. Tal expectativa é justificada em virtude da independência entre as variáveis de desordem, que faz com que, para grandes sistemas, praticamente todas as configurações produzam as mesmas médias termodinâmicas¹⁹.

4.3 Cadeia XY isotrópica com constante de troca aleatória: distribuição bimodal temperada

Considera-se nesta seção o modelo XY isotrópico unidimensional em que as constantes de troca aleatórias satisfazem a distribuição bimodal [Gonçalves e Vieira 1998b]

$$\wp(\mathcal{J}_j) = p\delta(\mathcal{J}_j - J_A) + (1-p)\delta(\mathcal{J}_j - J_B), \quad (4.29)$$

com $0 < J_A < J_B$. Analisa-se o comportamento do sistema para cadeias de $N = 1000$ sítios, as quais reproduzem com muito boa precisão²⁰ os resultados do caso uniforme no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$). Utiliza-se o método de amostragens descrito na seção anterior. Para cada amostra, a solução do problema de autovalores (4.19) é obtida numericamente, sendo os resultados essencialmente exatos. O número de amostras utilizadas no cálculo pode ser determinado buscando-se a comparação com algum caso solúvel em que exista desordem.

Como controle do método utilizou-se então o problema de ligações diluídas ($J_A = 0$), para o qual a solução é obtida seguindo-se a análise feita para o problema com diluição de sítios [Matsubara e Katsura 1973, Thorpe e Miyazima 1981, Macciò *et al.* 1985]. Uma discussão da técnica foi apresentada na seção 2.7. Conclui-se que a magnetização média por sítio no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) pode ser escrita como

$$\langle m^z \rangle_N = \sum_{n=1}^N np^2(1-p)^{n-1} \langle m^z \rangle_n, \quad (4.30)$$

onde p é a probabilidade de diluição e

$$\langle m^z \rangle_n = -\frac{1}{2n} \sum_{r=1}^n \tanh \left[\frac{1}{2} \beta J_B \cos \left(\frac{r\pi}{n+1} \right) - \frac{1}{2} \beta h \right] \quad (4.31)$$

¹⁹Em outras palavras, tais sistemas possuem a propriedade de “self-averaging”.

²⁰Para o cálculo da magnetização transversa, cujos valores situam-se entre 0 e $1/2$, o erro absoluto médio entre os cálculos para $N = 1000$ e $N \rightarrow \infty$ é da ordem de 6×10^{-4} .

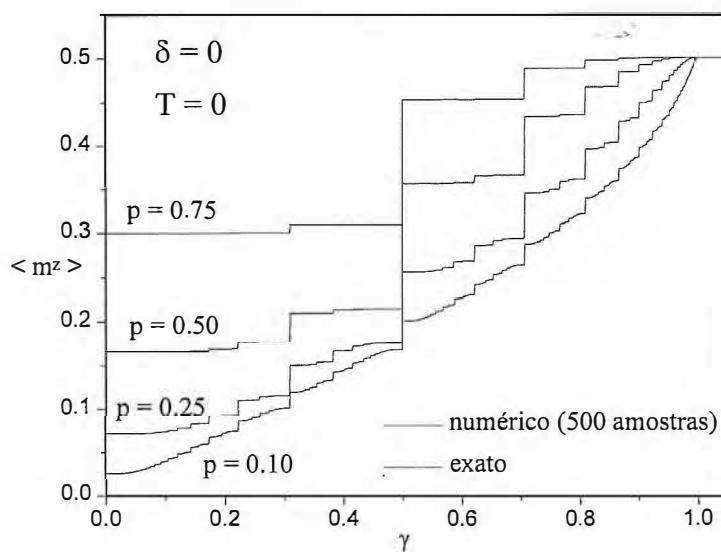


Figura 4.1. Magnetização transversa da cadeia diluída como função do campo renormalizado $\gamma \equiv h/|J_B|$, mostrando os resultados numéricos obtidos sobre 500 amostras (linhas contínuas) e os resultados exatos (linhas tracejadas). A dispersão relativa dos cálculos numéricos é da ordem de 10^{-3} .

é a magnetização média por spin de uma cadeia aberta uniforme de n sítios, determinada a partir do espectro de autovalores de uma cadeia aberta finita [Lieb *et al.* 1961] utilizando-se a relação (4.23). Como mostrado na figura 4.1, os resultados obtidos para a magnetização transversa em $T = 0$ por meio da média sobre 500 configurações²¹ são quase indistingüíveis dos resultados exatos na escala utilizada. Note-se da figura que para cadeias muito diluídas as curvas de magnetização consistem basicamente de largos platôs, entre os quais ocorrem transições descontínuas. Isso é simplesmente um efeito da presença de aglomerados desconectados distribuídos ao longo da cadeia, uma vez que somente são consideradas interações entre os vizinhos mais próximos. As descontinuidades ocorrem para valores de campo correspondentes aos campos críticos de cadeias finitas de pequeno tamanho ($n < 10$ para $p = \frac{1}{2}$). Tais campos críticos são dados por

$$\frac{h_c}{J_B} = \cos\left(\frac{r\pi}{n+1}\right), \quad r \in \mathbb{Z}. \quad (4.32)$$

Com base na boa precisão conseguida para o caso diluído, os cálculos de magnetização transversa para outras distribuições bimodais em que $J_A \neq 0$ utilizam-se também de 500 amostras.

O caso seguinte a ser considerado corresponde a $J_A = \frac{1}{2}J_B$. Os resultados da magnetização transversa em $T = 0$ para diferentes concentrações p das interações J_A são mostrados na fig.4.2. De modo geral, a magnetização mantém um comportamento suave até que se atinge um campo $h \simeq J_A$, próximo ao campo crítico no limite $p \rightarrow 1$. A partir daí, a magnetização torna-se uma função não-analítica do campo, como é visualmente óbvio nas curvas para $p > 0.5$.

A figura 4.3 mostra a magnetização média e a correspondente susceptibilidade estática transversa χ^{zz} para $p = 0.9$, ainda com $J_A = \frac{1}{2}J_B$. Como afirmado, o comportamento da susceptibilidade é contínuo até $h \simeq J_A$, onde ocorre um pico. As pequenas flutuações observadas para $h < J_A$ diminuem com o aumento do número de amostras. Ao contrário do caso uniforme, onde há apenas um campo crítico [Niemeijer 1967] , para $h > J_A$ a susceptibilidade apresenta um grande número de picos, com o mais pronunciado deles ocorrendo para $h \simeq 0.624J_B$.

²¹Tanto esse como outros cálculos numéricos da magnetização mostrados nesta seção apresentaram variâncias relativas da ordem de 10^{-6} . As configurações foram obtidas sorteando-se as ligações de forma independente para cada sítio por meio de um gerador de números pseudo-aleatórios, respeitando-se as distribuições definidas.

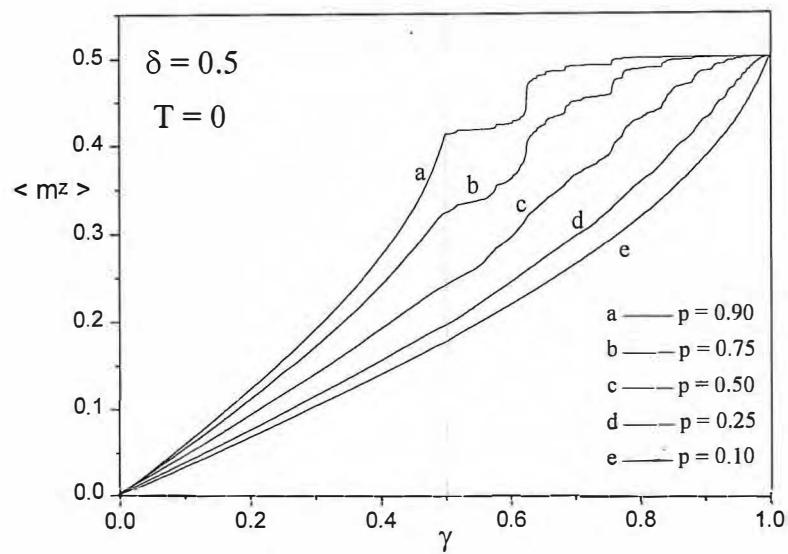


Figura 4.2. Magnetização transversa para o caso $\delta = 0.5$ ($\delta \equiv J_A/J_B$) como função do campo renormalizado $\gamma \equiv h/|J_B|$, para várias concentrações p das interações J_A .

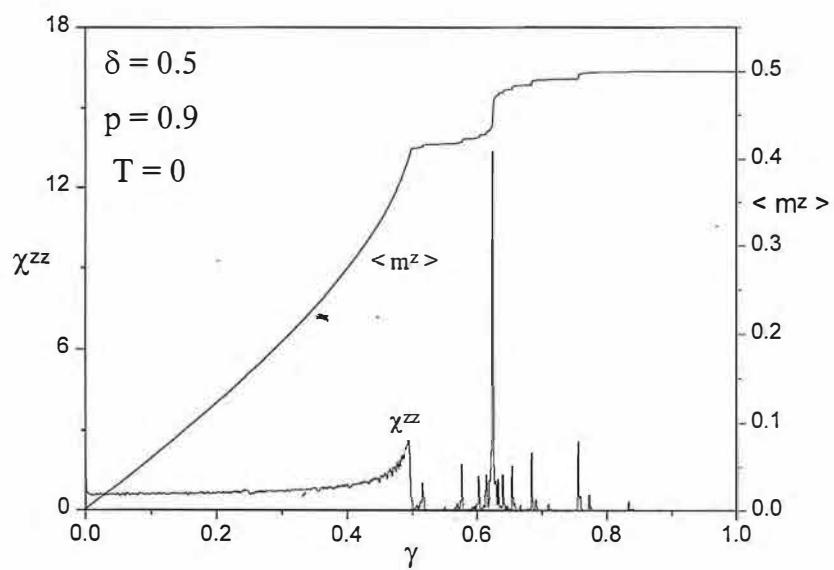


Figura 4.3. Magnetização média por sítio $\langle m^z \rangle$ e susceptibilidade transversa χ^{zz} como função do campo para o caso $\delta = 0.5$ e $p = 0.9$. O pico mais alto de susceptibilidade corresponde a $\gamma \simeq 0.624$.

Comportamentos desse tipo assemelham-se a singularidades de Griffiths, cuja existência foi inicialmente demonstrada para o modelo de Ising diluído [Griffiths 1969]. Nesse caso, mostra-se que a magnetização é uma função não-analítica do campo h em $h = 0$ para temperaturas $T_c^{(p)} < T < T_c^{(0)}$, onde $T_c^{(p)}$ e $T_c^{(0)}$ são, respectivamente, as temperaturas críticas do sistema com diluição p e do sistema puro. Isso ocorre em virtude da presença de raras regiões no sistema mais fortemente correlacionadas que a média, e *localmente* ordenadas. Para modelos clássicos tais efeitos são muito fracos, correspondendo a singularidades essenciais [Harris 1975]. No entanto, para sistemas quânticos em $T = 0$, efeitos semelhantes, ligados a transições quânticas, são muito mais intensos. Considere-se como exemplo o modelo de Ising unidimensional num campo transverso (dirigido ao longo do eixo z), que no caso uniforme apresenta uma fase ordenada (na qual $\langle S^x \rangle \neq 0$) na ausência de campo em $T = 0$. O aumento do campo até um valor crítico h_c leva o sistema a uma fase desordenada ($\langle S^x \rangle = 0$), a susceptibilidade divergindo em $h = h_c^{(0)}$. Estudos recentes [Young e Rieger 1996, Fisher 1992] mostraram que em versões aleatórias do modelo existe um intervalo $h_c < h < h_G$ de valores do campo, acima do campo crítico h_c correspondente, para o qual a susceptibilidade ainda diverge.

o modelo XY isotrópico uniforme, embora não haja ordem de longo alcance a campo nulo [Lieb *et al.* 1961], o acoplamento dos spins no plano xy opõe-se ao campo transverso, dificultando o alinhamento dos spins na direção z . Para o modelo aleatório em discussão, em que dois tipos de interação J_A e J_B (com $|J_A| < |J_B|$) são possíveis, e nos casos em que a concentração de interações J_A é próxima da máxima, a presença de interações mais intensas J_B ao longo da cadeia fortalece o acoplamento dos spins na vizinhança. Observa-se então que mesmo após a maior parte dos spins ter-se alinhado ao campo, restam algumas regiões distribuídas ao longo da cadeia em que o acoplamento no plano xy é ainda efetivo. Com o aumento do campo, o alinhamento dos spins nessas regiões provoca as divergências observadas na susceptibilidade. Isso pode ser acompanhado, para uma amostra típica, observando-se o perfil de magnetização transversa $\langle S_j^z \rangle$.

Para o caso mostrado na fig.4.3 ($J_A = \frac{1}{2}J_B$, $p = 0.9$) perfis de magnetização de uma mesma amostra em vários valores diferentes de campo são mostrados nas figs.4.4 a 4.6. As mudanças nos valores de $\langle S_j^z \rangle$ quando o campo renormalizado muda de $\gamma - h/J_B = 0.4$ para $\gamma = 0.5$ são vistas na fig.4.4. Os mínimos de $\langle S_j^z \rangle$, em ambas as situações, cor-

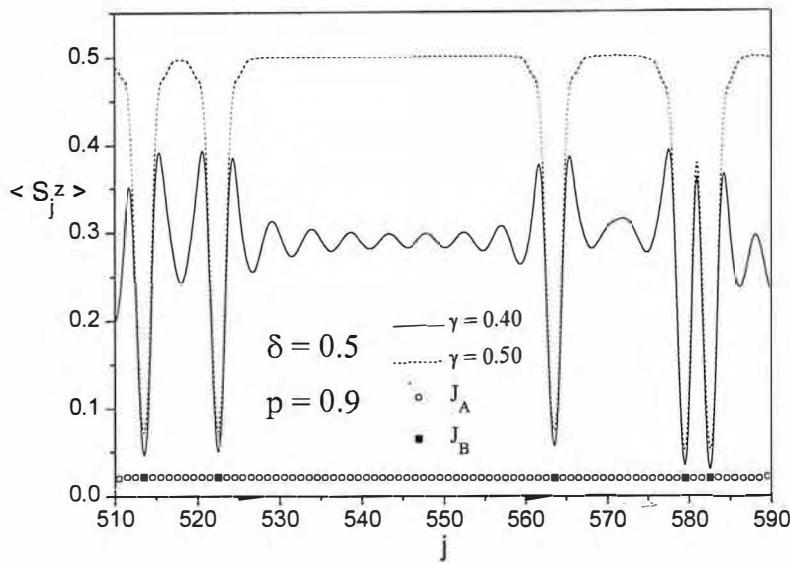


Figura 4.4. Perfil da magnetização transversa média $\langle S_j^z \rangle$ numa amostra obtida com $p = 0.9$ para $\gamma \equiv h/|J_B| = 0.40$ (linha contínua) e $\gamma = 0.50$ (linha tracejada). Os círculos abertos indicam ligações J_A e os quadrados preenchidos, ligações J_B . As posições dos sítios, omitidas da figura, correspondem aos pontos médios das coordenadas j de duas ligações consecutivas.

respondem a sítios nas vizinhanças imediatas de interações J_B (indicadas por quadrados preenchidos na figura). As oscilações do perfil em $\gamma = 0.4$ correspondem a regiões em que os spins são acoplados apenas por interações J_A . Para $\gamma = 0.5$ tais oscilações são substituídas por linhas de magnetização máxima, nas regiões distantes de interações J_B . As regiões muito próximas, pelo contrário, permanecem com o perfil praticamente inalterado. O comportamento do perfil de magnetização quando o campo é aumentado de $\gamma = 0.62$ para $\gamma = 0.63$ é mostrado na fig.4.5. Conclui-se que o aumento do campo induz o alinhamento na direção z dos spins nas regiões em que as interações J_B aparecem solitárias. Esse alinhamento é responsável pelo pico de susceptibilidade observado para $\gamma \simeq 0.624$ na fig.4.3. Finalmente, a figura 4.6 mostra o perfil de magnetização para os campos $\gamma = 0.75$ e $\gamma = 0.8$. Observa-se o alinhamento com o campo dos spins ligados a ambos os vizinhos por interações J_B , correspondendo assim à saturação da magnetização transversa.

As figuras 4.7 a 4.9 apresentam, para o mesmo caso ($J_A = \frac{1}{2}J_B$ e $p = 0.9$), resultados para a função de correlação estática média na direção do campo²² como função da

²²Os resultados apresentados para a função de correlação foram calculados pela média de $G(R)$ sobre 10 configurações em cadeias de 200 sítios.

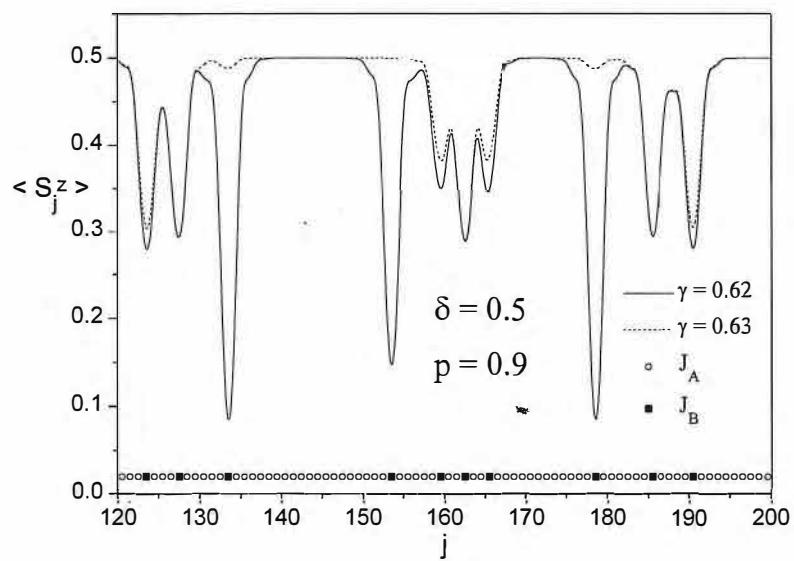


Figura 4.5. O mesmo que na fig.4.4 para $\gamma = 0.62$ (linha contínua) e $\gamma = 0.63$ (linha tracejada).

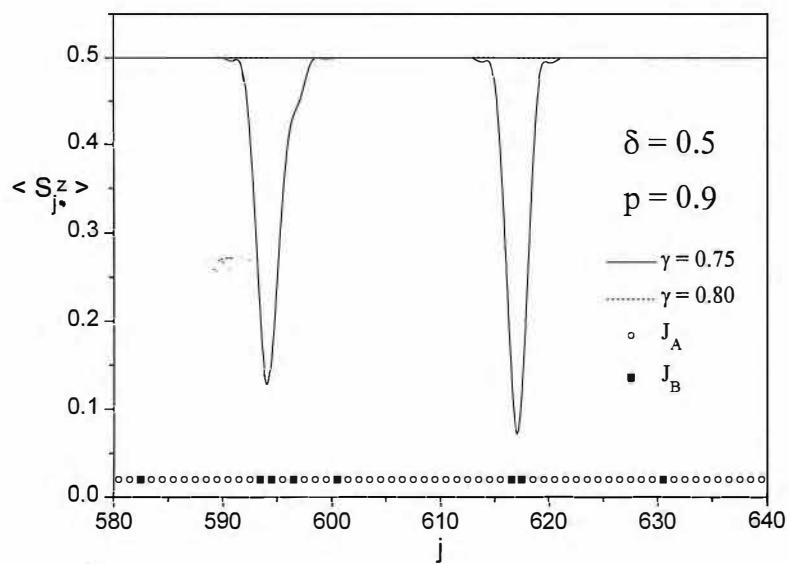


Figura 4.6. O mesmo que na fig.4.4 para $\gamma = 0.75$ (linha contínua) e $\gamma = 0.80$ (linha tracejada).

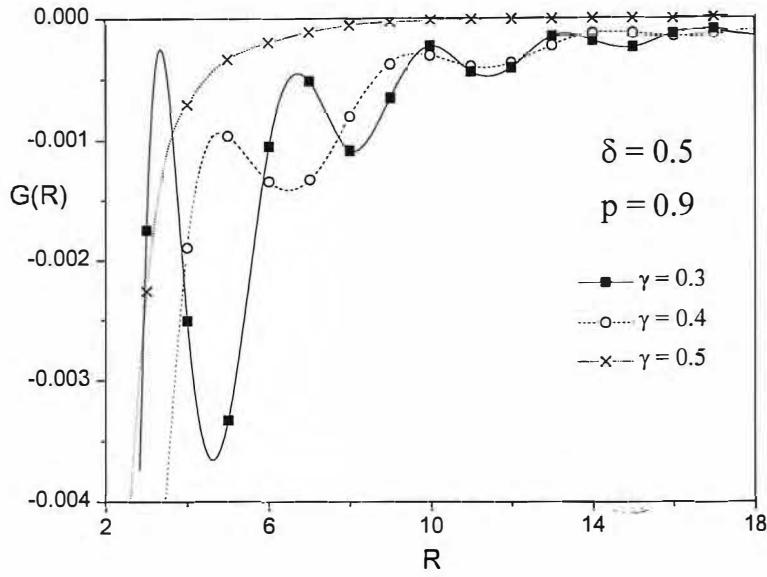


Figura 4.7. Função de correlação estática média na direção do campo como função da separação R entre os spins, para $\delta = \frac{1}{2}$ ($\delta \equiv J_A/J_B$), $p = 0.9$ e três valores do campo magnético: $\gamma = 0.3$, $\gamma = 0.4$, $\gamma = 0.5$ ($\gamma \equiv h/J_B$).

separação R entre os spins, dada por

$$G(R) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\langle S_j^z S_{j+R}^z \rangle - \langle S_j^z \rangle \langle S_{j+R}^z \rangle]. \quad (4.33)$$

Para $\gamma < 0.5$, correspondente a regiões em que a magnetização tem derivada positiva com respeito ao campo, $G(R)$ apresenta comportamento oscilante, como se observa na fig.4.7. À medida que se eleva o campo, o período das oscilações aumenta, até que o comportamento oscilante está ausente para $\gamma = 0.5$. Como se vê na fig.4.3, em torno desse valor de campo a magnetização apresenta um pequena região de comportamento quase horizontal. Entre $\gamma = 0.5$ e $\gamma \approx 0.6$ não há comportamento oscilante evidente de $G(R)$, como se vê na fig.4.8. Essa faixa de campo corresponde a dois intervalos quase horizontais de magnetização, separados por um pequena descontinuidade. Em torno do pico de susceptibilidade em $\gamma \simeq 0.624$ novamente observam-se oscilações em $G(R)$, como mostrado na fig.4.8. O comportamento de $G(R)$ descrito acima concorda qualitativamente com aquele verificado para o modelo XY isotrópico numa super-rede periódica [de Lima 1997] : oscilações correspondem a regiões de variação da magnetização com o campo, enquanto regiões de platôs caracterizam-se por ausência de oscilações.

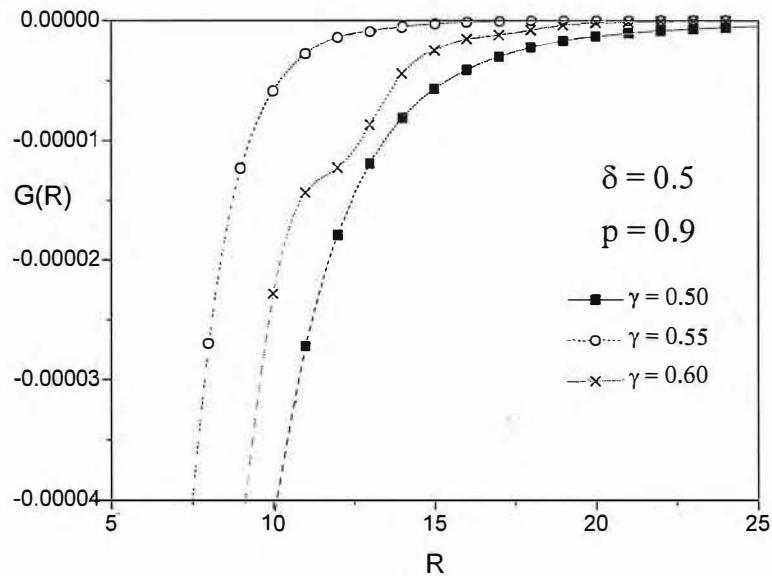


Figura 4.8. O mesmo que na fig.4.7 para $\gamma = 0.5$, $\gamma = 0.55$, $\gamma = 0.6$.

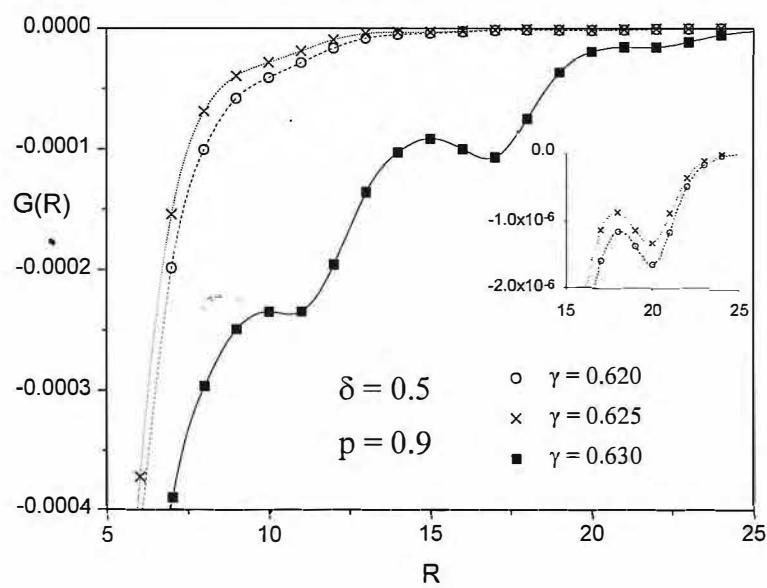


Figura 4.9. O mesmo que na fig.4.7 para $\gamma = 0.62$, $\gamma = 0.625$, $\gamma = 0.63$. Observe-se na ampliação o comportamento oscilante das curvas para $\gamma = 0.62$ e $\gamma = 0.63$.

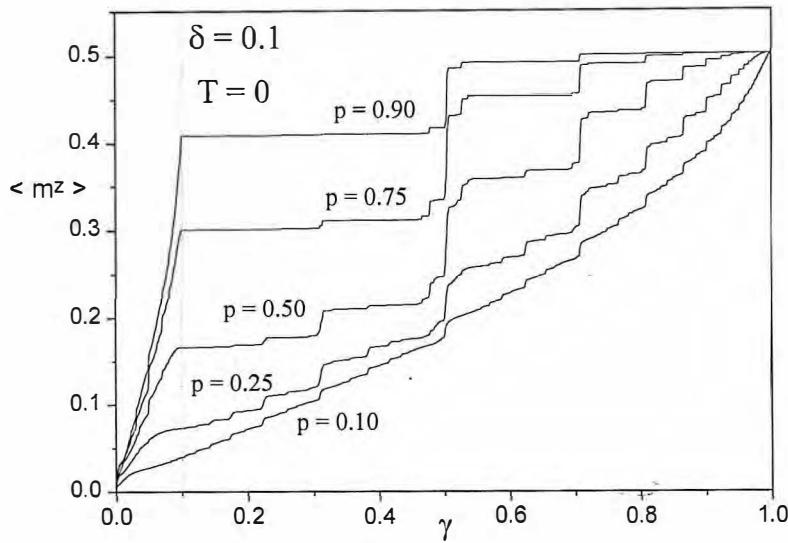


Figura 4.10. O mesmo que na fig.4.2 para $\delta = 0.1$.

O comportamento da magnetização transversa média em $T = 0$ para outras distribuições de interações é semelhante ao observado para $J_A = \frac{1}{2}J_B$, como mostram as figs.4.10 a 4.13. As maiores descontinuidades nas curvas aparecem, como esperado, nos casos em que $J_A \ll J_B$ (figs.4.10 e 4.11). Para os casos em que as intensidades de J_A e J_B são mais próximas, como nas figs.4.12 e 4.13, as curvas tendem a um comportamento mais suave, embora a susceptibilidade ainda apresente um pico pronunciado para $J_A < h < J_B$. Em todos os casos o campo de saturação diminui com o aumento de p .

Finalizando, nas figuras 4.14 a 4.19 são apresentados resultados do calor específico a campo nulo como função da temperatura para as distribuições discutidas anteriormente. Para o caso diluído ($J_A = 0$) a primeira derivada do calor específico anula-se no limite $T \rightarrow 0$. Tal fato deve-se ao caráter discreto dos modos de energia das cadeias finitas, das quais o sistema é constituído [Thorpe e Miyazima 1981]. Como os spins totalmente desacoplados não contribuem para o calor específico a campo nulo, toda variação de energia interna provém da excitação dos níveis superiores de energia das cadeias finitas. No caso $J_A = \frac{1}{10}J_B$, como mostrado na fig.4.15, o calor específico pode apresentar dois máximos, como também se observa para o modelo com interações alternadas [Perk *et al.* 1975] e numa super-rede [de Lima 1997]. A grosso modo, pode-se pensar que nesse caso, em que $J_A \ll J_B$, os aglomerados ligados por um ou outro tipo de interação comportam-se

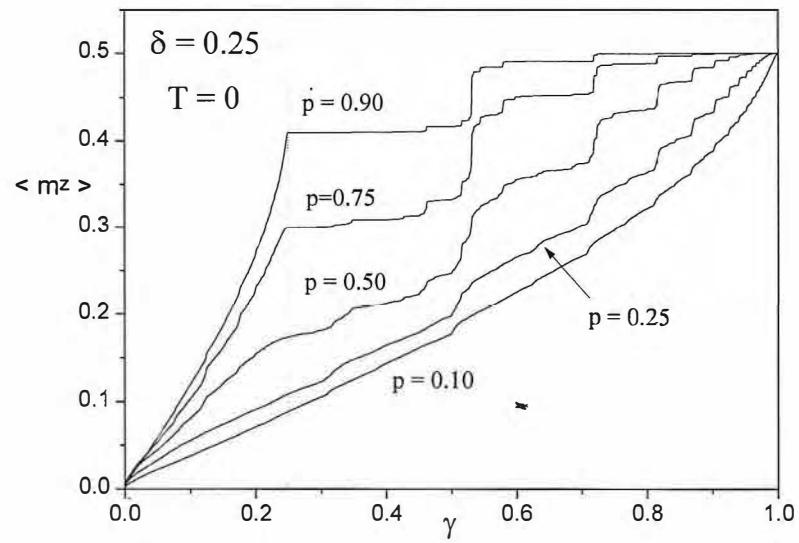


Figura 4.11. O mesmo que na fig.4.2 para $\delta = 0.25$.

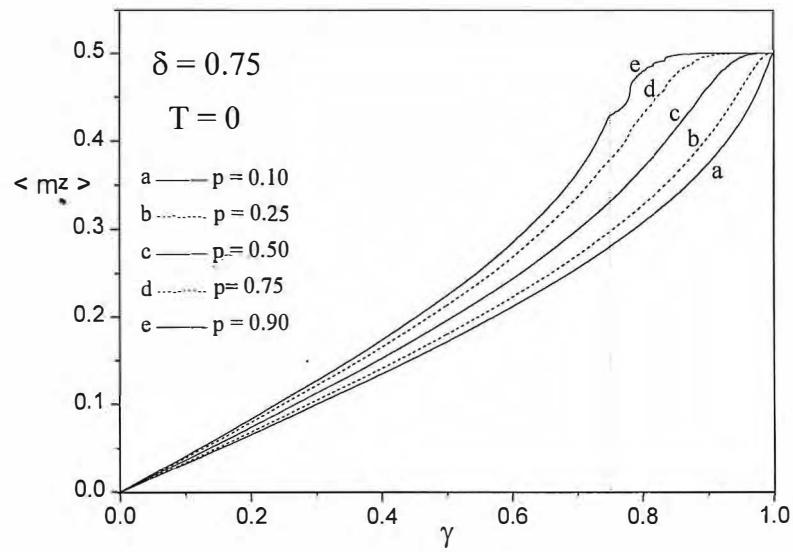


Figura 4.12. O mesmo que na fig.4.2 para $\delta = 0.75$.

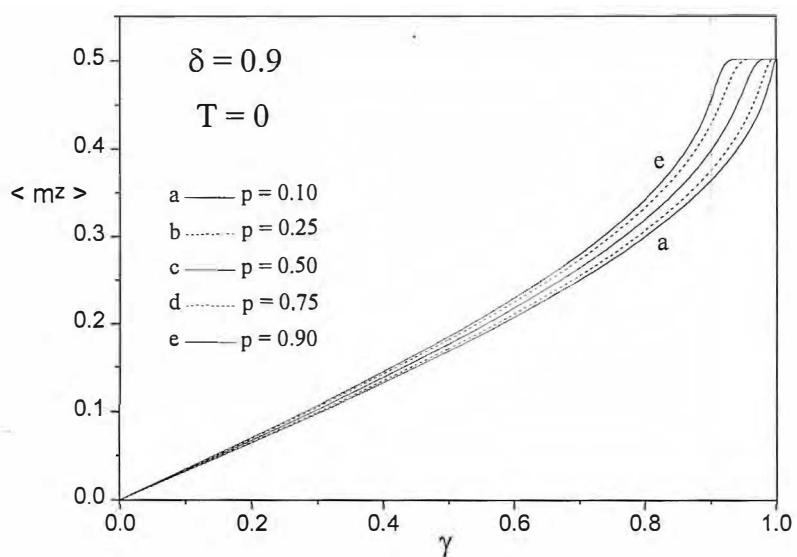


Figura 4.13. O mesmo que na fig.4.2 para $\delta = 0.9$.

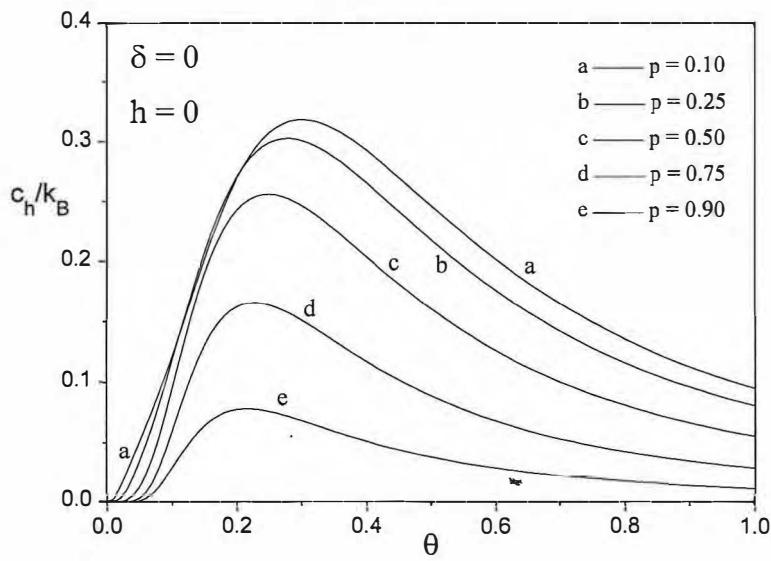


Figura 4.14. Calor específico a campo nulo como função da temperatura renormalizada $\theta \equiv k_B T / |J_B|$ para o caso $\delta \equiv J_A / J_B = 0$ (caso diluído) e várias concentrações p das interações J_A .

de forma quase independente, o que produz um calor específico composto de duas curvas sobrepostas. Para $J_A = \frac{1}{4}J_B$ as curvas de calor específico (fig.4.16) apresentam apenas um máximo, embora seja visível a tendência à formação de um segundo. Para os demais casos, $J_A = \frac{1}{2}J_B$, $J_A = \frac{3}{4}J_B$ e $J_A = \frac{9}{10}J_B$, as curvas de calor específico também apresentam um único máximo, como se vê nas figs.4.17 a 4.19.

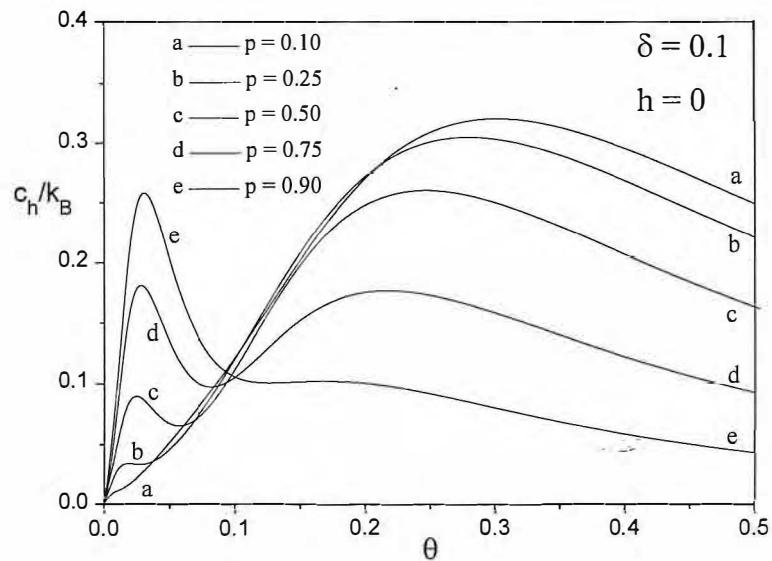


Figura 4.15. O mesmo que na fig.4.14 para $\delta = 0.1$.

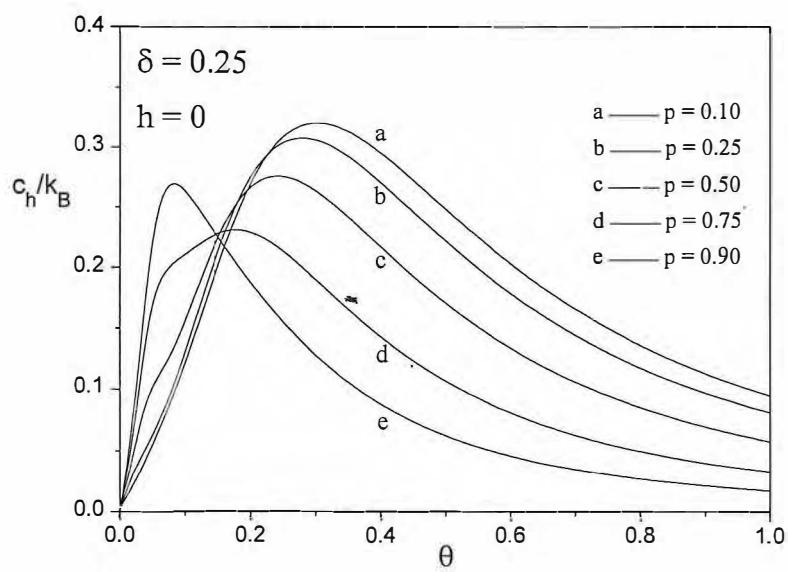


Figura 4.16. O mesmo que na fig.4.14 para $\delta = 0.25$.

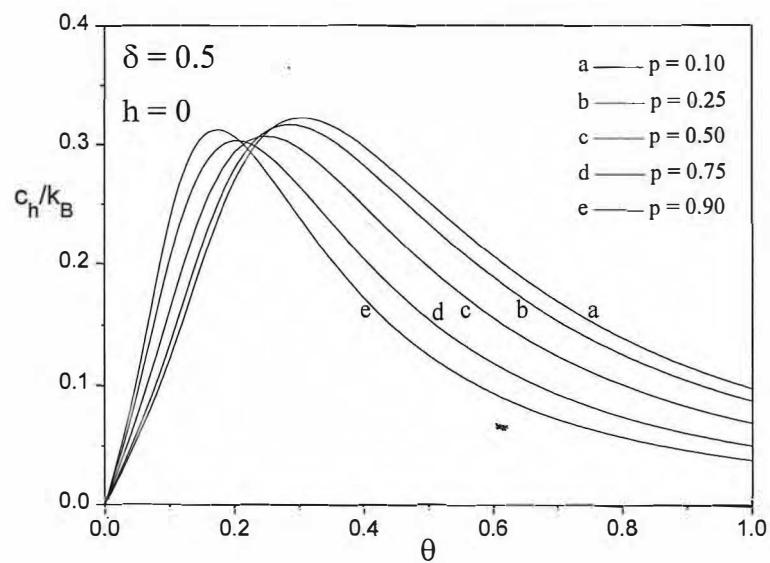


Figura 4.17. O mesmo que na fig.4.14 para $\delta = 0.50$.

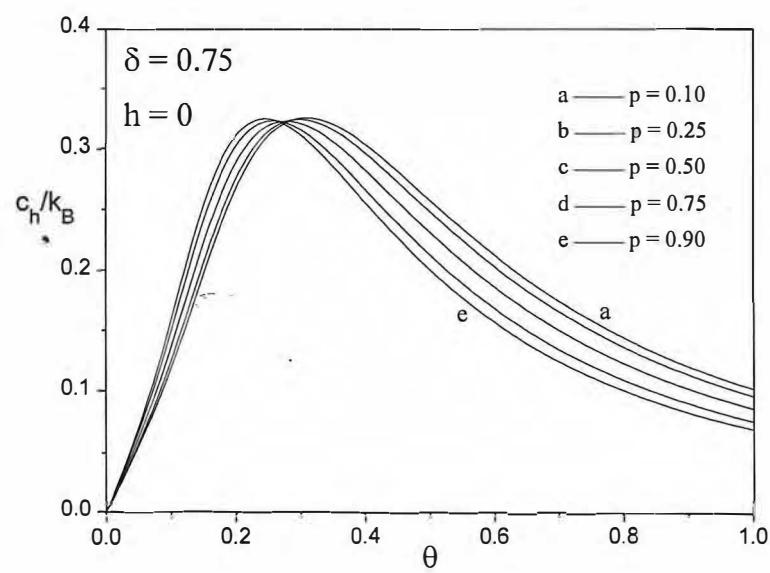


Figura 4.18. O mesmo que na fig.4.14 para $\delta = 0.75$. As curvas b, c e d encontram-se nessa ordem entre as curvas a e e.

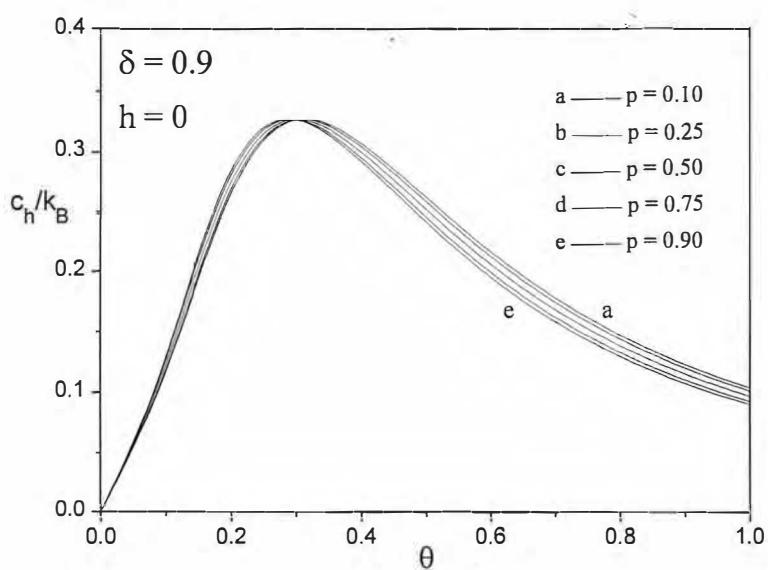


Figura 4.19. O mesmo que na fig.4.14 para $\delta = 0.9$. As curvas b, c e d encontram-se nessa ordem entre as curvas a e e.

4.4 Conclusões

Neste capítulo foi analisado o modelo XY isotrópico unidimensional com constante de troca aleatória na presença de um campo transverso. As constantes de troca foram selecionadas de distribuições bimodais temperadas

$$\wp(\mathcal{J}_j) = p\delta(\mathcal{J}_j - J_A) + (1-p)\delta(\mathcal{J}_j - J_B),$$

com $0 \leq J_A < J_B$. O modelo foi resolvido exatamente, para uma dada configuração, mapeando-o num sistema de férmions não-interagentes (seção 4.2). Os resultados para o modelo aleatório foram determinados numericamente, para cadeias de $N = 1000$ sítios, pelo cálculo da média sobre um conjunto limitado de configurações. Por comparação entre os resultados numéricos e exatos para o problema de ligações diluídas ($J_A = 0$), indicou-se a confiabilidade do método. Os resultados de magnetização induzida média, susceptibilidade transversa e perfil de magnetização em $T = 0$ para os casos de interações finitas ($J_A \neq 0, J_B \neq 0$) mostraram a presença de comportamentos semelhantes a singularidades de Griffiths, associados a regiões da cadeia nas quais os spins são localmente acoplados no plano xy . Tais comportamentos ocorrem para valores de campo entre $h \sim J_A$ e $h \simeq J_B$. Observou-se que o campo de saturação diminui com o aumento da concentração da constante de troca J_A . A função de correlação estática na direção do campo, calculada para cadeias de 200 sítios, apresentou oscilações nas regiões de campo em que a susceptibilidade transversa não se anula. Também foram apresentados resultados para o calor específico a campo nulo como função da temperatura, e evidenciou-se a existência de dois máximos nas curvas para os casos em que $J_A \ll J_B$.

Conclusões Finais

Neste trabalho foram estudadas versões aleatórias de alguns modelos de rede unidimensionais não triviais, nos quais a desordem foi representada por ligações aleatórias entre as partículas. Foram consideradas distribuições bimodais de probabilidade para as variáveis aleatórias. De modo geral, a presença de desordem nos modelos estudados induziu uma série de comportamentos ausentes nas versões uniformes correspondentes.

No capítulo 1 foram considerados alguns aspectos formais da teoria de sistemas desordenados. Derivou-se a expressão da energia livre de Helmholtz para modelos com desordem temperada, identificando-se a presença de um termo espúrio de entropia de mistura das variáveis aleatórias. Mostrou-se ainda a equivalência entre um sistema temperado e um sistema recozido sujeito a vínculos.

No capítulo 2 estudou-se o modelo de Ising unidimensional com interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias recozidas, na presença de um campo magnético externo. Em $T = 0$ mostrou-se que o sistema pode apresentar estados fundamentais antiferromagnéticos, ferromagnéticos ou ferrimagnéticos. Determinou-se que, para certos conjuntos de parâmetros, a magnetização apresenta comportamentos não-usuais, tais como descontinuidades entre estados ferri- e ferromagnéticos, aumento de seu valor absoluto com a temperatura e comportamento reentrante. Para certas distribuições de probabilidades, observaram-se até três pontos tricríticos à medida que é variada a intensidade da interação de longo alcance. Os diagramas de fase campo contra temperatura apresentaram até dois pontos críticos para um dado sentido do campo, enquanto o modelo uniforme apresenta no máximo um único ponto crítico.

No capítulo 3 estudou-se o gás na rede unidimensional com interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias recozidas. A equação de estado foi calculada exatamente, extraíndo-se o termo de entropia de mistura. Os resultados mostraram que, em geral, o sistema pode apresentar até três transições de fase a uma dada temperatura. As quatro fases possíveis foram identificadas como sólido, gás e duas fases líquidas, caracterizadas a baixas temperaturas pela formação de domínios de ligações. Um importante efeito da desordem consistiu em destruir a simetria do problema

entre sítios ocupados e desocupados, induzindo a diferenciação das temperaturas críticas das transições. Sob algumas condições, os diagramas de fase apresentaram variação negativa da pressão de transição com a temperatura. Observou-se também a existência de até dois pontos triplos para certos conjuntos de parâmetros, bem como a ocorrência de um ponto quádruplo.

No capítulo 4 analisou-se o modelo XY quântico unidimensional com constante de troca aleatória temperada na presença de um campo magnético transverso uniforme. Os resultados de magnetização induzida média, susceptibilidade transversa e perfil de magnetização em $T = 0$ para os casos de interações finitas mostraram a presença comportamentos semelhantes às singularidades de Griffiths, associados a regiões localmente acopladas da cadeia. Tais singularidades ocorreram para intensidades do campo superiores a um certo valor. Observou-se que o campo de saturação diminui com o aumento da concentração da constante de troca J_A . A função de correlação estática na direção do campo, calculada para cadeias de 200 sítios, apresentou oscilações nas regiões de campo em que a susceptibilidade transversa não se anula. Também foram apresentados resultados para o calor específico a campo nulo como função da temperatura, e evidenciou-se a existência de dois máximos nas curvas para os casos em que uma das constantes de troca tem intensidade muito superior à outra.

Apêndice A

Análise do estado fundamental: modelo de Ising

Para um dado sistema, a expressão termodinâmica

$$F = U - TS, \quad (\text{A.1})$$

que relaciona a energia livre de Helmholtz F à energia interna U , à temperatura absoluta T e à entropia S , deixa claro que no zero absoluto tem-se $F = U$. Por outro lado, é verdade que para um sistema mecanicamente isolado mantido a temperatura constante o estado de equilíbrio é o estado de mínima energia livre de Helmholtz [Huang 1987, p. 23]. Conclui-se então que no zero absoluto o estado de equilíbrio de um sistema mecanicamente isolado é o estado de mínima energia interna. Nas seções seguintes utiliza-se esse fato para analisar o estado fundamental de alguns modelos discutidos ao longo do capítulo 2.

A.1. Cadeia de Ising com interações de curto e longo alcance

Considere-se o modelo de Ising descrito pela hamiltoniana

$$H = -J \sum_{j=1} \sigma_j \sigma_{j+1} - \frac{I}{N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j - h \sum_{j=1}^N \sigma_N, \quad (\text{A.2})$$

discutido na seção 2.5. Em virtude da uniformidade do modelo, espera-se que, para $I > 0$ e dependendo do caráter ferromagnético ou antiferromagnético da interação J , bem como da relação I/J e do valor do campo magnético h , o estado de equilíbrio do sistema no zero absoluto seja antiferromagnético ou ferromagnético. No primeiro caso a magnetização média é nula e a configuração assemelha-se à mostrada na figura abaixo

e sua energia por spin no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) é dada então por

$$E_{AF} = J.$$

Já para o caso ferromagnético tem-se uma configuração como a mostrada abaixo

... ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ...

com todos os spins orientados no sentido do campo magnético e cuja energia por spin é dada por

$$E_{Ferro} = -J - I - |h|. \quad (\text{A.3})$$

Para ambos I e J positivos, é claro que E_{Ferro} é sempre menor que E_{AF} , de modo que a configuração de equilíbrio tem sempre magnetização unitária, independente do valor de $|h|$.

Para $J < 0$ e no limite $h \rightarrow 0$, a configuração ferromagnética permanece como configuração de equilíbrio desde que

$$E_{AF} > E_{Ferro} \Rightarrow I > -2J, \quad (\text{A.4})$$

correspondente a $\alpha = -2$ ($\alpha \equiv I/J$). Na presença de um campo magnético e para $I < -2J$, a configuração de equilíbrio é antiferromagnética desde que

$$E_{AF} < E_{Ferro} \Rightarrow |h| < -(2J + I). \quad (\text{A.5})$$

Portanto, no intervalo $-2 < \alpha < 0$, a isoterma $T = 0$ é definida por

$$|\sigma| = \begin{cases} 0, & \text{para } 0 < |h| < -(2J + I); \\ 1, & \text{para } |h| > -(2J + I). \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Em virtude dos efeitos de frustração (vide nota à página 31), o caso $I < 0$ deve ser analisado mais cuidadosamente. Para $J > 0$ e $I = 0$ o estado fundamental é ferromagnético. Não seria razoável supor que passasse a antiferromagnético para I ligeiramente negativo, já que a contribuição das interações entre primeiros vizinhos tornaria a energia positiva. Por outro lado, um estado fundamental de magnetização máxima contaria com uma contribuição positiva das interações de longo alcance, não sendo também satisfatório. O dilema é resolvido por uma terceira alternativa, a formação de uma estrutura de dois domínios ferromagnéticos com magnetização total zero, como mostrado na figura a seguir.

$$\cdots \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \cdots$$

A contribuição positiva da interação entre primeiros vizinhos na parede de domínio é irrelevante no limite termodinâmico, e a contribuição das interações de longo alcance é nula, já que $\sigma = 0$. Submetido a um campo magnético, o sistema mantém a estrutura de dois domínios e passa a ter magnetização não-nula σ , no sentido do campo, como se pode

comprovar escrevendo-se a energia por spin,

$$E_{Ferro}(\sigma) = -J - I\sigma^2 - h\sigma, \quad (\text{A.7})$$

e minimizando-a com respeito a σ :

$$\frac{\partial}{\partial\sigma}E_{Ferro} = 0 \Rightarrow \sigma = -\frac{h}{2I}. \quad (\text{A.8})$$

Comparando-se agora a energia da estrutura de dois domínios na configuração de equilíbrio com a energia da estrutura ferromagnética,

$$E_{Ferro} \left(-\frac{h}{2I} \right) < E_{Ferro}(1) \Rightarrow h < -2I, \quad (\text{A.9})$$

resultado esperado já que a magnetização é por definição menor ou igual a 1. Portanto a isoterma $T = 0$ para $I < 0$ e $J > 0$ é dada por

$$|\sigma| = \begin{cases} -\frac{|h|}{2I}, & \text{para } 0 < |h| < -2I; \\ 1, & \text{para } |h| > -2I. \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

Para o caso $J < 0$ e $I = 0$, o estado fundamental é antiferromagnético, e portanto continua assim se $I < 0$. A presença de um campo magnético induz o aparecimento de uma magnetização σ . Espera-se, no entanto, que tal magnetização somente apareça para valores do campo magnético acima de um certo valor crítico, a exemplo do que ocorre para $I > 0$. Pode-se calcular tal valor escrevendo-se a energia de um configuração “antiferromagnética” com magnetização σ , como na figura abaixo,

... ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ...

$$E_{AF}(\sigma) = J(1 - 2\sigma) - I\sigma^2 - h\sigma, \quad (\text{A.11})$$

minimizando-a com respeito a σ ,

$$\frac{\partial}{\partial\sigma}E_{AF} = 0 \Rightarrow \sigma = -\frac{h + 2J}{2I}. \quad (\text{A.12})$$

e comparando a energia da configuração correspondente com a energia da configuração puramente antiferromagnética,

$$E_{AF} \left(-\frac{h+2J}{2I} \right) < E_{AF}(0) \Rightarrow h > -2J. \quad (\text{A.13})$$

Como no caso $J > 0$, do fato de que $-1 \leq \sigma \leq +1$ vem

$$E_{AF} \left(-\frac{h+2J}{2I} \right) < E_{Ferro} \Rightarrow h < -2(J + I). \quad (\text{A.14})$$

Assim, conclui-se que a isoterma $T = 0$ é dada por

$$|\sigma| = \begin{cases} 0, & \text{para } |h| < -2J; \\ -\frac{|h|+2J}{2I}, & \text{para } -2J < |h| < -2(J+I); \\ 1, & \text{para } |h| > -2(J+I). \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

Como comentário final, destaque-se que uma estrutura antiferromagnética com magnetização σ , $0 < |\sigma| < 1$, não é termodinamicamente estável para o presente modelo no caso $I > 0$ e $J < 0$, como se pode verificar calculando-se a segunda derivada $E_{AF}(\sigma)$ com respeito a σ ,

$$\frac{\partial^2 E_{AF}}{\partial \sigma^2} = -2I < 0 \quad \text{para } 0 < \sigma < 1, \quad (\text{A.16})$$

de onde se conclui que os extremos definidos pela eq.(A.12) são máximos de energia para esse caso, e não são portanto estáveis.

A.2. Cadeia de Ising com interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias

Modelos aleatórios no limite recozido possuem a propriedade de permitir que as variáveis de desordem arranjam-se de modo a minimizar a energia livre. No zero absoluto, como já discutido, isso corresponde à minimização da energia interna. As características do estado fundamental de um modelo com interações aleatórias dependem da relação entre os valores possíveis dessas interações. No caso da cadeia de Ising com interações de curto alcance tomadas de uma distribuição bimodal e interações de longo alcance uniformes (vide seção 2.8), tais características apresentam-se bastante variadas, dependendo das várias formas possíveis de competição entre as interações. O modelo é descrito pela hamiltoniana

$$H = - \sum_{j=1}^N \kappa_j \sigma_j \sigma_{j+1} - \frac{I}{N} \sum_{i,j}^N \sigma_i \sigma_j - h \sum_{j=1}^N \sigma_j, \quad (\text{A.17})$$

com as interações κ_j selecionadas por meio da distribuição bimodal recozida

$$\wp(\kappa_j) = p\delta(\kappa_j - J_A) + (1-p)\delta(\kappa_j - J_B). \quad (\text{A.18})$$

No caso em que todas as interações são ferromagnéticas o estado fundamental é obviamente ferromagnético, como discutido para o modelo uniforme na seção anterior. Compor-

tamentos mais interessantes ocorrem quando há competição entre as interações, situações que são examinadas a seguir.

Caso $I > 0, J_B < J_A < 0$. Este é o caso geral de interação de longo alcance ferromagnética e interações de curto alcance antiferromagnéticas, em virtude da simetria do modelo com respeito à transformação $p \rightarrow 1 - p$, $J_A \leftrightarrow J_B$. Com base nas discussões da seção anterior, pode-se antever que três tipos de comportamento são possíveis à medida que se aumenta o valor de I a campo nulo. Para $I = 0$ tem-se claramente um estado fundamental antiferromagnético. Em virtude da possibilidade de rearranjo das interações, espera-se que, para um certo valor crítico de I e para interações J_A suficientemente fracas, torne-se energeticamente favorável uma estrutura composta de um domínio ferromagnético, em que as interações entre primeiros vizinhos têm todos valor J_A , separado do domínio antiferromagnético, no qual os primeiros vizinhos interagem por ligações J_B . Tal arranjo possui magnetização espontânea $\sigma_0 = p$, e tomando-se o termo utilizado num trabalho recente [Paladin *et al.* 1994], denomina-se a estrutura de ferrimagnética. Continuando-se a aumentar o valor de I , inevitavelmente atinge-se uma situação em que o estado fundamental do sistema é ferromagnético. A discussão pode ser quantificada escrevendo-se as energias das diferentes estruturas,

$$E_{AF} = pJ_A + (1 - p)J_B, \quad (A.19)$$

$$E_{Ferr} = -pJ_A + (1 - p)J_B - Ip^2 - |h|p, \quad (A.20)$$

$$E_{Ferro} = -pJ_A - (1 - p)J_B - I - |h|, \quad (A.21)$$

e determinando-se seus valores relativos para os diferentes conjuntos de parâmetros, com $h = 0$. O estado fundamental será antiferromagnético desde que $E_{AF} < E_{Ferr}$ e $E_{AF} < E_{Ferro}$, e conclui-se que

$$\sigma_0 = 0 \text{ para } \begin{cases} \begin{cases} I < -2[pJ_A + (1 - p)J_B], & \text{se } p < \frac{J_A}{J_B - J_A} = p^*; \\ I < -\frac{2}{p}J_A, & \text{se } p > p^*, \end{cases} & \text{se } 0 > J_A > \frac{1}{2}J_B; \\ I < -2[pJ_A + (1 - p)J_B], & \text{se } J_B < J_A < \frac{1}{2}J_B. \end{cases} \quad (A.22)$$

O estado fundamental será ferrimagnético desde que $E_{Ferr} < E_{AF}$ e $E_{Ferr} < E_{Ferro}$, de onde se tem

$$\sigma_0 = p \text{ para } 0 > J_A > \frac{1}{2}J_B \text{ e } -\frac{2}{p}J_A < I < -\frac{2}{1+p}J_B. \quad (A.23)$$

As condições para que o estado fundamental seja ferromagnético são $E_{Ferro} < E_{AF}$ e $E_{Ferro} < E_{Ferr}$, das quais se conclui que

$$\sigma_0 = 1 \text{ para } \begin{cases} \begin{cases} I > -2[pJ_A + (1-p)J_B], & \text{se } p < \frac{J_A}{J_B - J_A} = p^*; \\ I > -\frac{2}{1+p}J_B, & \text{se } p > p^*, \\ I > -2[pJ_A + (1-p)J_B], & \text{se } J_B < J_A < \frac{1}{2}J_B. \end{cases} & \text{se } 0 > J_A > \frac{1}{2}J_B \end{cases} \quad (A.24)$$

Quando se acrescenta um campo magnético h não-nulo, a análise das energias das diferentes estruturas, juntamente com a condição de que magnetização e campo têm mesmo sinal, permite determinar a isotermia $T = 0$, dada por

$$|\sigma| = \begin{cases} \begin{cases} 0, & \text{se } 0 < |h| < h_1; \\ p, & \text{se } h_1 < |h| < h_2; \\ 1, & \text{se } |h| > h_2, \end{cases} & \text{para } \begin{cases} J_B < J_A < \frac{1}{2}J_B \text{ e } I < 2(J_A - J_B) = I_{fi} \\ \text{ou} \\ J_A > \frac{1}{2}J_B \text{ e } \begin{cases} p < p^* \text{ e } I < I_{fi} \\ \text{ou} \\ p > p^* \text{ e } I < -\frac{2}{p}J_A; \end{cases} \end{cases} \\ \begin{cases} 0, & \text{se } 0 < |h| < h_3; \\ 1, & \text{se } |h| > h_3, \end{cases} & \text{para } \begin{cases} J_B < J_A < \frac{1}{2}J_B \text{ ou } J_A > \frac{1}{2}J_B, p < p^* \\ \text{e} \\ 2(J_A - J_B) < I < -2[pJ_A + (1-p)J_B]; \end{cases} \\ \begin{cases} p, & \text{se } 0 < |h| < h_2; \\ 1, & \text{se } |h| > h_2, \end{cases} & \text{para } J_A > \frac{1}{2}J_B, p > p^* \text{ e } -\frac{2}{p}J_A < I < -\frac{2}{1+p}J_B; \\ 1, & \text{se } |h| > 0, \text{ para } \begin{cases} J_B < J_A < \frac{1}{2}J_B \text{ e } I > -2[pJ_A + (1-p)J_B] \\ \text{ou} \\ J_A > \frac{1}{2}J_B \text{ e } \begin{cases} p < p^* \text{ e } I > -2[pJ_A + (1-p)J_B] \\ \text{ou} \\ p > p^* \text{ e } I > -\frac{2}{1+p}J_B. \end{cases} \end{cases} \end{cases} \end{cases} \quad (A.25)$$

com

$$\begin{cases} h_1 = -2J_A - pI; \\ h_2 = -2J_B - (1+p)I; \\ h_3 = -2[pJ_A + (1-p)J_B] - I. \end{cases} \quad (A.26)$$

O argumento utilizado no último parágrafo da seção anterior é também válido no caso aqui analisado, ou seja, configurações com magnetização intermediária (diferente de 0, p ou 1) são termodinamicamente instáveis, e portanto proibidas em $T = 0$.

Caso $I > 0, J_B < 0 \leq J_A$. A campo nulo, a presença de competição entre as interações de curto alcance, mesmo para $I \rightarrow 0^+$, provoca a formação de uma estrutura “ferrimagnética” de magnetização espontânea $\sigma_0 = p$ com dois domínios, um ferromagnético e um antiferromagnético, para que a energia interna do sistema em $T = 0$ seja mínima. Para $I = 0$ a estrutura ferrimagnética não mais existe, uma vez que é sempre possível minimizar-se a energia interna mantendo paralelos os spins ligados por J_A e antiparalelos os spins ligados por J_B , independentemente da configuração das ligações, de modo que todas as configurações têm mesma energia. Ao contrário do caso anterior, não existem estados fundamentais antiferromagnéticos para $p \neq 0$.

Escrevendo-se as energias das configurações relevantes,

$$E_{Ferri} = -pJ_A + (1-p)J_B - Ip^2 - |h|p, \quad (\text{A.27})$$

$$E_{Ferro} = -pJ_A - (1-p)J_B - I - |h|, \quad (\text{A.28})$$

e comparando-as da forma usual, com $h = 0$, conclui-se que

$$\sigma_0 = \begin{cases} p, & \text{para } I < -\frac{2J_B}{(1+p)}; \\ 1, & \text{para } I > -\frac{2J_B}{(1+p)}. \end{cases} \quad (\text{A.29})$$

Na presença de um campo magnético não-nulo, a análise de energia permite determinar a isoterma $T = 0$, dada por

$$|\sigma| = \begin{cases} \begin{cases} p, & \text{se } 0 < |h| < 2 - (1+p)I; \\ 1, & \text{se } |h| > 2 - (1+p)I, \end{cases} & \text{para } I < -\frac{2J_B}{(1+p)}; \\ 1, & \text{se } |h| > 0 \text{ para } I > -\frac{2J_B}{(1+p)}. \end{cases} \quad (\text{A.30})$$

Novamente, estados de magnetização diferentes de p e 1 são termodinamicamente instáveis.

Apêndice B

Cálculo estatístico da pressão de gases clássicos

Considere-se um sistema termodinâmico clássico composto de N partículas idênticas cuja energia total \mathcal{H} pode ser escrita como

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = H(\mathbf{x}) + K(\mathbf{p}), \quad (\text{B.1})$$

onde H é a energia potencial, dependente somente das variáveis de posição (ou orientação) \mathbf{x} , e K é a energia cinética, dependente somente dos momentos lineares (ou angulares) \mathbf{p} . No ensemble canônico, a energia livre de Helmholtz do sistema é escrita como

$$F(N, \beta, V) = -k_B T \ln \mathcal{Q}_N(\beta, V), \quad (\text{B.2})$$

onde a função de partição \mathcal{Q}_N é

$$\mathcal{Q}_N(\beta, V) = \frac{1}{N!} \sum_{\{\mathbf{x}, \mathbf{p}\}} \exp [-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})] = \left\{ \frac{1}{N!} \int \exp [-\beta K(\mathbf{p})] d^N \mathbf{p} \right\} \sum_{\{\mathbf{x}\}} \exp [-\beta H(\mathbf{x})], \quad (\text{B.3})$$

e o fator $1/N!$ é introduzido para levar em conta a inerente indistinguibilidade das partículas idênticas. O termo entre chaves na eq.(B.3) depende somente da massa das N partículas e da temperatura do sistema. Tem-se então

$$\mathcal{Q}_N(\beta, V) = \frac{1}{N!} \Upsilon^{3N}(\beta) \sum_{\{\mathbf{x}\}} \exp [-\beta H(\mathbf{x})] \equiv \frac{1}{N!} \Upsilon^{3N}(\beta) Q_N(\beta, V), \quad (\text{B.4})$$

já que a energia potencial depende em geral do volume V do sistema. O termo $Q_N(\beta, V)$ é por vezes denominado integral de configuração. Portanto, a eq.(B.2) pode ser escrita como

$$F(N, \beta, V) = -k_B T [\ln \Upsilon^{3N}(\beta) + \ln Q_N(\beta, V)]. \quad (\text{B.5})$$

A pressão do sistema pode ser calculada a partir da energia livre de Helmholtz por meio da expressão termodinâmica

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T}$$

e da eq.(B.5) tem-se

$$P = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N \right)_{N,T}. \quad (\text{B.6})$$

Do resultado acima conclui-se que a pressão do sistema depende somente da forma da energia potencial, e portanto a energia cinética pode ser excluída da hamiltoniana em tal cálculo. Como mostrado a seguir, o resultado não se restringe a cálculos no ensemble canônico.

Para o ensemble grã-canônico, no qual o número de partículas é variável, a pressão é calculada por meio da expressão

$$P = \frac{k_B T}{V} \ln \Xi(\beta, V), \quad (B.7)$$

onde $\Xi(V, T)$ é a grã-função de partição, dada por

$$\Xi(V, \beta) = \sum_{N \geq 0} Q_N(\beta, V) z^N, \quad (B.8)$$

enquanto $z \equiv \exp(\beta\mu)$, sendo μ o potencial químico do sistema. Substituindo-se na expressão acima a eq.(B.4) obtém-se

$$\Xi(V, \beta) = \sum_{N \geq 0} \frac{1}{N!} \Upsilon^{3N}(\beta) Q_N(\beta, V) z^N, \quad (B.9)$$

e definindo-se

$$\tilde{z} = \Upsilon^3(\beta) z \quad \Rightarrow \quad \tilde{\mu} = \mu + 3k_B T \ln \Upsilon(\beta), \quad (B.10)$$

reescreve-se a grã-função de partição como

$$\Xi(V, \beta) = \sum_{N \geq 0} \frac{1}{N!} Q_N(\beta, V) \tilde{z}^N. \quad (B.11)$$

Note-se que na eq.(B.10) definiu-se um potencial químico efetivo, que difere do potencial químico real somente por um termo dependente da temperatura.

A densidade média do sistema é dada por

$$\rho \equiv \frac{< N >}{V} = \frac{\Xi^{-1}(V, \beta)}{V} \sum_{N \geq 0} N Q_N(\beta, V) z^N = \frac{\Xi^{-1}(V, \beta)}{V} \sum_{N \geq 0} \frac{N}{N!} Q_N(\beta, V) \tilde{z}^N,$$

ou, de forma equivalente,

$$\rho = \frac{\tilde{z}}{V} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \tilde{z}} \right)_{V, \beta}. \quad (B.12)$$

A equação (B.12) pode em princípio ser invertida de modo a obter-se \tilde{z} como função de ρ , e daí determinar-se a pressão por meio das equações (B.7) e (B.11). Novamente não é necessário incluir a energia cinética na hamiltoniana para calcular a equação de estado do sistema.

Apêndice C

Análise do estado fundamental: gás na rede

Neste apêndice são analisados os estados fundamentais dos modelos de gás na rede discutidos nas seções 3.3 e 3.6. Em particular, são determinadas as isotermas de pressão P versus densidade ρ , definida como a fração de sítios ocupados. Ao longo da discussão, adota-se como critério para a determinação dos estados de equilíbrio a minimização da energia livre, ou a equivalente construção de Maxwell [Huang 1987, pp.38-45] ,

$$P(\rho_2 - \rho_1) = \rho_1 \rho_2 \int_{\rho_1}^{\rho_2} P(\rho) \frac{d\rho}{\rho^2}, \quad (\text{C.1})$$

que elimina das isotermas as regiões instáveis, de compressibilidade negativa, substituindo-as por platôs correspondentes a coexistência de fases. Para o cálculo da pressão, utiliza-se a expressão termodinâmica

$$P = \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - f, \quad (\text{C.2})$$

sendo f a energia livre de Helmholtz por, equivalente, em $T = 0$, à energia interna por sítio E .

C.1. Gás na rede unidimensional com interações de curto e longo alcance

Considere-se o gás na rede unidimensional descrito pela hamiltoniana

$$H = -4J \sum_{j=1} s_j s_{j+1} - \frac{4I}{N} \sum_{i,j=1}^N s_i s_j, \quad (\text{C.3})$$

analisado na seção 3.3. Seu modelo de Ising análogo (vide seção 2.5) teve o estado fundamental discutido no apêndice A. Entretanto, em lugar de aproveitarem-se os resultados já obtidos, refaz-se a análise de uma forma diferente, que será novamente utilizada adiante. Discute-se inicialmente o caso em que a interação de longo alcance I é atrativa. Sendo a interação de curto alcance J também atrativa ($J > 0$), espera-se que, em $T = 0$, não seja necessário exercer pressão alguma sobre o sistema para aumentar sua densidade de zero até o valor máximo 1, já que a adição de partículas ao sistema sempre diminui a energia interna. De fato, escrevendo-se a mínima energia interna por sítio (no limite

termodinâmico $N \rightarrow \infty$) para uma dada densidade ρ ,

$$E = -4J\rho - 4I\rho^2, \quad (\text{C.4})$$

calculando-se a pressão como função de ρ

$$P(\rho) = \rho \frac{\partial E}{\partial \rho} - E = -4I\rho^2 \quad (\text{C.5})$$

e aplicando-se a construção de Maxwell entre $\rho = 0$ e $\rho = 1$ obtém-se prontamente

$$P = 0. \quad (\text{C.6})$$

A presença de interação repulsiva entre primeiros vizinhos ($J < 0$) altera a situação, já que, pelo menos para baixas intensidades de I , espera-se resistência do sistema a aumentar-se a densidade além de $\rho = 1/2$. Para densidades inferiores a essa o sistema pode arranjar-se de modo a que não haja duas partículas em sítios primeiros vizinhos, anulando a contribuição do termo de curto alcance para a energia interna, dada por

$$E_1 = -4I\rho^2, \quad (\text{C.7})$$

e produzindo uma pressão $P_1 = 0$. Para densidades superiores a $\rho = 1/2$, a energia interna pode ser minimizada ocupando sítios alternados até o limite, acomodando as demais partículas nos sítios restantes. A energia é então dada por

$$E_2 = -8J\left(\rho - \frac{1}{2}\right) - 4I\rho^2, \quad (\text{C.8})$$

produzindo uma pressão

$$P_2 = -2(2J - I). \quad (\text{C.9})$$

Entretanto, requer-se que P_2 seja não-negativa. Isto ocorre desde que

$$I \leq -2J. \quad (\text{C.10})$$

Para intensidades de I superiores a $-2J$ a adição de partículas sempre diminui a energia interna do sistema, independentemente da densidade, e a situação é análoga ao caso $J > 0$.

A presença de duas transições no zero absoluto para $0 < I < -2J$ leva à questão de como devem ser identificadas as fases do sistema. A fase $\rho = 0$ deve claramente ser identificada como gasosa. A fase $\rho = 1$, caracterizada pela ocupação de todos os sítios possíveis a altas pressões, é identificada como sólida. A temperaturas próximas do zero absoluto, espera-se a manutenção dessa estrutura sob as mesmas condições externas. A

fase $\rho = 1/2$ é por fim identificada como líquida, uma vez que a estrutura de sítios ocupados alternadamente que a caracteriza permite grande mobilidade das partículas a temperaturas finitas, e portanto não se mantém. Para densidades intermediárias existe coexistência de duas fases.

No caso $I < 0$, correspondente a interações de longo alcance repulsivas, o comportamento do sistema depende ainda da natureza das interações entre primeiros vizinhos. Para $J > 0$ a configuração que minimiza a energia interna para qualquer densidade corresponde a um aglomerado contendo todas as partículas, com energia

$$E = -4J\rho - 4I\rho^2 \quad (\text{C.11})$$

e pressão

$$P = -4I\rho^2 \geq 0, \quad (\text{C.12})$$

de modo que não há necessidade de utilizar-se a construção de Maxwell.

Para o caso em que ambas as interações são repulsivas ($I < 0, J < 0$), novamente aparece uma distinção entre os comportamentos do sistema para densidades maiores ou menores que $\rho = 1/2$. A baixas densidades a configuração de equilíbrio não apresenta sítios vizinhos ocupados, e tem energia

$$E_1 = -4I\rho^2 \quad (\text{C.13})$$

e pressão

$$P_1 = -4I\rho^2, \quad (\text{C.14})$$

enquanto para $\rho > 1/2$ minimiza-se a energia ocupando-se os sítios alternadamente até o limite, alocando-se as partículas restantes nos sítios vagos, produzindo

$$E_2 = -8J\left(\rho - \frac{1}{2}\right) - 4I\rho^2 \quad (\text{C.15})$$

e

$$P_2 = -4(J + I\rho^2) > 0, \quad (\text{C.16})$$

novamente produzindo isotermas estáveis.

C.2. Gás na rede unidimensional com interações de longo alcance uniformes e interações de curto alcance aleatórias

Para o gás na rede com interação de longo alcance uniforme e interações de curto alcance aleatórias, a exemplo do modelo de Ising discutido na seção A.2, o comportamento em $T = 0$ é bastante variado. Considere-se o modelo descrito pela hamiltoniana

$$H = -4 \sum_{j=1}^N \kappa_j s_j s_{j+1} - \frac{4I}{N} \sum_{i,j} s_i s_j, \quad (\text{C.17})$$

com as interações κ_j selecionadas por meio da distribuição bimodal recozida

$$\wp(\kappa_j) = p\delta(\kappa_j - J_A) + (1-p)\delta(\kappa_j - J_B). \quad (\text{C.18})$$

O caráter recozido das interações permite, quando energicamente conveniente, a separação do sistema em dois “domínios” de ligações J_A e J_B , contendo respectivamente Np e $N(1-p)$ sítios. Para este modelo somente são considerados os casos em que a interação de longo alcance é atrativa ($I > 0$). A situação em que todas as interações são atrativas é análoga àquela discutida na seção anterior para $J > 0$ e $I > 0$, ou seja, em $T = 0$ o sistema apresenta uma transição de $\rho = 0$ para $\rho = 1$ a pressão nula. Os casos mais interessantes correspondem à presença de competição entre as interações com $I > 0$, em que há a formação dos “domínios” de ligações J_A e J_B , e são discutidos a seguir.

Caso $I > 0, J_B < 0 \leq J_A$. Nesta situação, em virtude da presença das interações atrativas J_A e da possibilidade de formação dos domínios de ligações, espera-se que o aumento da densidade de $\rho = 0$ para $\rho = p$ seja obtido a pressão $P_1 = 0$ posicionando-se as partículas no domínio de ligações J_A . Já para densidades entre $\rho = p$ e $\rho = p + \frac{1}{2}(1-p) = \frac{1}{2}(1+p)$, o excesso de partículas pode ser alocado com o mínimo custo energético em sítios alternados do domínio de ligações repulsivas J_B . Entretanto, a diminuição do espaço disponível para essas partículas adicionais provoca elevação da pressão. Nessa situação, a energia interna por sítio, a pressão como função da densidade e a pressão corrigida são dadas por

$$\begin{cases} E_2 = -4(pJ_A + I\rho^2); \\ P_2(\rho) = 4(pJ_A - I\rho^2); \quad p < \rho < \frac{1}{2}(1+p), \\ P_2 = 4pJ_A - 2p(1+p)I, \end{cases} \quad (\text{C.19})$$

para os casos em que $P_2 \geq 0$. O comportamento do sistema quando essa condição não é satisfeita é analisado mais à frente. Finalmente, para $\rho > \frac{1}{2}(1+p)$ é necessário posicionar partículas em sítios vazios entre duas outras partículas, a um alto custo energético. Tem-

se então

$$\begin{cases} E_3 = -4pJ_A - 8J_B [\rho - \frac{1}{2}(1+p)] - 4I\rho^2; \\ P_3(\rho) = 4[pJ_A - (1+p)J_B - I\rho^2]; \\ P_3 = 4[pJ_A - (1-p)J_B] - 2(1+p)I, \end{cases} \quad \frac{1}{2}(1+p) < \rho < 1,$$

para os casos em que $P_3 \geq P_2 \geq 0$. Portanto, o sistema apresenta um máximo de três transições no zero absoluto.

Dependo da relação entre as intensidades das várias interações e de suas concentrações, as pressões corrigidas P_2 e P_3 variam, podendo ocorrer situações em que $P_2 < P_3$, $P_2 < 0$ ou $P_3 < 0$. Nesses casos, em que o caráter monotônico das isotermas $P \times \rho$ seria violado, é necessário corrigi-las por meio da construção de Maxwell. Efetuando essa análise, conclui-se que o sistema pode apresentar entre uma e três transições em $T = 0$, cujas características são resumidas abaixo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{três transições: } \begin{cases} 0 < \rho < p, & P = 0 \equiv P_1; \\ p < \rho < \frac{1}{2}(1+p), & P = 4pJ_A - 2p(1+p)I \equiv P_2; \\ \frac{1}{2}(1+p) < \rho < 1, & P = 4[pJ_A - (1-p)J_B] - 2(1+p)I \equiv P_3. \end{cases} \\ \text{condição: } I < \min \left\{ -\frac{2}{1+p}J_B, \frac{2}{1+p}J_A \right\}. \\ \\ \text{duas transições: } \begin{cases} 0 < \rho < \frac{1}{2}(1+p), & P = P_1; \\ \frac{1}{2}(1+p) < \rho < 1, & P = P_3. \end{cases} \\ \text{condições: } \begin{cases} p > \frac{J_A + J_B}{J_A - J_B} \equiv p^*; \\ \frac{2}{1+p}J_A < I < 2 \left[\frac{p}{1+p}J_A - J_B \right]. \end{cases} \\ \\ \text{duas transições: } \begin{cases} 0 < \rho < p, & P = P_1; \\ p < \rho < 1, & P = 4p(J_A - J_B - I) = P'_2. \end{cases} \\ \text{condições: } \begin{cases} J_A > -J_B; \\ p < p^*; \\ -\frac{2}{1-p}J_B < I < J_A - J_B. \end{cases} \\ \\ \text{uma transição: } \{0 < \rho < 1, & P = P_1. \\ \text{condições: } \begin{cases} I > J_A - J_B, & p < p^*; \\ I > 2 \left[\frac{p}{1-p}J_A - J_B \right], & p > p^*. \end{cases} \end{array} \right.$$

A caracterização das fases é dificultada em virtude da separação do sistema em domínios. A fase $\rho = 0$ pode ainda ser classificada como gasosa, assim como a fase $\rho = 1$ é associada ao sólido. Espera-se que o aglomerado característico da fase $\rho = p$ não se

mantenha coesa a temperaturas finitas (e $p \neq 1$), nas quais se permite a destruição dos domínios de ligações. Tal situação sugere a identificação dessa fase como líquida. Do mesmo modo, a fase $\rho = \frac{1}{2}(1 + p)$ pode ser descrita como uma outra fase líquida.

Chama-se atenção para o fato de que o problema diluído ($J_A = 0$) apresenta no máximo duas transições, já que a condição de três transições não pode ser satisfeita para $I > 0$, hipótese essencial para a análise desenvolvida. A razão física para tal comportamento é que, a densidades inferiores a $\rho = \frac{1}{2}(1 + p)$, as partículas ocupam indiferentemente sítios com interações J_B em que não haja vizinhos ou sítios com interações J_A , já que o custo energético em ambos os casos é nulo. Somente será necessário exercer pressão para elevar-se a densidade além daquele valor.

Caso $I > 0, J_B < J_A < 0$. Este é o caso geral de interações de curto alcance repulsivas, em virtude da simetria da distribuição de probabilidades (C.18) com relação à troca de J_A por J_B e p por $1 - p$, e vice-versa. Considere-se inicialmente a situação em que as interações atrativas de longo alcance possuem intensidades suficientemente baixas. Como as interações de curto alcance são ambas repulsivas, não há mais a formação de um aglomerado compacto de partículas a baixas densidades. Ao contrário, as partículas podem ser adicionadas ao sistema ao menor custo energético posicionando-as de modo que não ocupem sítios primeiros vizinhos. Obviamente isso pode ser feito a pressão nula e somente até $\rho = 1/2$. Para densidades maiores ocorre a formação dos domínios de ligações, e as partículas adicionais são alocadas, por uma elevação da pressão, entre os sítios ocupados do domínio de ligações J_A , de menor intensidade. Tais sítios estão todos preenchidos para $\rho = p + \frac{1}{2}(1 - p) = \frac{1}{2}(1 + p)$. A partir daí é inevitável a colocação de partículas nos sítios disponíveis do domínio de ligações J_B , sendo para isso necessárias pressões ainda mais elevadas. Conclui-se então que o para esse caso o sistema também apresenta três transições de fase em $T = 0$. As fases $\rho = 0$, $\rho = \frac{1}{2}$ e $\rho = 1$ são interpretadas, como no caso uniforme, como respectivamente gás, líquido e sólido. A fase $\rho = \frac{1}{2}(1 + p)$ é novamente caracterizada como líquida, em virtude da instabilidade de sua estrutura a temperaturas finitas. Com o aumento da intensidade de I o número de transições pode diminuir, como se verifica por uma análise semelhante àquela efetuada na seção anterior e cujos resultados são resumidos a seguir.

$$\left\{ \begin{array}{l}
\text{três transições: } \left\{ \begin{array}{l} 0 < \rho < \frac{1}{2}, \quad P = 0 \equiv P_1; \\ \frac{1}{2} < \rho < \frac{1}{2}(1+p), \quad P = -4J_A - (1+p)I \equiv P_2; \\ \frac{1}{2}(1+p) < \rho < 1, \quad P = 4[pJ_A - (1-p)J_B] - 2(1+p)I \equiv P_3. \end{array} \right. \\
\text{condição: } I < \min \left\{ -\frac{4}{1+p}J_A, 4(J_A - J_B) \right\}. \\
\\
\text{duas transições: } \left\{ \begin{array}{l} 0 < \rho < \frac{1}{2}(1+p), \quad P = P_1; \\ \frac{1}{2}(1+p) < \rho < 1, \quad P = P_3. \end{array} \right. \\
\text{condições: } \left\{ \begin{array}{l} J_A > \frac{2}{3}J_B; \\ p > \frac{2J_A - J_B}{J_A - J_B} \equiv p^\dagger; \\ -\frac{4}{1+p}J_A < I < 2 \left[\frac{p}{1+p}J_A - J_B \right]. \end{array} \right. \\
\\
\text{duas transições: } \left\{ \begin{array}{l} 0 < \rho < \frac{1}{2}, \quad P = P_1; \\ \frac{1}{2} < \rho < 1, \quad P = -4[pJ_A + (1-p)J_B + I] = P'_2. \end{array} \right. \\
\text{condições: } \left\{ \begin{array}{l} J_A < \frac{1}{2}J_B; \\ p < p^\dagger; \\ 4(J_A - J_B) < I < -2[pJ_A + (1-p)J_B]. \end{array} \right. \\
\\
\text{uma transição: } \{0 < \rho < 1, \quad P = P_1. \\
\text{condições: } \left\{ \begin{array}{l} I > -2[pJ_A + (1-p)J_B], \quad p < p^\dagger; \\ I > 2 \left[\frac{p}{1+p}J_A - J_B \right], \quad p > p^\dagger. \end{array} \right.
\end{array} \right.$$

Referências

- ARFKEN G. (1970). *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, New York.
- BELL G. M. (1980). *J. Phys. A* **13**, 659.
- BETHE H. A. (1935). *Proc. Roy. Soc. London A* **150**, 552.
- BINDER K. e YOUNG A. P. (1986). *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801.
- BRAGG W. L. e WILLIAMS E. J. (1934). *Proc. Roy. Soc. London A* **145**, 699.
- BROUT R. (1959). *Phys. Rev.* **115**, 824.
- BRUSH S. G. (1967). *Rev. Mod. Phys.* **39**, 883.
- CHANDLER D. (1987). *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, New York.
- DE CARVALHO A. V. e SALINAS S. R. (1978). *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 238.
- DE LIMA J. P. (1997). *Modelo XY em Uma Dimensão: Novos Resultados Exatos*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Ceará.
- DE OLIVEIRA M. J. e GRIFFITHS R. B. (1978). *Surf. Sci.* **71**, 687.
- DERRIDA B., VANNIMENUS J., e POMEAU Y. (1978). *J. Phys. C* **11**, 4749.
- DERZHKO O. e KROKHMALSKII T. (1995). *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 1623.
- DOBSON J. F. (1969). *J. Math. Phys.* **10**, 40.
- DYSON F. J. (1969). *Commun. Math. Phys.* **12**, 212.
- EDWARDS S. F. e ANDERSON P. W. (1975). *J. Phys. F* **5**, 965.
- FALK H. (1976). *J. Phys. C* **9**, L213.
- FISHER D. S. (1992). *Phys. Rev. Lett.* **69**, 534.
- GONÇALVES J. R. e GONÇALVES L. L. (1993). *J. Magn. Magn. Mater.* **118**, 43.
- GONÇALVES L. L. (1977). *Theory of Properties of Some One-dimensional Systems*. Tese de doutorado, Oxford University.
- GONÇALVES L. L. (1995). *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 265.
- GONÇALVES L. L. e VIEIRA A. P. (1998a). *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 76.
- GONÇALVES L. L. e VIEIRA A. P. (1998b). *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 79.
- GRIFFITHS R. B. (1969). *Phys. Rev. Lett.* **23**, 17.
- GRIFFITHS R. B. (1972). In *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Domb C. e Green M. S., editores, vol. 1, p. 7. Academic Press, London.
- HARRIS A. B. (1975). *Phys. Rev. B* **12**, 203.
- HEMMER P. C. e STELL G. (1970). *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1284.
- HILL T. L. (1956). *Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications*. McGraw-Hill, New York.
- HUANG K. (1987). *Statistical Mechanics, 2nd ed.* John Wiley & Sons, New York.
- IKEDA K. (1985a). *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3268.
- IKEDA K. (1985b). *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3277.
- ISING E. (1925). *Z. Phys.* **31**, 253.

- JORDAN P. e WIGNER E. (1928). *Z. Phys.* **47**, 631.
- KASAI Y. e SYOZI I. (1976). *Prog. Theor. Phys.* **56**, 1434.
- KATSURA S. e MATSUBARA F. (1974). *Can. J. Phys.* **52**, 120.
- KENNEDY S. e WALKER J. S. (1984). *Phys. Rev. B* **30**, 1498.
- KISLINSKY V. B. e YUKALOV V. I. (1988). *J. Phys. A* **21**, 227.
- KRAMERS H. A. e WANNIER G. H. (1941). *Phys. Rev.* **60**, 252.
- KURIOKA S. e IKEDA K. (1988a). *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2293.
- KURIOKA S. e IKEDA K. (1988b). *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 3323.
- LEE T. D. e YANG C. N. (1952). *Phys. Rev.* **87**, 410.
- LENZ W. (1920). *Z. Phys.* **21**, 613.
- L'HERITIER P. (1980). Tese de doutorado, INPG, Grenoble, França.
- LIEB E., SCHULTZ T., e MATTIS D. (1961). *Ann. Phys.* **16**, 407.
- MACCIÒ M., RETTORI A., e PINI M. G. (1985). *Phys. Rev. B* **31**, 4187.
- MATSUBARA F. (1974). *Prog. Theor. Phys.* **51**, 1694.
- MATSUBARA F. e KATSURA S. (1973). *Prog. Theor. Phys.* **49**, 367.
- MATSUBARA F., YOSHIMURA K., e KATSURA S. (1973). *Can. J. Phys.* **51**, 1053.
- MAZO R. M. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 1224.
- MCCOY B. e WU T. T. (1971). *The Two-dimensional Ising Model*. Harvard University Press.
- MCKENZIE R. H. (1996). *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4804.
- MORITA T. (1964). *J. Math. Phys.* **5**, 1401.
- NAGLE J. F. (1970). *Phys. Rev. A* **2**, 2124.
- NGUYEN T. N., LEE P. A., e ZUR LOYE H.-C. (1996). *Science* **271**, 489.
- NIEMEIJER TH. (1967). *Physica* **36**, 377.
- NIEUWENHUIZEN TH. M. e LUCK J. M. (1986). *J. Phys. A* **19**, 1207.
- NISHIMORI H. (1984). *Phys. Lett.* **100A**, 239.
- NISKANEN K. J. e GRIFFITHS R. B. (1985). *Phys. Rev. B* **32**, 5858.
- ONSAGER L. (1944). *Phys. Rev.* **65**, 117.
- PALADIN G., PASQUINI M., e SERVA M. (1994). *J. Phys. I France* **4**, 1597.
- PALMER R. G. (1982). *Adv. Phys.* **31**, 669.
- PATHRIA R. K. (1996). *Statistical Mechanics*, 2nd ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- PEIERLS R. (1936a). *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **32**, 477.
- PEIERLS R. (1936b). *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **32**, 471.
- PERK J. H. H., CAPEL H. W., ZUILHOF M. J., e SISKENS TH. J. (1975). *Physica* **81A**, 319.
- PIRES A. e HONE D. (1978). *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 43.
- RAPAPORT D. C. (1972). *J. Phys. C* **56**, 4274.
- RUELLE D. (1969). *Statistical Mechanics: Rigorous Results*. W. A. Benjamin, Inc., New York.

- RUNNELS L. K. (1972). In *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Domb C. e Green M. S., editores, vol. 2, p. 305. Academic Press, London.
- SERVA M. e PALADIN G. (1993). *Phys. Rev. Lett.* **70**, 105.
- SHERRINGTON D. e KIRKPATRICK S. (1975). *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792.
- SINGH R. R. e KOVAC J. (1988). *J. Chem. Phys.* **89**, 1083.
- SINGH R. R. e KOVAC J. (1989). *J. Chem. Phys.* **90**, 6587.
- SLOTTE P. A. (1985). *J. Phys. C* **18**, L959.
- SMITH E. R. (1970). *J. Phys. C* **3**, 1419.
- SOBOTTA G. e WAGNER D. (1979). *Z. Phys. B* **33**, 271.
- STELL G. e HEMMER P. C. (1972). *J. Chem. Phys.* **56**, 4274.
- STINCHCOMBE R. B. (1983). In *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Domb C. e Lebowitz J., editores, vol. 7, p. 152. Academic Press, London.
- SYOZI I. (1951). *Prog. Theor. Phys.* **6**, 306.
- SYOZI I. (1965). *Prog. Theor. Phys.* **34**, 189.
- THORPE M. F. (1978). *J. Phys. C* **11**, 2983.
- THORPE M. F. e BEEMAN D. (1976). *Phys. Rev. B* **14**, 188.
- THORPE M. F. e MIYAZIMA S. (1981). *Phys. Rev. B* **24**, 6686.
- TOULOUSE G. (1977). *Commun. Phys.* **2**, 115.
- VAN HOVE L. (1949). *Physica* **15**, 951.
- VIEIRA A. P. e GONÇALVES L. L. (1995). *Cond. Matt. Phys. (Ukraine)* **5**, 210.
- WILSON G. L. e BELL G. M. (1977). *J. Phys. A* **10**, L43.
- WOLFF W. F. e ZITTARTZ J. (1985). *Z. Phys. B* **60**, 185.
- WORTIS M. (1974). *Phys. Rev. B* **10**, 4665.
- YANG C. N. (1952). *Phys. Rev.* **85**, 808.
- YANG C. N. e LEE T. D. (1952). *Phys. Rev.* **87**, 404.
- YOUNG A. P. e RIEGER H. (1996). *Phys. Rev. B* **53**, 8486.