

EFEITOS DA ORDEM DE CURTO-ALCANCE EM MAGNETISMO E OUTROS  
FENÔMENOS COOPERATIVOS

Alzira Cristina M. Stein Barana

Orientador: Prof.Dr. Guillermo G. Cabrera Oyarzún

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

1984

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**

Este exemplar corresponde  
à redação final da Tese  
defendida pela aluna  
Alzira Cristina de Mello Stein Barana,  
e aprovado pela Comissão Julgadora

Campinas, 26 de março de 1984

Guillermo Cabrera

**PROF. GUILLERMO CABRERA**  
INSTITUTO DE FÍSICA  
UNICAMP - 13.100 CAMPINAS - SP.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Guillermo Cabrera pelo interesse e dedicação com que me orientou e pela entrega irrestrita de seus conhecimentos à minha formação.

A FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

# ÍNDICE

	pag.
Resumo . . . . .	
Abstract . . . . .	
CAPÍTULO I:	
Introdução . . . . .	1.0
1.1 Teoria de Campo Molecular . . . . .	2.0
1.2 O Modelo de Ising . . . . .	5.0
1.3 Correlações e Ordem de Curto Alcance . . . . .	8.0
CAPÍTULO II:	
Introdução . . . . .	12.0
2.1 O Método de Kikuchi . . . . .	13.0
2.2 Derivação da Aproximação de Bethe do Método de Variação de Clusters . . . . .	22.0
2.3 Região Crítica e Transição de Fase . . . . .	28.0
CAPÍTULO III:	
Introdução . . . . .	31.0
3.1 A Aproximação de Bethe . . . . .	33.0
3.2 O Fenômeno de Ressonância . . . . .	51.0
3.3 Conclusões . . . . .	66.0
CAPÍTULO IV:	
Introdução . . . . .	74.0
4.1 A Aproximação de Bethe para o Modelo de Ising . . . . .	77.0
4.2 A Susceptibilidade para a Árvore de Cayley . . . . .	83.0

## CAPÍTULO V:

Introdução . . . . .	91.0
5.1 O Cálculo da Função de Green . . . . .	93.0
5.2 A Solução para a Cadeia Linear . . . . .	107.0

## CAPÍTULO VI:

Introdução . . . . .	113.0
6.1 Caracterização do Sistema Biológico . . . . .	116.0
6.2 O Modelo de Gás de Rede para um Sistema de 2 Componentes . . . . .	127.0
6.3 O Método de Variação de Aglomerados e Resulta- dos Fornecidos . . . . .	137.0
Comentário Final e Conclusões . . . . .	158.0
Apêndice I . . . . .	160.0
Apêndice II . . . . .	163.0
Apêndice III . . . . .	167.0
Bibliografia . . . . .	178.0

## Resumo:

A transição ordem-desordem em sistemas tipo Ising com Spin  $1/2$  (modelo de 2 estados) é estudada para diferentes problemas caracterizados por alta cooperatividade. A universalidade manifesta por esses problemas permite descrevê-los através de um mesmo modelo estatístico, onde a natureza da interação é um parâmetro irrelevante. A admissão de correlações entre sítios na fase desordenada, com o conseqüente desenvolvimento da ordem de curto alcance, leva a resultados não previstos pela teoria de campo molecular clássica mas observados experimentalmente. A correlação entre multi-sítios pode ser incluída progressivamente usando o método de Kikuchi ou método de variação de aglomerados, de modo a descrever a transição de fase de segunda ordem. Em particular, estudamos a susceptibilidade paramagnética para um sistema magnético, especialmente no que diz respeito aos fenômenos relacionados com as propriedades da ordem de curto alcance. O resultado exato para as frequências de ressonância do aglomerado de spins é obtido através do método de funções de Green desenvolvido por Zubarev.

Uma transição de primeira ordem também pode ser descrita através do mesmo modelo seguindo o procedimento de Lee e Yang para o gás de rede (lattice gas). A transição de fase sólido-fluido para um sistema bidimensional é estudada em estreita analogia com um sistema magnético, sendo que o calor latente da transição de primeira ordem dá origem a um campo magnético efetivo dependente da temperatura, quando usado o isomorfismo com um sistema magnético.

Usamos este modelo para analisar a transição gel-fluido de bicamadas e monocamadas de lipídios, o que parece ser uma boa simulação do comportamento de membranas biológicas.

## ABSTRACT

The order-disorder transformation for the Ising model with spin  $1/2$  is studied in relation to several problems in the area of cooperative phenomena.

All those problems can be described by a two-state model and correspondingly mapped onto the Ising model, their critical behavior having universal properties no matter the details of the interaction.

Correlation effects in the disordered phase lead to short-range order, a fact not accounted for by the classical molecular field theory but responsible of several important observed properties.

Multi-site correlations can be progressively included into the theory by means of the cluster-variation method developed by Kikuchi for order-disorder transformations. In particular, the paramagnetic susceptibility for an Ising system is studied, taking into account those effects related to short-range order. An exact result for the resonance frequencies of an Ising system is obtained using the Green function formalism developed by Zubarev.

A first order phase transition can also be accounted for with the same model following the procedure of Lee and Yang for the lattice gas. The solid-fluid transition for a bidimensional system is studied in close analogy with a magnetic system, the latent heat of the transition giving origin to a temperature dependent effective magnetic field, when the natural isomorphism with the magnetic system is formulated.

This latter model is used to study the gel-fluid transition of lipid mono and bilayers, a problem which describes fairly well the behavior of biological membranes.

CAPÍTULO I

FENÔMENOS COOPERATIVOS: MODELOS SIMPLIFICADOS E APROXIMAÇÕES

Introdução

Fenômenos cooperativos são aqueles fenômenos que não podem ser interpretados em termos das propriedades de um conjunto de sistemas microscópicos distintos ligados fracamente uns aos outros, mas que devem ser entendidos em termos dos estados do conjunto como um todo, pois os estados de qualquer um dos micro-sistemas são fundamentalmente influenciados pelos estados dos demais micro-sistemas. Exemplos são a condensação dos gases, a fusão dos sólidos, transições do ponto  $\lambda$  (transições de ordem-desordem, transição do hélio líquido, transição supercondutora) e ferromagnetismo.

O detalhe ou a natureza das interações é irrelevante para o fenômeno cooperativo; ou seja, pode-se utilizar um tipo genérico para elas que o comportamento do sistema continua bem determinado. Portanto, essa universalidade manifesta por sistemas de alta cooperatividade permite que os mesmos modelos matemáticos sejam aplicados aos mais diversos problemas.

Os problemas matemáticos associados com o fenômeno cooperativo são extremamente interessantes. Diferentes modelos foram criados no sentido de descrever de modo simplificado essas interações, mas mantendo as características cooperativas básicas do sistema; por exemplo, o modelo das esferas duras para as moléculas de um líquido e a interação apenas entre primeiros vizinhos a despeito dos demais, para uma rede cristalina. No caso dos cristais pode-se contar com uma série



de soluções exatas para modelos bidimensionais. Essas soluções são muito importantes e demonstram claramente que o tipo mais simples de interação que venha a ser levado em conta pode causar alterações na natureza da solução do problema. Deste modo, diversas aproximações em torno de um modelo foram desenvolvidas na procura de uma solução mais próxima da exata.

O ferromagnetismo como resultado de um fenômeno cooperativo foi primeiramente estudado por Ising em 1925.

Por ser sua origem anterior à teoria atômica (Bohr, 1913), o modelo de campo efetivo de Weiss (1) não tem uma formulação estatística em termos de interações atômicas, mas explica de maneira fenomenológica as características de um ferromagneto.

Neste Capítulo apresentaremos o modelo de Weiss discutindo suas admissões e limitações, a interpretação quântica desse campo molecular devida à Dirac e o modelo de Ising.

### 1.1. Teoria de Campo Molecular (P. Weiss)

Na sua visão de um ferromagneto, Weiss denominou "micro-cristais" aquilo que hoje conhecemos como domínios e a cada um deles atribuiu uma magnetização espontânea (não nula) direcionada ao acaso e cuja resultante é nula na ausência de campo magnético externo. A aplicação de um campo leva os micro-cristais a orientarem-se na direção deste, de modo que se obtém a saturação da magnetização do ferromagneto. A presença dessa magnetização  $\vec{M}$  em cada domínio Weiss atribuiu à existência de um campo molecular ao qual estão sujeitos todos os "ímãs" elementares que compõem o ferromagneto. Usando essa hipótese Weiss foi capaz de reproduzir as características mais

importantes de um ferromagneto, como a magnetização espontânea abaixo da temperatura crítica  $T_c$ , a susceptibilidade acima de  $T_c$ , etc... além de ter sido a primeira teoria a conseguir uma transição de fase de segunda ordem. Entretanto, a origem desse "campo interno" ele nunca discutiu com detalhes.

Na verdade, Weiss assumiu que o campo interno ou molecular era proporcional à magnetização média do sistema. Isto equivale dizer que ele considerou apenas um "ímã elementar" e substituiu todas as suas interações com o resto do cristal por um campo efetivo. Portanto, todas as correlações instantâneas entre "ímãs" vizinhos foram desprezadas o que leva a um termo da ordem do quadrado da magnetização na expressão da energia interna do sistema. Consequentemente, o calor específico anula-se na região acima do ponto de Curie  $T_c$ , o que não condiz com resultados experimentais. Além dessa falha, o modelo de Weiss fornece expoentes críticos ruins ( $|T-T_c|^{\beta=1/2}$ ) para a magnetização próxima à região crítica (enquanto que a teoria de ondas de spins prediz  $\beta = 1/8$ ), e superestima o valor da temperatura crítica  $T_c$ .

É evidente que a solução de campo molecular é deficiente porque substitui as interações entre "ímãs" vizinhos por uma média sobre todo o cristal. Em 1925 Ising (2) atentou para esse fato e formulou um modelo estatístico para um ferromagneto unidimensional onde as interações entre spins de átomos vizinhos eram consideradas de modo empírico. Para ele, o ferromagneto consistia de dipolos magnéticos igualmente espaçados ao longo de uma linha e sujeitos a um campo magnético externo  $H$  aplicado longitudinalmente. A energia de interação  $J$  entre spins vizinhos era maior caso eles fossem paralelos e a

hamiltoniana continha apenas as componentes do spin na direção do campo:

$$H_{\text{Ising}} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z - H \sum_i \sigma_i^z \quad (1.1)$$

e às variáveis  $\sigma_i$  ele atribuiu os valores +1 e -1. O caso unidimensional não apresenta transição de fase.

Com o advento da mecânica quântica, Heisenberg (3) e Dirac deram um tratamento quântico a essas forças de interação entre spins e explicaram claramente a origem do "campo interno". Segundo eles a interação é consequência direta das restrições impostas às funções de onda pelo princípio de Pauli. As funções de onda de um par de elétrons devem ser antissimétricas com relação ao espaço e ao spin, o que faz com que a energia dependa da orientação dos spins dos elétrons - isto foi interpretado em termos da "interação" que tende a orientar o spin dos átomos. A energia de troca ou "exchange" entre pares de elétrons até então desconhecida, fica definida através das funções de onda como:

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(1) d\tau \quad (1.2)$$

Portanto, em primeira aproximação, pode-se dizer que as interações atômicas são proporcionais ao produto dos operadores de spins dos átomos. O modelo proposto por Heisenberg assume a completa isotropia do sistema (o que equivale considerar todas as direções do espaço equivalentes) e tem a seguinte hamiltoniana:

$$H = - 2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j - g\mu_B H \sum_i \sigma_i^z \quad (1.3)$$

onde o primeiro termo corresponde à interação entre spins vizinhos e o segundo é o termo de Zeeman que dá a interação de cada spin com o campo aplicado.

## 1.2. O modelo de Ising

O modelo de Ising rapidamente comentado na seção anterior é o limite do modelo de Heisenberg. Ele inclui apenas uma componente dos operadores de spin (o que corresponde ao modelo de Heisenberg altamente anisotrópico) pois considera que o acoplamento numa dada direção é muito mais forte que nas outras duas componentes.

A hamiltoniana de Heisenberg com anisotropia uniaxial forte pode ser escrita como:

$$H_{\text{Heins}} = - J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j + \sum_i K |(\sigma_i^x)^2 + (\sigma_i^y)^2|$$

No limite em que o campo de troca  $J$  for muito menor que o campo de anisotropia  $K$ ,  $(K/J) \rightarrow \infty$ , então:

$$H_{\text{Ising}} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z$$

Neste aspecto, o problema de Ising não necessita da Mecânica Quântica para sua discussão pois todas as variáveis da hamiltoniana comutam. A variável quântica  $\sigma_z$  torna-se então um escalar clássico  $\sigma$ , capaz de ter dois valores +1 e -1 correspondendo ao spin apontando na direção ou oposto ao campo aplicado, respectivamente.

A hamiltoniana desse modelo com interações de primeiros vizinhos corresponde à expressão (1.1) e sua grande utilização deve-se ao fato de ser ela o exemplo mais simples de um sistema de partículas interagentes e que no entanto descreve muitos aspectos do comportamento físico de diversos sistemas. No decorrer dos anos o modelo tem sido um excelente teste para qualquer novo método de aproximação que se disponha a estudar sistemas de partículas interagentes.

Particularmente, estamos interessados em modelos de dois estados e o modelo de Ising para spin  $S = 1/2$  fará a descrição de nossos sistemas daqui para a frente. Nestes casos, basta atribuir aos estados A e B as entidades básicas de cada sistema. A tabela (1.1) ilustra este fato e nela incluímos o caso particular da membrana biológica cujo constituinte básico são os lipídios; maiores detalhes sobre esse sistema encontram-se na tabela 1.2 e principalmente no Capítulo VI.

A equivalência entre o modelo de gás de rede e o modelo de Ising para um sistema magnético foi mostrada por Lee e Yang (5), enquanto que o problema das ligas binárias tem uma diferença que merece consideração. É fundamental lembrar que a concentração x de um certo componente da liga é sempre fixa, ao contrário dos demais casos onde as concentrações relativas das componentes A e B são funções de parâmetros externos tais como pressão, temperatura e se ajustam na situação de equilíbrio. Por exemplo, num sistema magnético a magnetização (ou momento magnético médio numa dada direção) é o equivalente da concentração e ela varia com a temperatura.

A nossa opção pela escolha desse modelo está diretamente relacionada com o objetivo principal de nossos traba-

- Modelo de dois estados (Ising com  $S = 1/2$ ) -

	estado A	estado B
sistema magnético	spin apontando na direção do campo aplicado ("up")	spin apontando na direção oposta ao campo externo ("down")
ligas binárias	átomo de um certo elemento (tipo A) - concentração $x_A$	átomo de um outro elemento (tipo B) - concentração $x_B = 1 - x_A$
lipídio	estado com moléculas na posição "trans" numa configuração ordenada  (gel)	configuração desordenada média de todas as moléculas  (fluido)
lattice-gas	estado ocupado por um átomo	buraco

(Tabela 1.1)

lhos - estudar os efeitos da ordem de curto alcance no comportamento do sistema. Este modelo nos foi suficientemente bom para descrever os efeitos da ordem de curto alcance no espectro ressonante do spin do elétron na fase paramagnética (desordenada) de um sistema magnético. Por outro lado, esse mesmo modelo é tomado como muito bom para a descrição de ligas binárias, gás e líquidos, tendo mostrado-se muito útil para o nosso estudo de lipídios que sofrem uma transição sólido-flui

do.

Atualmente são conhecidas numerosas substâncias magnéticas que são autênticos sistemas de Ising (ref. 6,7,8) e dentre as mais notáveis podemos citar  $\text{CoCs}_3\text{Br}_5$  (bidimensional) e  $\text{CoCs}_3\text{Cl}_5$ ,  $\text{DyPO}_4$  (tridimensionais).

Neste contexto é interessante identificarmos cada um dos elementos da hamiltoniana (1.1) com as quantidades envolvidas em nossos problemas; a tabela (1.2) é um resumo elucidativo das principais admissões de nossos trabalhos.

Para estarmos de acordo com nossas notações e considerações reescrevemos a eq. (1.1) como:

$$H_I = J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - H \sum_i \sigma_i^z$$

onde  $\langle ij \rangle$  é o par de átomos primeiros vizinhos interagentes; - essa será a hamiltoniana utilizada daqui em diante. Uma vez justificado o uso do modelo em nossos trabalhos e caracterizada as diferentes quantidades físicas, resta-nos uma última discussão: a importância da ordem de curto alcance.

### 1.3. Correlações e Ordem de Curto Alcance

Enquanto entendemos por ordem de longo alcance a um certo grau de correlação entre átomos diferentes independentemente da distância entre eles, a ordem de curto alcance é a correlação entre átomos bem próximos. Assim, a magnetização é o parâmetro de ordem ou a ordem de longo alcance num sistema magnético abaixo do ponto crítico  $T_c$ , pois os spins atômicos nessa região tem preferência por uma particular orientação sendo que a correlação entre eles, independe de sua sepa

	J	$\sigma$	H
sistemas magnéticos	<p>"exchange" ou constante de troca</p> <p><math>J = - J  &lt; 0</math> caso ferromagnético</p> <p><math>J =  J  &gt; 0</math> caso antiferromagnético</p>	<p>variáveis de spin de cada sítio da rede.</p> <p><math>\sigma = +1</math> ( ) paralelo ao campo externo</p> <p><math>\sigma = -1</math> ( ) oposto ao campo</p>	<p>campo magnético externo, constante.</p> <p><math>H = H_0</math></p>
ligas binárias	<p><math>J = W_{AA} + W_{BB} - 2W_{AB}</math> é o calor de mistura. <math>W_{KJ}</math> é a energia de interação do par (KJ) de átomos primeiros vizinhos.</p> <p><math>K, J = A, B</math></p>	<p><math>\sigma = +1 =</math> átomo do elemento tipo A</p> <p><math>\sigma = -1 =</math> átomo do elemento tipo B</p>	<p><math>H \equiv Z(W_{BB} - W_{AA})</math></p> <p>campo originário da diferença de energia entre os estados A e B.</p> <p>(Z = nº de 1ºs vizinhos)</p>
lipídio	<p>J = interação intermolecular efetiva = forças de van der Waals (atrativas) + atrações dipolares entre as cabeças polares + forças de repulsão por estorvo.</p> <p><math>J \equiv -(2W_{AB} - W_{BB} - W_{AA})/4</math></p>	<p><math>\sigma = +1 =</math> moléculas perpendiculares à água num estado interno ordenado ("trans") (estado A)</p> <p><math>\sigma = -1 =</math> moléculas desordenadas internamente com isomerismo "gauche". (estado B)</p>	<p><math>H \equiv \frac{\Delta S}{2} (T_M - T) =</math> campo magnético efetivo dependente da temperatura</p> <p><math>\Delta S =</math> entropia intramolecular originária da degenerescência do estado B.</p> <p><math>T_M =</math> temperatura de fusão.</p>



ração espacial. Acima de  $T_c$  este estado ordenado deixa de existir (magnetização nula) mas ainda existe uma ordem considerável no sistema refletida por um grande número de aglomerados de spins alinhados entre si - essa é a ordem de curto alcance. Portanto, a fase paramagnética ( $T > T_c$ ) é uma fase desordenada pois os spins estão direcionados ao acaso, mas a ordem de curto alcance está presente através da formação de aglomerados ou "clusters".

No modelo de campo molecular de Weiss, essa ordem de curto alcance não é considerada (pois não existem correlações) e o campo efetivo é um campo estacionário tomado pela magnetização média do cristal. Seria então, muito mais razoável assumir tal como nos modelos de Heisenberg e Ising que o campo molecular é produzido pelos spins vizinhos e que um dado spin tende a ficar paralelo aos seus vizinhos muito mais facilmente do que à magnetização média do cristal. A formação de aglomerados de spins paralelos tende então a abaixar a temperatura de Curie  $T_c$  pois a direção de orientação do aglomerado pode ser mais facilmente desviada para a direção da magnetização média. Acima de  $T_c$  os aglomerados que ainda permanecem comportam-se como grandes moléculas paramagnéticas com interações fracas, e à medida que a temperatura cresce a área dos aglomerados decresce.

Portanto, a correlação entre átomos vizinhos faz com que eles mudem de direção a todo momento e então temos as flutuações desse campo as quais são levados em conta nos modelos de Ising e Heisenberg.

Neste trabalho (modelo de Ising) essas flutuações na região crítica são consideradas de tal modo que elas não

são invariantes de escala. Note que assumimos a existência de ilhas (onde ocorre a ordem de curto alcance) de diferentes tamanhos e portanto com diferentes ordens de correlação.

Na verdade, o que acontece na região crítica é que todas as ordens de correlação estão presentes como se as ilhas fossem superpostas, de modo que as flutuações ficam invariantes face à mudança de escala. Costuma-se referir ao modelo de Weiss como aproximação de ordem zero desde que suas propriedades independem dos detalhes da estrutura da rede. As aproximações de primeira ordem são aquelas que consideram a interação entre átomos primeiros vizinhos e delas destaca-se a aproximação de Bethe (4) onde a interação de pares de átomos vizinhos é tratada exatamente e as interações com o restante do cristal são tratadas através de um campo efetivo. Essa aproximação é o limite de uma aproximação de ordem superior que é o método de Kikuchi. Nele as correlações podem ter diferentes configurações além dos pares (triângulos, quadrados, tetraedros, etc...) e elas podem ser introduzidas à medida que o tipo de rede a ser estudado exigir.

No próximo capítulo nos deteremos neste método que aplicado ao modelo de Ising será a ferramenta básica dos nossos trabalhos. A importância dessas correlações de curto alcance é tal que basta introduzi-las no modelo para que obtenhamos a cauda  $1/T^2$  para o calor específico acima de  $T_c$ , desvios da lei de Curie-Weiss para a susceptibilidade e tantos outros efeitos que serão discutidos detalhadamente nos capítulos que se seguem.

## CAPÍTULO II

## O MÉTODO DE KIKUCHI

## Introdução

A solução exata para o modelo de Ising bidimensional na ausência de campo foi dada por Onsager em 1944 (9), enquanto que na presença de campo essa solução não existe. As aproximações que levam em conta a formação de aglomerados na fase paramagnética têm suas limitações na vizinhança do ponto crítico  $T_c$ , pois a solução exata envolve uma infinidade de parâmetros de ordem, enquanto que essas aproximações levam em conta um ou dois deles apenas. Nas aproximações de primeira ordem citadas no capítulo anterior um único parâmetro de ordem está presente e portanto a procura de melhores resultados exige outros parâmetros além desse, o que nos leva à formulação de aproximação de ordem superior.

Por aproximação de ordem superior entende-se a admissão de aglomerados maiores, ou seja, a correlação entre sítios da rede vai além da correlação entre pares. Nota-se também que a estrutura da rede cristalina a ser estudada tem um papel importante na escolha da ordem das correlações. Exemplificando, uma rede quadrada bidimensional tem quatro primeiros vizinhos e não precisa de correlação além dos pares quando consideramos aglomerados formados apenas de primeiros vizinhos; no entanto, se quisermos fazer uma aproximação de ordem superior a esta (Bethe) necessitamos de ângulos e quadrados correlacionados. Já a rede triangular tem seis primeiros vizinhos e distribuídos de tal modo que as correlações fechadas

tipo triângulo não podem ser desprezadas justamente de modo a levar em conta a estrutura da rede e então a aproximação de Kikuchi para o modelo de Ising é um bom caminho a ser seguido.

A aproximação de aglomerados de Bethe (10) formulada em 1935 é o limite da aproximação de Kikuchi, onde é considerado o menor aglomerado possível que é o par de spins correlacionados e ela foi aplicada ao problema de Ising por Peierls (11). O método de Kikuchi por ser uma aproximação de ordem superior envolve aglomerados maiores contendo também correlações fechadas de átomos vizinhos.

Essas correlações podem ser consideradas progressivamente e a resolução do problema é dada pelo próprio Kikuchi através de um método iterativo que visa minimizar a energia livre. Esse método baseia-se no cálculo da entropia do sistema que sofre transformação ordem-desordem e ultimamente tem sido aplicado em uma série de trabalhos sobre ligas binárias (12,13). A equivalência entre ligas binárias e sistemas magnéticos (5) nos levou a seguir este mesmo caminho em nossos trabalhos.

A idéia desse capítulo é discutir detalhadamente o método de Kikuchi no que diz respeito ao cálculo da entropia, comentar a validade desse método aplicado ao problema de Ising para diferentes regiões de temperatura ( $T > T_c$  e  $T < T_c$ ) e os problemas de cálculo numérico envolvidos na solução do problema (apêndice I).

## 2.1. O método de Kikuchi

A aproximação de Kikuchi (14) ou método de varia-

ção de aglomerado procura construir um conjunto de  $L$  arranjos, adicionando-se uma unidade a cada arranjo ao mesmo tempo. A razão entre o número de spins "up" e "down" ou entre átomos de um tipo  $A$  e de outro  $B$  deve ser mantida constante durante o processo, assim como a razão entre os diferentes tipos de configuração que podem ser construídas. Calcula-se então o número desses arranjos ou configurações que podem ser formados, mantendo-se as restrições acima citadas. Deste modo determina-se a entropia do conjunto e o estado de equilíbrio do sistema é determinado minimizando a energia livre total em relação às variáveis existentes.

O método pode ser melhor entendido baseando-se no esquema que descreveremos abaixo.

Como esse é um método hierárquico de se introduzir correlações para o cálculo da entropia, vamos exemplificá-lo usando um tipo de rede que exija além de variáveis de sítio e correlações de pares uma correlação de ordem maior: - a rede triangular bidimensional.

A figura (2.1) ilustra esse tipo de rede e observa-se que ela tem  $Z = 6$  primeiros vizinhos. Aqui, os primeiros vizinhos também são vizinhos entre si de modo que correlações fechadas como as de triângulo não podem ser desprezadas. Outros tipos de rede como uma cúbica simples, por exemplo, necessitam de configurações de ângulos ( $\triangle$ ) e quadrados ( $\square$ ), enquanto que uma rede cúbica de face centrada exige desde sítios até configurações de tetraedros se quisermos levar em conta corretamente a estrutura topológica da rede.

A figura (2.2) nos auxiliará na construção de uma rede triangular bidimensional. A idéia é construir o cristal que tem essa estrutura cristalina colocando-se átomo por átomo

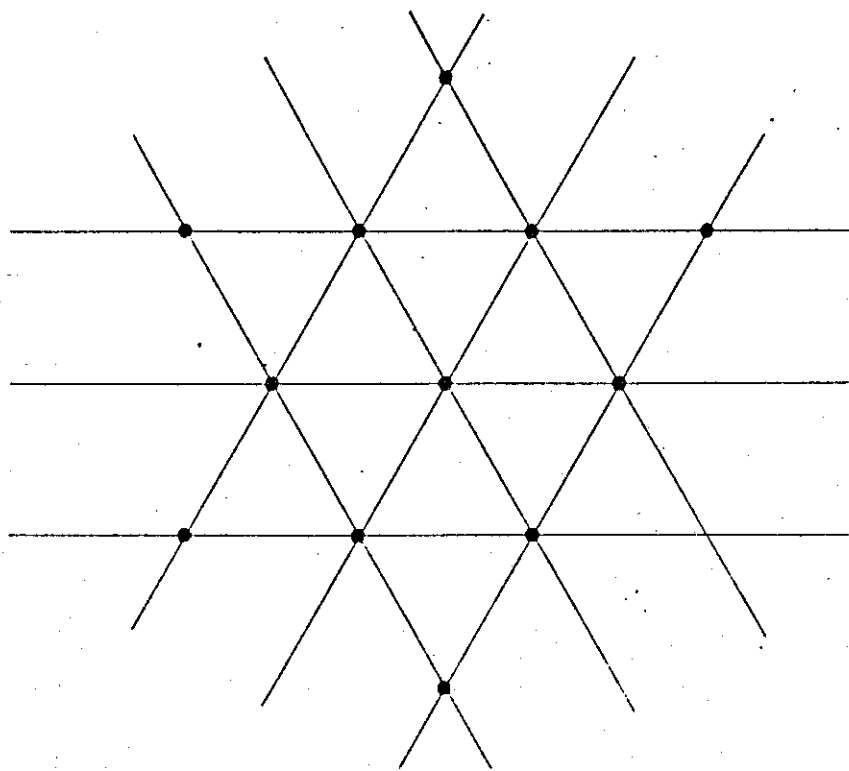


Fig. 2.1

Rede triangular bidimensional com número de coordenação  $z = 6$ .

Há uma peculiaridade (também presente na estrutura f.c.c.) que os primeiros vizinhos de um dado sítio são também primeiros vizinhos entre si.

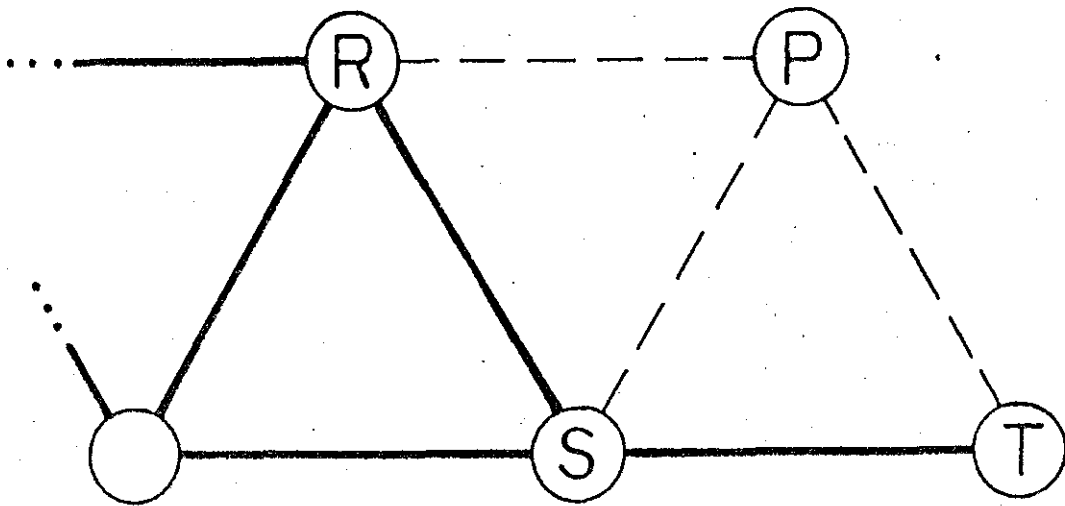


Fig. 2.2

Construção da rede triangular para ilustrar o procedimento de Kikuchi. Todos os sítios unidos por ligações contínuas estão preenchidos de modo consistente com a estatística. O número de modos de se preencher o sítio P tal que as ligações e os triângulos estejam distribuídos corretamente ("r.d.") é o objeto de cálculo desse método.

mo nos diferentes sítios da rede. Essa distribuição de átomos não é ao acaso mas deve ser feita de modo que algumas restrições sejam obedecidas:

1) A razão entre as diferentes configurações é uma constante.

Sejam:

$P_i$  = probabilidade de se encontrar um sítio  $i$  da rede em um dos dois estados possíveis ( $i = A, B$ )

$P_{ij}$  = probabilidade de se encontrar as diferentes configurações de estado do par correlacionado ( $ij$ ), sendo  $\gamma_{ij}$  a degenerescência de cada configuração.

$P_{ijk}$  = probabilidade de se encontrar as diferentes configurações de estado de três sítios correlacionados em triângulo, sendo  $\beta_{ijk}$  a degenerescência de cada configuração.

Então, a restrição 1) pode ser escrita na forma da normalização dessas probabilidades como:

$$\sum_{i=A,B} P_i = \sum_{i,j=A,B} \gamma_{ij} P_{ij} = \sum_{i,j,k=A,B} \beta_{ijk} P_{ijk}$$

(2.1)

As tabelas que compõem a figura (2.3) ilustram essas configurações, bem como suas respectivas degenerescências.

2) Vínculos

$$P_A = P_{AA} + P_{AB}$$

$$P_{AA} = P_{AAA} + P_{AAB}$$

$$P_B = P_{BA} + P_{BB}$$

$$P_{BB} = P_{BBB} + P_{BBA}$$

$$P_{AB} = P_{ABA} + P_{ABB}$$

(2.2)



SITIO	Prob = P
$\oplus$	$P_A$
$\ominus$	$P_B$

Configuraçõo	Prob = $P_{ij}$	Degen = $\gamma_{ij}$	$\epsilon_{ij}$
$\oplus \text{---} \oplus$	$P_{AA}$	1	+j
$\oplus \text{---} \ominus$	$P_{AB}$	2	-j
$\ominus \text{---} \ominus$	$P_{BB}$	1	+j

Configuraçõo	Prob = $P_{ijk}$	Degen = $\beta_{ijk}$
	$P_{AAA}$	1
	$P_{AAB}$	3
	$P_{BBA}$	3
	$P_{BBB}$	1

Fig. 2.3.

Quando essas condições são obedecidas dizemos que uma certa configuração tem distribuição correta ("r.d." (right distribution)). Após todos os sítios do cristal terem sido preenchidos corretamente ("r.d."), resta-nos ocupar o sítio  $\underline{P}$  (vide fig. 2.2) e calcular de quantas maneiras isso pode ser feito de modo que os triângulos  $\overline{RSP}$  e  $\overline{STP}$  sejam "r.d.". O processo é feito em três passos:

i) coloca-se um átomo em  $\underline{P}$  de modo que o triângulo  $\overline{RSP}$  tenha distribuição correta "r.d." independentemente do que seja o triângulo  $\overline{STP}$ .

Então, assumindo que a ligação  $\overline{RS}$  é "r.d.", coloca-se um átomo no sítio  $\underline{P}$  de tal modo que o triângulo  $\overline{RSP}$  seja "r.d.". O número de maneiras de se fazer esse processo é simbolizado como:

$$Q_{\overline{RSP}} = \frac{\{\text{ligação RS}\}}{\{\text{triângulo RSP}\}} \equiv \frac{X_L}{Y_L} \quad (2.3)$$

onde

$$X_L \equiv \prod_{i,j=A,B} (P_{ij}^L)! \quad (2.4)$$

$$Y_L \equiv \prod_{i,j,k=A,B} (P_{ijk}^L)! \quad (2.5)$$

ii) Agora, calcula-se o número de modos de se colocar um átomo no sítio  $\underline{P}$ , sendo que o triângulo  $\overline{STP}$  seja "r.d.", independentemente do triângulo  $\overline{RSP}$ . Esse número é exatamente o mesmo que calculamos acima:

$$Q_{\overline{STP}} = \frac{\{\text{---}\cdot\}}{\{\triangle\}} = \frac{\{\text{ligação ST}\}}{\{\text{triângulo STP}\}} \equiv \frac{X_L}{Y_L} \quad (2.6)$$

iii) Se os processos acima fossem independentes o número total de modos de se colocar um átomo em  $\underline{P}$  seria o produto das quantidades  $Q_{\overline{RSP}}$  e  $Q_{\overline{STP}}$ . Entretanto, esse não é o caso e precisamos incluir um fator de correção. No método de Kikuchi essa correção é feita dividindo-se o produto  $Q_{\overline{SRP}} Q_{\overline{STP}}$  pelo número de modos de se colocar o átomo em  $\underline{P}$  independentemente do que esteja no sítio T. Esse número é dado por:

$$Q_{\overline{PT}} = \frac{\{\bullet\}}{\{\text{---}\cdot\}} = \frac{\{\text{sítio P}\}}{\{\text{ligação PT}\}} \equiv \frac{W_L}{X_L} \quad (2.7)$$

onde

$$W_L \equiv \prod_{i=A,B} (p_i L)! \quad (2.8)$$

Portanto, o número total de modos de se colocar um átomo em  $L$  sítios  $\underline{P}$  equivalentes nos  $L$  sistemas idênticos do conjunto é:

$$Q_P = \frac{Q_{\overline{RSP}} \cdot Q_{\overline{STP}}}{Q_{\overline{PT}}} = \frac{\{\text{---}\cdot\}^2}{\{\triangle\}^2} \times \frac{\{\text{---}\cdot\}}{\{\bullet\}} = \frac{\{\text{---}\cdot\}^3}{\{\triangle\}^2 \{\bullet\}}$$

$$= \frac{X_L^3}{Y_L^2 \cdot W_L} = \prod_{i,j=A,B} \frac{(P_{ij} L)^3}{\prod_{i,j,k=A,B} (P_{ijk} L)^2 \prod_{i=A,B} (P_i L)!} \quad (2.9)$$

Desde que temos  $N$  átomos e estamos interessados em um sistema representativo do conjunto todo, a entropia fica:

$$S = k_B \ln(Q_p)^{N/L} = k_B \frac{N}{L} \ln(Q_p) \quad (2.10)$$

$k_B$  = constante de Boltzmann.

Usando a aproximação de Stirling, a equação (2.9) fica reescrita como:

$$S_{\Delta}(\text{Kikuchi}) = Nk_B \left\{ 3 \sum_{i,j=A,B} P_{ij} \ln P_{ij} - 2 \sum_{i,j,k=A,B} P_{ijk} \ln P_{ijk} - \sum_{i=A,B} P_i \ln P_i \right\} \quad (2.11)$$

Conhecida a entropia pode-se escrever a energia livre

$$F = U - TS \quad (2.12)$$

a qual, minimizada, dá a condição de equilíbrio do sistema.

Revisando todos os cálculos envolvidos nessa aproximação podemos descrevê-la resumida e generalizadamente com o seguinte procedimento:

- i) Escolhe-se a forma básica do aglomerado
- ii) Constroe-se todas as possíveis configurações desse aglomerado básico e dos seus subclusters, distribuindo-se as espécies atômicas nos pontos da rede pertencentes ao aglomerado
- iii) À cada configuração atribui-se a sua probabilidade  $P$  de ocorrência.
- iv) A entropia  $S$  do sistema é escrita em função dessas probabilidades à partir do cálculo dos fatores combinatórios dos

diferentes arranjos.

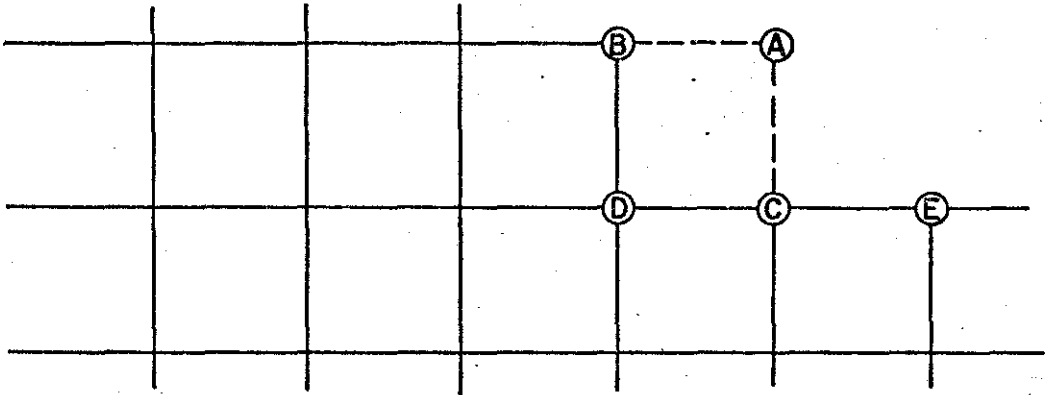
v) A energia livre é decorrência direta do cálculo de  $S$  e faz-se a sua minimização, resultando um sistema de equações algébricas não lineares.

vi) Resolve-se essas equações. Os valores das variáveis que satisfazem esse conjunto de equações formam o estado de equilíbrio do sistema.

## 2.2. Derivação da Aproximação de Bethe do Método de Variação de Cluster

Após os trabalhos pioneiros de Bragg-Williams e Bethe sobre o problema de ordem-desordem, muitas outras tentativas foram feitas no sentido de melhorar essas aproximações - o método desenvolvido por Kikuchi foi uma delas. Como já mostramos na seção anterior, o método baseia-se na construção de fatores combinatórios ( $Q$ ) os quais dão a entropia do sistema em termos das figuras básicas de cluster. Este método é uma extensão do trabalho original de Bethe no sentido de que ele leva em conta a correlação entre elementos (átomos, moléculas, spins, etc.) de maneira mais detalhada que este último, e também porque ele dá a possibilidade de se incluir as energias de interação entre elementos mais distantes que os primeiros vizinhos. A proposta dessa seção (como explicita o título) é calcular os fatores combinatórios para uma rede quadrada bidimensional, usando apenas configurações de pares e então mostrar que os resultados matemáticos obtidos são os mesmos que aqueles fornecidos pelo método de Bethe original. Esse cálculo será feito sucintamente (pois todo o processo

já é conhecido da seção 2.1) partindo da construção de uma rede quadrada tal como mostra a figura 2.4.



(FIG. 2.4)

Vamos procurar o fator combinatório que surge da adição do elemento A na rede, tal que as novas ligações BA e CA sejam corretas "r.d.", uma vez que todo o resto da rede está distribuído corretamente. O número de modos de se fazer essa ligação BA corretamente, independente do que seja a CA é:

$$Q_{BA} = \frac{W_L}{X_L} \quad (2.13)$$

A ligação BA estando correta, falta acertar CA para que ela também seja "r.d.". A probabilidade de que a ligação CA seja "r.d." é dada por:

$$\Gamma = \frac{W_L}{X_L} \div \frac{L!}{W_L} = \frac{W_L^2}{X_L L!} \quad (2.14)$$

Portanto, o número de arranjos que podem ser feitos à partir da colocação correta do elemento A na rede é:

$$Q_A = \frac{W_L^3}{X_L^2 L!} = \frac{\pi_i (p_i L)^3!}{\pi_{i,j} (p_{ij} L)^2! L!} \quad (2.15)$$

Logo, a entropia fica:

$$S_{\text{Kikuchi}} = \frac{Nk_B}{2} \left[ 3 \sum_i p_i \ln p_i - Nk_B^2 \sum_{ij} p_{ij} \ln p_{ij} \right] \quad (2.16)$$

ou seja

$$S_{\text{Kikuchi}} = \frac{Nk_B}{2} \left\{ (Z-1) \sum_i p_i \ln p_i - Z \sum_{ij} p_{ij} \ln p_{ij} \right\} \quad (2.17)$$

Embora seja usual a afirmação de que este método dá exatamente os mesmos resultados matemáticos que a aproximação original de Bethe, esta equivalência não é assim tão intuitiva. Para obtê-la pense na mesma rede quadrada considerada anteriormente, sendo que agora ela é subdividida em 2 sub-redes  $\alpha$ ,  $\beta$  interpenetrantes. Cada sítio pode ter dois estados  $A$  e  $B$  e define-se a concentração de átomos do tipo  $A$  como:

$$x \equiv \frac{N}{2} (P_A^\alpha + P_A^\beta) \quad (2.18)$$

logo

$$1-x = \frac{N}{2} (P_B^\alpha + P_B^\beta) \quad (2.19)$$

onde  $N$  é o número total de sítios e  $P$  as probabilidades de encontrar-se um sítio num determinado estado. A condição de normalização (2.1) continua válida e vamos denominar  $M$  ao parâmetro que especifica o estado de ordem de longo alcance. No es-

tado desordenado  $M = 0$  e as probabilidades são todas equivalentes, então:

$$P_A^\alpha (M=0) = xN = P_A^\beta \quad (2.20)$$

$$P_B^\alpha (M=0) = (1-x)N = P_B^\beta \quad (2.21)$$

No estado ordenado ( $M = 1$ ) temos:

$$P_A^\alpha (M=1) = 2xN \quad (2.22)$$

$$P_A^\beta (M=1) = 0$$

$$P_B^\alpha (M=1) = (1-2x)N \quad (2.23)$$

$$P_B^\beta (M=1) = N$$

Então, em termos do parâmetro  $M$  essas probabilidades podem ser generalizadas como:

$$P_A^\alpha = x(1+M)N \quad (2.24)$$

$$P_A^\beta = x(1-M)N \quad (2.25)$$

$$P_B^\alpha = N \{1-x(1+M)\} \quad (2.26)$$

$$P_B^\beta = N \{1-x(1-M)\} \quad (2.27)$$

Os vínculos da relação (2.2) devem ser mantidos e denotando



por  $\gamma$  a concentração de pares de sítios do tipo AA; o número dos diferentes pares que podem ocorrer ficam dados por:

$$P_{AA}^{\alpha\beta} = Z\gamma N \quad (2.28)$$

onde  $Z$  é o número de primeiros vizinhos.

$$P_{AB}^{\alpha\beta} = NZ [x(1+M) - \gamma] \quad (2.29)$$

$$P_{BA}^{\alpha\beta} = NZ [x(1-M) - \gamma] \quad (2.30)$$

$$P_{BB}^{\alpha\beta} = NZ [1 - 2x + \gamma] \quad (2.31)$$

A energia livre  $F$  é definida em termos da energia interna  $U$  e da entropia  $S$  que já foi obtida na expressão (2.17). Sendo  $W_{ij}$  a energia de interação de pares de sítios e somando na expressão da entropia sobre todos os sítios e todos os estados possíveis, a energia livre fica da seguinte forma:

$$\begin{aligned} F = & ZN(1-2x)W_{BB} + 2ZNxW_{AB} + ZN\gamma(W_{AA} + W_{BB} - 2W_{AB}) + \\ & + k_B TZN \{ \gamma \ln \gamma + [x(1+M) - \gamma] \ln [x(1+M) - \gamma] + [x(1-M) - \gamma] \ln \\ & [x(1-M) - \gamma] + [1 - 2x + \gamma] \ln [1 - 2x + \gamma] \} - k_B T(Z-1)N \{ x(1+M) \ln \\ & [x(1+M)] + [x(1-M)] \ln [x(1-M)] + [1 - x(1+M)] \ln [1 - x(1+M)] + \\ & + [1 - x(1-M)] \ln [1 - x(1-M)] \} \quad (2.32) \end{aligned}$$

O estado de equilíbrio é dado pelas condições de  $F$  mínima, ou seja:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial F}{\partial \gamma} = 0$$

resultando

$$\frac{W_{AA} + W_{BB} - 2W_{AB}}{k_B T} = \frac{\ln\{[x(1+M) - \gamma][x(1-M) - \gamma]\}}{\gamma(1-2x + \gamma)} \quad (2.33)$$

$$Z \ln \left\{ \frac{x(1+M) - \gamma}{x(1-M) - \gamma} \right\} + (Z-1) \ln \left\{ \frac{(1-M)[1-x(1+M)]}{(1+M)[1-x(1-M)]} \right\} = 0 \quad (2.34)$$

Trabalhando estas relações obtemos a expressão para a temperatura crítica que é:

$$e^{\frac{W_{AA} + W_{BB} - 2W_{AB}}{k_B T_c}} = \frac{4 \left(\frac{Z}{Z-2}\right)^2 x(1-x)}{1 - \left(\frac{Z}{Z-2}\right)^2 (1-2x)^2} \quad (2.35)$$

Na aproximação de Bethe, a concentração  $x = 1/2$  e portanto a temperatura de transição  $T_c$  deve ser:

$$e^{\frac{W_{AA} + W_{BB} - 2W_{AB}}{k_B T_c}} = \left[ \frac{Z}{(Z-2)} \right]^2 \quad (2.36)$$

o que corresponde exatamente à expressão original obtida por Bethe, assim como as relações (2.33) e (2.34) quando escritas em termos das probabilidades.

Como já citamos anteriormente a derivada da energia livre  $F$  em relação aos parâmetros independentes do siste-

ma leva à condição de equilíbrio. O conjunto de equações acopladas obtido é na maioria das vezes não linear e a resolução simultânea dessas equações nem sempre é fácil. O método iterativo de Newton-Raphson tem sido extensivamente usado para resolver este sistema, mas é um cálculo numérico que exige diferenciais, inversão de matrizes e por isso a dificuldade em aplicá-lo é bastante grande. Além disso, este método numérico tem falhado em muitos casos de interesse pois é uma técnica puramente matemática que não parte de admissões físicas próprias de cada problema.

A mais recente proposta para se resolver essas equações acopladas partiu do próprio Kikuchi (ref. 15) sugerindo um novo método iterativo no qual a convergência da iteração é garantida pelo teorema do tipo H de Gibbs. O processo de cálculo utilizado leva sempre a uma solução estável independente dos valores iniciais considerados. A energia livre sempre decresce com a iteração e o sistema tem como único caminho a convergência para a solução estável (situação de mínima energia livre). A discussão mais detalhada deste método numérico pode ser encontrada no apêndice I.

### 2.3. Região Crítica e Transição de Fase

O método de variação de cluster aplicado ao problema de Ising é (como já temos insistentemente afirmado) uma tentativa de se melhorar os resultados de campo molecular introduzindo correlações na fase paramagnética desordenada. Essas flutuações do campo efetivo agora introduzidas, se fazem sentir de maneira mais marcante na vizinhança do ponto crítico, onde os spins se tornam extremamente sensíveis. A própria teoria de

Landau (16) para transição de fase de segunda ordem desprezou as flutuações no parâmetro de ordem (quando  $T \approx T_c$ ), mas chegou a resultados que acusavam a produção de flutuações em grande escala nesse parâmetro. É de se esperar que a aproximação de Kikuchi forneça expoentes críticos ruins (e portanto um comportamento não muito correto na região crítica) uma vez que apesar das flutuações consideradas ela ainda carrega consigo vestígios de campo molecular. A temperatura crítica onde ocorre a transição de fase de segunda ordem se aproxima mais do valor exato do que as teorias de campo molecular tradicionais. O próprio cálculo numérico feito através do método iterativo natural necessita de um número infinito de iterações para convergir, no ponto onde ocorre a transição de fase de segunda ordem. Fora da região crítica e principalmente acima de  $T_c$  os resultados fornecidos pela teoria de Kikuchi são bastante bons descrevendo efeitos interessantes devidos à formação de aglomerados.

A aproximação de Grupo de Renormalização (cálculo dos expoentes críticos) (17), está muito bem definida na região crítica onde se atribui a hipótese de "scaling" e as flutuações no parâmetro de ordem dominam. Essa região é definida como sendo aquela em que  $\epsilon \equiv \frac{T-T_c}{T_c} \rightarrow 0$ , de fato, para materiais magnéticos, a evidência experimental indica que ela varia entre  $\epsilon \lesssim 10^{-2}$  e  $10^{-1}$ . Define-se então o comprimento de correlação  $\zeta$  como uma medida da distância sobre a qual as flutuações dos spins estão correlacionadas

$$\zeta \propto |T-T_c|^{-\nu}$$

No ponto crítico  $T_c$ ,  $\xi \rightarrow \infty$  o que significa que aí ele é o único comprimento relevante, ou seja, admite-se que as grandes regiões de spins e não os detalhes em pequena escala é que contribuem para a física do fenômeno crítico.

Nota-se portanto que não existe uma teoria completa que descreva o comportamento do sistema magnético antes, durante e depois da transição de fase - cada região é descrita por um tipo de aproximação. A teoria de campo molecular, por exemplo, falha para  $\epsilon \approx 1/Z$ , onde  $Z$  é o número de primeiros vizinhos; então estima-se a grosso modo que a região crítica é aquela para qual  $\epsilon < 10^{-1}$ . Já na fase paramagnética ( $\epsilon \sim 1.0$ ) a ordem de curto alcance pode ser levada em conta usando algumas teorias de campo efetivo que incluem flutuações, mas aí os expoentes críticos não são bons.

Deve-se notar, no entanto, que excetuando o modelo de Ising bidimensional não existe nenhuma teoria analítica que prediga os valores para os expoentes críticos.

## CAPÍTULO III

EFEITOS DA ORDEM DE CURTO ALCANCE NO ESPECTRO RESSONANTE  
DE UM CLUSTER DE SPINS

## Introdução

Grupos experimentais de Ressonância Magnética (18,19) tem observado dois efeitos bem destacados em seus espectros ressonantes: i) um deles é o deslocamento das linhas de ressonância para altas frequências quando a temperatura é abaixada em direção à temperatura crítica; ii) outro é a quebra dessas linhas.

Especulações os levaram a pensar na existência de um campo médio associado com a "exchange" entre os componentes do cristal, o qual induzia o sistema ressonante a esse tipo de comportamento. Motivados por essas informações vamos estudar um sistema magnético usando uma teoria de campo médio que incluía correlações na fase paramagnética.

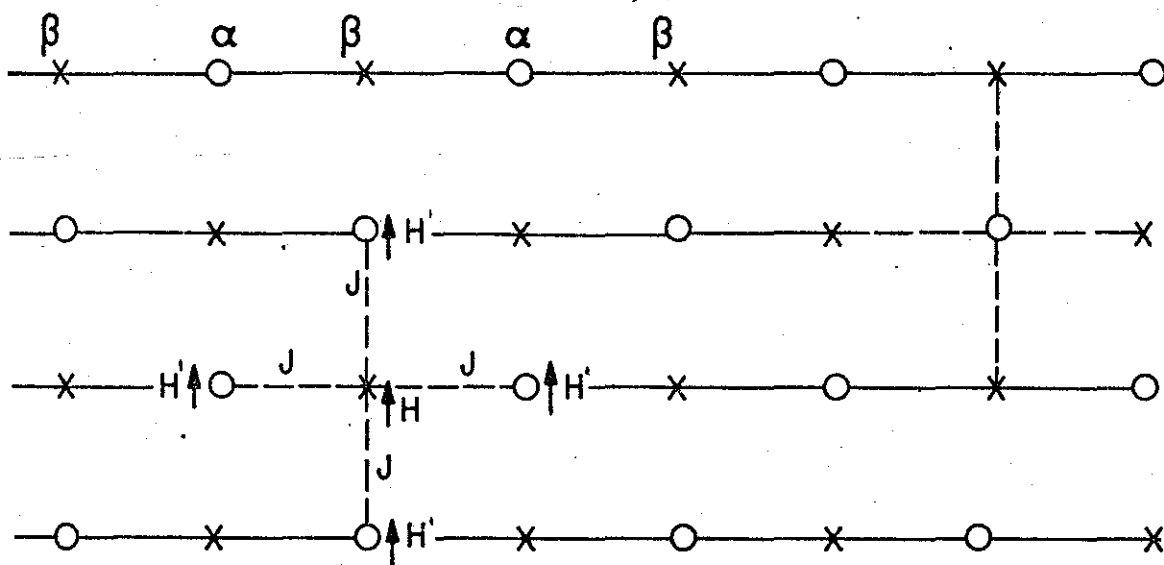
A idéia é seguir a aproximação da referência (12) onde Moran-Lopez e Falicov tratam o problema de Ising a nível da aproximação de Bethe para estudar a transição ordem-desordem em ligas binárias. Faremos portanto um estudo baseado na aproximação de pares para a energia interna, usando o método de Kikuchi na mesma ordem de aproximação para calcular a entropia do sistema. A ordem de curto alcance se manifesta com a formação de aglomerados na fase paramagnética, e estes aglomerados serão analisados face à sua ressonância quando se considera as transições de "spin-flip" do átomo central envolto em uma camada de primeiros vizinhos congelados.

Para cristais fortemente anisotrópicos, isto é num sistema de spins quase Ising, essa idéia de aglomerados ressonantes não é absurda e pode-se detetar experimentalmente (20,21) a existência de um tipo diferente de excitação que costuma-se chamar "excitação de aglomerados de spins". Na verdade, a ressonância do aglomerado de spins é uma das excitações localizadas existentes num sistema de spins quase Ising. A mais simples e fundamental delas que carrega o carácter localizado consiste de um único spin que pode virar (spin-flip) no interior de um conglomerado que produz um campo efetivo nulo no sítio deste spin. Por outro lado, pode-se também observar a ressonância desses aglomerados em sistemas Ising bi e tridimensionais. É importante notar que o estado de aglomerados de spins não é um auto-estado se o sistema for do tipo Heisenberg, pois aí os termos como  $J_{ij} S_i^+ S_j^-$  da hamiltoniana atuam de modo a misturar o estado localizado do aglomerado de spins com os outros estados. No sistema de Ising, entretanto, o estado localizado de aglomerado é um auto-estado exato porque não existem as componentes transversais de spin. A aplicação de um campo magnético externo perpendicular ao plano leva à ressonância do aglomerado na região de frequência de microondas. Medidas em  $\text{FeCl}_2$ , um antiferromagnético tipo Ising bidimensional, mostram que a ressonância do aglomerado de spins acontece próximo a  $20^\circ\text{K}$ .

Usando a teoria acima mencionada desenvolveremos nas próximas seções o estudo simultâneo dos casos ferro e antiferromagnético de um cristal com  $Z$  primeiros vizinhos interagentes. (22)

## 3.1. A Aproximação de Bethe

Como descrevemos na introdução o modelo de Ising ( $S = 1/2$ ) de dois estados será aplicado a um cristal magnético admitindo-se a formação de aglomerados de spins onde sítios primeiros vizinhos se correlacionam aos pares. O intuito de estudar simultaneamente os casos ferromagnético e antiferromagnético nos leva a dividir a rede cristalina em duas subredes equivalentes (interpenetrantes  $\alpha$  e  $\beta$  e a cada um de seus sítios atribui-se dois possíveis estados  $A$  e  $B$  (spin "up" e spin "down", respectivamente). Os primeiros vizinhos de um sítio  $\alpha$  são todos do tipo  $\beta$  e vice-versa (ver fig. 3.1). Note que esse é um caso bastante especial onde as duas subredes tem a mesma simetria e todos os vizinhos de um tipo são de outro tipo.



(FIG. 3.1)

(Uma rede quadrada bidimensional dividida em 2 subredes  $\alpha$  e  $\beta$ , com cluster de 4 primeiros vizinhos ( $Z = 4$ ).



Nossa atenção estará voltada para o aglomerado de spins: um conjunto de sítios consistindo de um átomo central rodeado de seus  $Z$  primeiros vizinhos. A interação entre o átomo central e os sítios primeiros vizinhos é tratada exatamente e usa-se o campo efetivo para levar em conta as interações dessa primeira camada com o resto do cristal. Na presença de um campo magnético externo  $H$ , o campo atuando no spin central é ele próprio e um campo adicional  $H_{ef}$  atua sobre os spins da 1ª camada de vizinhos. Portanto:

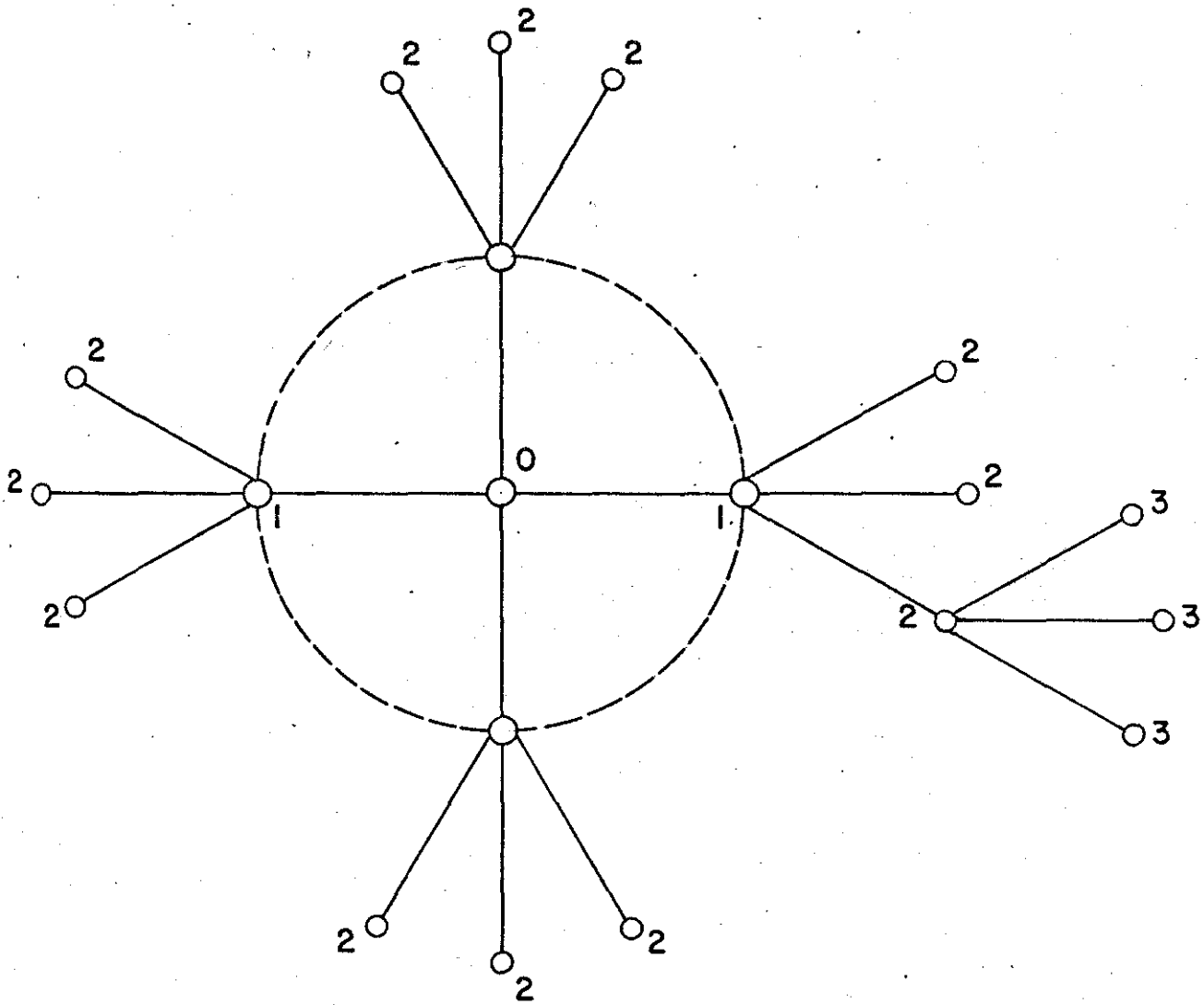
$$H' = H + H_{ef} \quad (3.1)$$

Todos os sítios são equivalentes e nenhum deles é privilegiado para ser o centro do aglomerado. Aqui as correlações fechadas não são levadas em conta, ou seja, os primeiros vizinhos só interagem através do campo efetivo, e portanto essa aproximação deve ser rigorosamente correta para uma rede de número de coordenação  $Z$  que não contenha circuitos fechados. Esta é a rede de Bethe ou árvore de Cayley.

Tal árvore é uma estrutura onde cada átomo tem o mesmo número de vizinhos com os quais interage aos pares através de uma única trajetória (não existem caminhos fechados). Na realidade, a aproximação de Bethe corresponde ao centro dessa árvore e pode-se notar isto através da figura 3.2.

Para ir do átomo  $0$  (central) ao átomo  $2$  não existe outro caminho a não ser aquele que passe pelo átomo  $1$ .

Isto nos leva a uma característica importante da aproximação de Bethe: a forma das funções termodinâmicas bem



(FIG. 3.2)

como a transição dependem apenas do número de coordenação (Z) da rede.

Esse aglomerado será descrito pela hamiltoniana de Ising de dois estados:

$$H_{\text{Ising}} = J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - H \sum_i \sigma_i^z \quad (3.2)$$

onde  $\langle ij \rangle$  é o par de spins primeiros vizinhos e H é um campo

magnético externo. Os operadores  $\sigma_i$  podem ter apenas dois valores  $\sigma = +1(A)$  e  $\sigma = -1(B)$ . Quanto à interação de troca; para  $J = -|J| < 0$  temos o caso ferromagnético, enquanto que  $J = |J| > 0$  corresponde ao caso antiferromagnético.

É bom lembrar o que já foi dito na seção 1.2 sobre a hamiltoniana de Ising que é o fato dela incluir interações só entre primeiros vizinhos e destacar agora que este fato não implica muita coisa sobre correlações. Elas podem existir em ordem diferentes ou não existir mesmo quando as interações são entre pares vizinhos. Aqui particularmente, essa hamiltoniana será tratada no decorrer do problema à nível da aproximação de Bethe admitindo-se apenas a correlação entre pares de sítios vizinhos.

Uma vez que as correlações existentes no sistema são as de pares, é preciso conhecer as probabilidades de ocorrência de cada tipo de configuração. Define-se então probabilidades de sítio  $P_K^V$  como a probabilidade de encontrarmos um spin no estado  $K(K=A,B)$  num sítio do tipo  $v(v = \alpha, \beta)$ . São ao todo quatro dessas probabilidades  $P_A^\alpha, P_B^\alpha, P_A^\beta, P_B^\beta$ .

Para as probabilidades de pares todas as possibilidades estão listadas na tabela (3.1), bem como suas respectivas energias de interação. Para as estruturas consideradas temos apenas quatro dessas ligações e as denotamos por  $P_{AA}^{\alpha\beta}$ ,  $P_{AB}^{\alpha\beta}$ ,  $P_{BA}^{\alpha\beta}$ ,  $P_{BB}^{\alpha\beta}$ .

Ligação		Probabilidade	Energia de interação
$\alpha$	$\beta$		
A	A	$P_{AA}^{\alpha\beta}$	J
A	B	$P_{AB}^{\alpha\beta}$	-J
B	A	$P_{BA}^{\alpha\beta}$	-J
B	B	$P_{BB}^{\alpha\beta}$	J

Tabela 3.1

Essas probabilidades requerem uma normalização:

$$P_A^\alpha + P_B^\alpha = 1 \quad , \quad P_A^\beta + P_B^\beta = 1 \quad (3.3)$$

$$P_{AA}^{\alpha\beta} + P_{AB}^{\alpha\beta} + P_{BA}^{\alpha\beta} + P_{BB}^{\alpha\beta} = 1 \quad (3.4)$$

e estão vinculadas pelo fato de que podemos ter um spin no estado A (ou B), no sítio  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) independente do que ele tenha como vizinhos.

$$P_A^\alpha = P_{AA}^{\alpha\beta} + P_{AB}^{\alpha\beta} \quad (3.5)$$

$$P_B^\alpha = P_{BB}^{\alpha\beta} + P_{BA}^{\alpha\beta} \quad (3.6)$$

Temos portanto três parâmetros independentes e definimos dois deles como sendo de longo alcance (magnetização nas duas sub-redes) e um de ordem de curto alcance (que é a função de correlação entre spins vizinhos).

$$M_\alpha \equiv P_A^\alpha - P_B^\alpha \quad (3.7)$$

$$M_{\beta} \equiv P_B^{\beta} - P_A^{\beta} \quad (3.8)$$

$$\eta \equiv P_{AA}^{\alpha\beta} - P_{AB}^{\alpha\beta} - P_{BA}^{\alpha\beta} + P_{BB}^{\alpha\beta} \quad (3.9)$$

Trabalhando com as relações (3.3) → (3.9) obtemos expressões para as probabilidades em função dos três parâmetros:

$$P_A^{\alpha} = \frac{1}{2} + \left(\frac{\Sigma + \Delta}{2}\right) \quad P_A^{\beta} = \frac{1}{2} - \left(\frac{\Sigma - \Delta}{2}\right) \quad (3.10)$$

$$P_B^{\alpha} = \frac{1}{2} - \left(\frac{\Sigma + \Delta}{2}\right) \quad P_B^{\beta} = \frac{1}{2} + \left(\frac{\Sigma - \Delta}{2}\right) \quad (3.11)$$

$$P_{AA}^{\alpha\beta} = \frac{1 + \eta + 2\Delta}{4} \quad (3.12)$$

$$P_{AB}^{\alpha\beta} = \frac{1 - \eta + 2\Sigma}{4} \quad (3.13)$$

$$P_{BA}^{\alpha\beta} = \frac{1 + \eta - 2\Delta}{4} \quad (3.14)$$

$$P_{BB}^{\alpha\beta} = \frac{1 - \eta - 2\Sigma}{4} \quad (3.15)$$

onde

$$\Delta \equiv (M_{\alpha} - M_{\beta})/2 = \frac{M_{total}}{2} \quad (3.16)$$

$$\Sigma \equiv (M_{\alpha} + M_{\beta})/2 \quad (3.17)$$

A energia interna pode ser encontrada usando os diagramas da tabela 3.1 e a definição (3.9) para o parâmetro de curto alcance. Veja, se o spin central do aglomerado é do tipo A, então  $z P_{AB}^{\alpha\beta}$  dos seus primeiros vizinhos são do tipo B e

$z P_{AA}^{\alpha\beta}$  são do tipo A. A energia de troca associada ao aglomerado fica:

$$Jz P_{AA}^{\alpha\beta} - Jz P_{AB}^{\alpha\beta}$$

Uma consideração análoga é válida se o spin central do aglomerado for do tipo B, a energia de troca seria:

$$Jz P_{BB}^{\alpha\beta} - Jz P_{BA}^{\alpha\beta}$$

Desde que existem N sítios na rede, a expressão para energia interna do sistema fica:

$$U = \frac{zNJ}{2} \{ P_{AA}^{\alpha\beta} + P_{BB}^{\alpha\beta} - P_{AB}^{\alpha\beta} - P_{BA}^{\alpha\beta} \} \quad (3.18)$$

onde o fator  $\frac{1}{2}$  surge da contagem correta do número de pares correlacionados.

Na presença de campo magnético externo deve-se adicionar um termo que dê a energia de Zeeman. Assumindo que este campo (em unidades de energia) é aplicado na direção positiva de  $z$  e que o estado  $K=A$  corresponde ao spin nesta direção ("up"), a energia de Zeeman é dada em função da concentração de spins do tipo A e B como:

$$E_z = HN(1 - P_A^\alpha - P_A^\beta) \quad (3.19)$$

Finalmente, a expressão da energia interna reescrita em termos das relações (3.7), (3.8), (3.9) é:

$$U = \frac{ZNJ}{2} \eta - NH \left( \frac{M_\alpha - M_\beta}{2} \right) \quad (3.20)$$

Até aqui não fizemos nenhuma aproximação sobre o problema de Ising. A faremos agora, usando o método de Kikuchi (ver seção 2.2) para encontrar a entropia do sistema, a qual é dada para a aproximação de Bethe pela expressão (2.16) que generalizada para uma rede qualquer com número de coordenação  $z$  fica:

$$S = Nk_B \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\nu=\alpha, \beta} \sum_{k=A, B} (z-1) p_k^\nu \ln p_k^\nu - \frac{z}{2} \sum_{k, L=A, B} p_{kL}^{\alpha\beta} \ln p_{kL}^{\alpha\beta} \right\} \quad (3.21)$$

Usando as definições para os três parâmetros independentes  $M^\alpha$ ,  $M^\beta$ ,  $\eta$  e os vínculos das probabilidades, podemos escrever a entropia em função desses parâmetros e conseqüentemente teremos a expressão para energia livre  $F$ :

$$F(M_\alpha, M_\beta, \eta) = U - TS \quad (3.22)$$

A condição de equilíbrio é obtida minimizando  $F$  com relação aos 3 parâmetros, resultando num conjunto de equações acopladas não lineares:

$$\frac{p_{AA}^{\alpha\beta} p_{BB}^{\alpha\beta}}{p_{AB}^{\alpha\beta} p_{BA}^{\alpha\beta}} = e^{-4J/k_B T} \quad (3.23)$$

$$\left( \frac{p_{AB}^{\alpha\beta}}{p_{BA}^{\alpha\beta}} \right)^z = \left( \frac{p_A^\alpha p_B^\beta}{p_A^\beta p_B^\alpha} \right)^{z-1} \quad (3.24)$$

$$\left( \frac{p_A^\alpha p_A^\beta}{p_B^\alpha p_B^\beta} \right)^{z-1} = e^{-4H/k_B T} \left( \frac{p_{AA}^{\alpha\beta}}{p_{BB}^{\alpha\beta}} \right)^z \quad (3.25)$$

A solução desse sistema depende de considerações sobre o campo externo  $H$  e sobre as características próprias dos casos ferro e antiferromagnético. Inicialmente, vamos fazer considerações sobre o comportamento do sistema na ausência de campo o que nos possibilita além de outras coisas calcular a temperatura  $T_c$  onde ocorre a transição ordem-desordem.

$$H = 0$$

i) Um bom teste para o método desenvolvido é tentar obter a solução exata que é bem conhecida para o caso unidimensional. Então, na cadeia linear o número de coordenação é  $z = 2$  e na ausência de campo não deve haver transição de fase.

A resolução das equações (3.23, 3.25) nos leva a escrever o parâmetro de ordem de curto alcance como: (vide apêndice II)

$$\eta = - \tanh \left( \frac{J}{k_B T} \right) \quad (3.26)$$

que é a solução exata do método de Ising para a cadeia linear.

ii) para o caso ferromagnético consideramos  $J = -|J| < 0$  e na ausência de campo magnético externo ( $H = 0$ ) espera-se que as sub-redes fiquem igualmente magnetizadas (orientadas na mesma direção):

$$M_\alpha = - M_\beta = M \quad \Sigma = 0, \Delta = M \quad (3.27)$$

e portanto não há distinção entre sítios da rede, logo:



$$P_A^\alpha = P_A^\beta$$

$$P_B^\alpha = P_B^\beta$$

(3.28)

$$P_{AB}^{\alpha\beta} = P_{BA}^{\alpha\beta}$$

Levadas em conta essas características físicas do sistema ferromagnético, a resolução do sistema de equações acopladas é trivial (apêndice II) e sua resolução analítica nos leva a uma expressão para a temperatura crítica  $T_c$ . Esse ponto crítico é o mesmo para os casos ferromagnético e antiferromagnético, dependendo apenas da constante de troca  $J$  e do número de coordenação  $z$  da rede.

$$k_B T_c = \frac{2|J|}{\ln|z/(z-2)|} \quad (3.29)$$

Note que para  $z = 2$ , a cadeia linear estudada no item anterior, o resultado fornecido pelo modelo é exato e nenhuma transição de fase se faz presente. Para  $z \geq 3$  essa transição de fase é obtida sempre, mas o resultado independe da dimensão do cristal bem como de sua estrutura. Os valores obtidos para o ponto crítico  $T_c$  estão mais perto do resultado exato quando comparados com os cálculos de campo molecular que superestimam esse valor. Para a rede quadrada bidimensional ( $z = 4$ ) e uma outra com  $z = 6$  (rede triangular) primeiros vizinhos, os valores de  $T_c$  estão tabelados abaixo para as diferentes teorias.

	exato	Bethe	campo molecular
Z=4	2.27	2.89	4
Z=6	3.64	4.93	6
( $\Delta$ )			

Tabela 3.2

A magnetização  $M$  e o parâmetro de curto alcance  $\eta$  são obtidos através do cálculo numérico das equações (II.11, II.12) e têm o comportamento esperado na ausência de campo magnético; ou seja, uma queda acentuada para  $M$  devida ao expoente  $\beta = 1/2$  predito pela teoria de Landau. Embora admitamos a existência de correlações na fase desordenada a natureza de campo molecular da teoria ainda se faz sentir no comportamento das funções termodinâmicas. A figura (3.3) mostra a magnetização saturando-se na fase ferromagnética quando  $T \rightarrow 0$  (o parâmetro de curto alcance também) e sua ausência na fase paramagnética ( $T > T_c$ ) quando o sistema encontra-se totalmente desordenada devido aos efeitos térmicos. No entanto, nota-se a existência da ordem de curto alcance  $\eta$  manifesta através de aglomerados de spins.

iii) o caso antiferromagnético caracteriza-se pela constante de troca  $J = |J| > 0$  e também pela magnetização das subredes orientada em direções opostas:

$$M_\alpha = M_\beta = M \quad (3.30)$$

$$\Delta = 0 \quad , \quad \Sigma = M$$

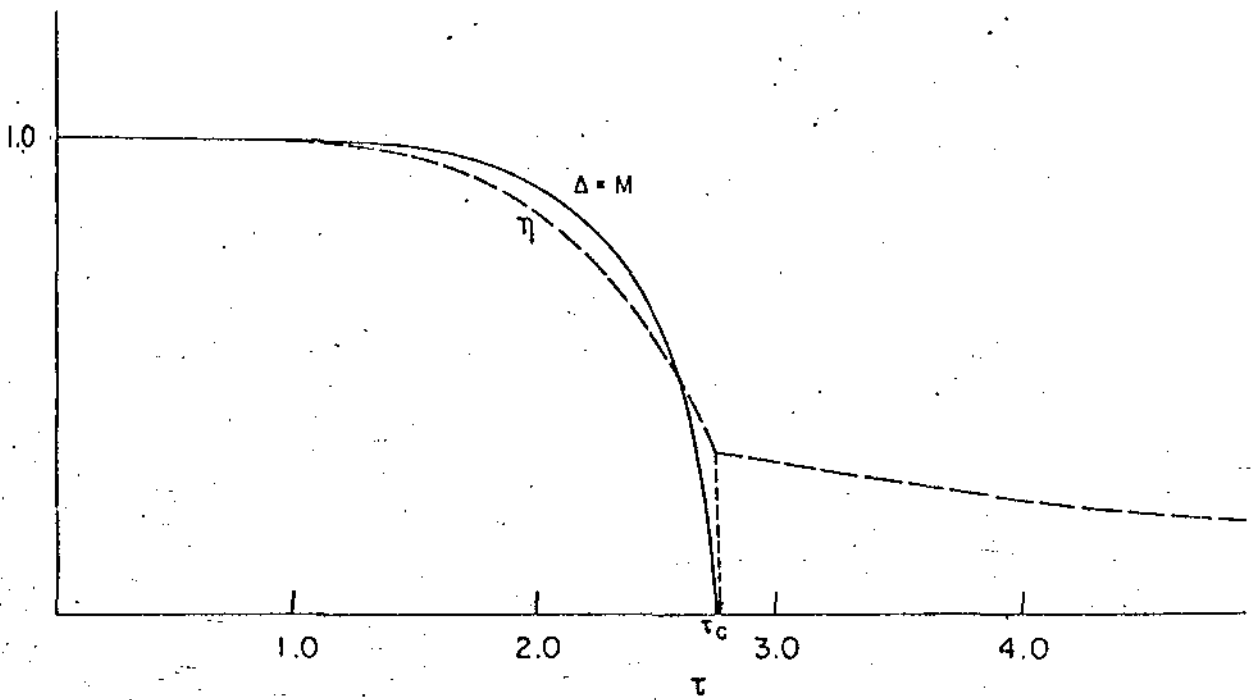


Fig. 3.3

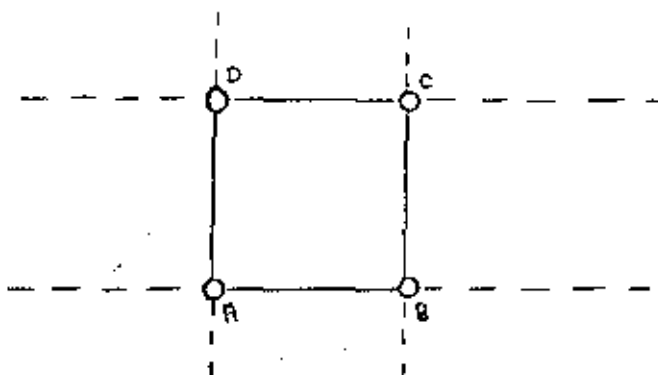
A magnetização  $M$  e o parâmetro de curto alcance  $\eta$  para o caso ferromagnético, com  $z = 4$  primeiros vizinhos e campo externo nulo. A ordem de longo alcance implica em ordem de curto alcance (observe a região para  $\tau < \tau_c$ ), mas a ordem de curto alcance não implica em ordem de longo alcance (veja  $\tau > \tau_c$ ).

Essa condição de simetria não mais é válida quando se aplica um campo magnético, pois aí  $M_\alpha \neq M_\beta$  e uma das subredes tende a magnetizar-se mais facilmente na direção do campo aplicado. A figura (3.4) é um estudo comparativo do comportamento do parâmetro de curto alcance  $\eta$ , para o caso antiferromagnético com  $z = 4$  vizinhos. Introduce-se a temperatura reduzida definida como:

$$\tau \equiv \frac{k_B T}{|J|} \quad (3.31)$$

e o gráfico mostra  $-\eta = |\eta|$  em função de  $\tau$ .

A linha fina e contínua corresponde à nossa aproximação enquanto que a linha contínua e mais grossa é a solução exata de Onsager para o caso bidimensional. A solução paramagnética está mostrada pela curva tracejada e para ambos os casos ferro e antiferromagnético, dentro de nossa aproximação, ela corresponde à solução da cadeia linear dada pela equação (3.2f). Isto pode ser entendido em termos das semelhanças topológicas entre a aproximação de Bethe - e a cadeia linear (ref. 4). Isto é fácil de ver com um desenho. Lembra-se que o método de Bethe conserva o número de coordenação mas não considera caminhos fechados. Uma coordenação real deste tipo, por exemplo



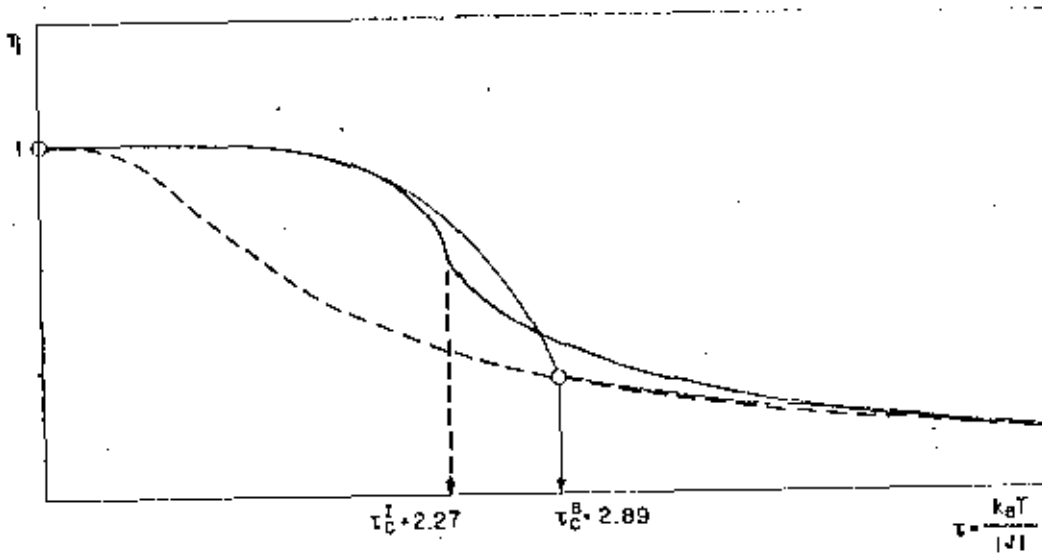
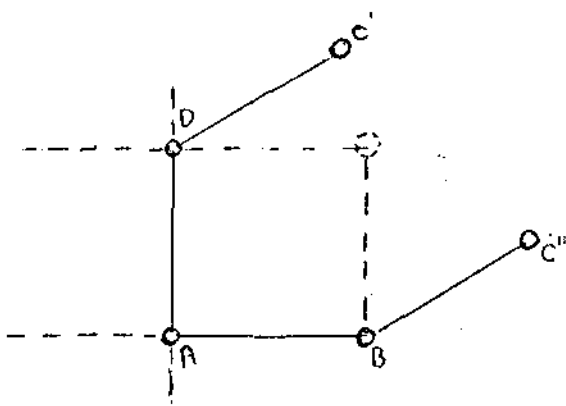


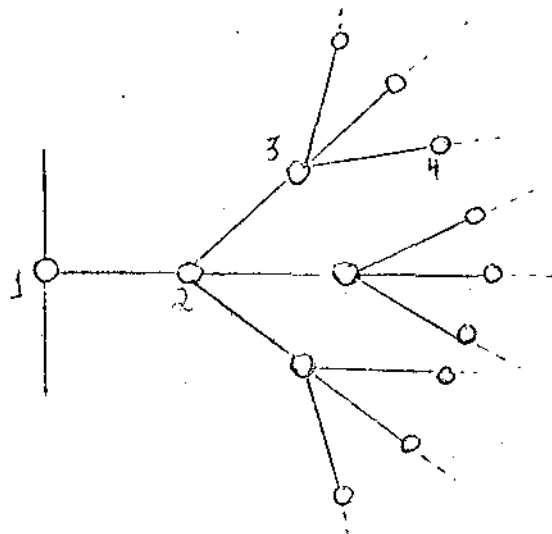
Fig. 3.4

O parâmetro de curto alcance  $\eta$  como função da temperatura reduzida  $\tau$ . A linha fina e contínua corresponde à nossa aproximação (Bethe no modelo Ising), a curva contínua e grossa é a solução exata de Onsager, enquanto que a linha tracejada é a solução paramagnética.

é substituída por esta



e então gera-se uma árvore de Cayley



Para ir de um átomo da rede a um outro existe apenas um caminho e ele é um caminho aberto. O mesmo acontece na cadeia linear, daí é que se recobra a solução paramagnética independente do número de coordenação. No caso de redes mais complicadas (como f.c.c., triangular, etc...), onde as trajetórias fechadas são importantes (por causa que os primeiros vizinhos são primeiros vizinhos entre si) já não deve acontecer esse fato.

Com relação à temperatura crítica note que mesmo para a aproximação de Bethe ela é ainda superestimada em relação aos resultados exatos fornecidos pela solução exata de Onsager bidimensional, e que no ponto crítico o parâmetro de

curto alcance tem uma derivada descontínua com um salto finito na derivada. Esse salto está associado a uma descontinuidade finita que o calor específico apresenta nesse mesmo ponto  $\tau_c$ . Em contraste, a solução exata mostra uma singularidade logarítmica do calor específico na temperatura de transição (veja por exemplo, D. Mattis, The theory of magnetism, pag. 268). Note que para altas temperaturas (fase paramagnética) as soluções coincidem para as diferentes teorias, o que mostra que nessa região nossa aproximação é bastante boa.

$$H \neq 0$$

i) a solução para a cadeia linear linear na presença de campo magnético  $H$  pode ser calculada exatamente seguindo o mesmo esquema do apêndice II, introduzindo-se a variável  $A$  definida como:

$$A \equiv \exp(-2H/zk_B T) = \exp(-2h/z\tau)$$

onde

$$h \equiv \frac{H}{|J|} \quad (3.32)$$

A magnetização  $M$  e o parâmetro de curto alcance  $\eta$  ficam dados por:

$$M = \frac{\sinh(h/\tau)}{|\cosh^2(h/\tau) - 2e^{-2/\tau} \sin(2/\tau)|^{1/2}} \quad (3.33)$$

$$\eta = 1 + \frac{2F^{1/2}}{G^2-1} \left[ F^{1/2} - G \cosh(h/\tau) \right] \cdot \left[ \frac{1-2G^{-1} \sinh(2/\tau)}{\sinh^2(h/\tau)} \right] \cdot M^2 \quad (3.34)$$

onde

$$F = G^2 \cosh^2(h/\tau) + 1 - G^2 \quad (3.35)$$

$$G \equiv \exp(2/\tau) \quad (3.36)$$

ii) caso ferromagnético

a solução para a magnetização  $M = \Delta$  é dada pela relação (II.11) e (II.12) bastando modificar nesta última a variável  $R$  por  $Q$ , onde  $Q$  é definida abaixo e traz consigo o campo magnético agora presente no sistema

$$Q^2 \equiv R^2 \Lambda^2 = \left[ \left( \frac{1-\Delta}{1+\Delta} \right)^{z-1} \exp\left(\frac{-2h}{\tau}\right) \right]^{2/z} \quad (3.37)$$

A figura (3.5) mostra simultaneamente o comportamento da magnetização  $M$  e da ordem de curto alcance  $\eta$  em função da temperatura reduzida  $\tau$ , quando é aplicado um campo magnético externo da ordem de  $h = 10^{-2}$ .

Compare esse resultado de  $\eta$  com aquele na ausência de campo e observe que sua variação é agora muito suave e que a descontinuidade na derivada desapareceu.

iii) o caso antiferromagnético envolve cálculos analíticos e numéricos mais trabalhosos pois agora a magnetização nas subredes é diferente ( $M_\alpha \neq M_\beta$ ). O novo sistema de equações pode ser escrito como:



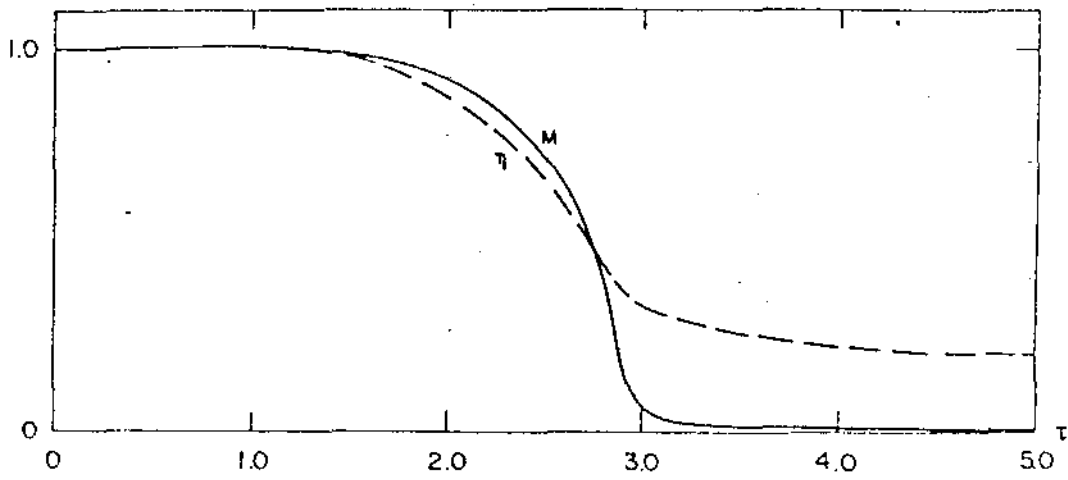


Fig. 3.5

Parâmetros de longo ( $M$ ) e curto alcance ( $\eta$ ) para o caso ferromagnético com  $z = 4$  e  $h = 10^{-2}$ .  $h$  é o campo magnético aplicado ( $h \equiv \frac{H}{|J|}$ ) em unidades de  $|J|$ .

$$\eta = - \frac{(1+K^2)}{(1-K^2)} + \frac{2}{1-K^2} \sqrt{K^2 - (1-K^2)(K^2 \Sigma^2 - \Delta^2)} \quad (3.38)$$

$$\Sigma = \left( \frac{1-\eta}{2} \right) \left( \frac{P-1}{P+1} \right) \quad (3.39)$$

$$\Delta = \left( \frac{1+\eta}{2} \right) \left( \frac{Q-1}{Q+1} \right) \quad (3.40)$$

onde

$$P \equiv \left\{ \frac{(1+\Sigma)^2 - \Delta^2}{(1-\Sigma)^2 - \Delta^2} \right\}^{(z-1)/z} \quad (3.41)$$

$$Q \equiv \left\{ \frac{(1+\Delta)^2 - \Sigma^2}{(1-\Delta)^2 - \Sigma^2} \right\}^{(z-1)/z} \times \exp \left( \frac{2h}{zT} \right) \quad (3.42)$$

o qual pode ser resolvido pelos métodos iterativos conhecidos.

O comportamento de  $M_\alpha$ ,  $M_\beta$ ,  $\eta$  são análogos ao caso ferromagnético,

variando o sinal do parâmetro de curto alcance  $\eta$  para

-  $\eta$ .

### 3.2. O Fenômeno de Ressonância

Uma vez resolvida a Mecânica Estatística do sistema o próximo passo é obter as probabilidades de formação dos diferentes aglomerados. Nossa proposta é estudar o campo efetivo produzido pela camada de primeiros vizinhos sobre o spin central do aglomerado e analisando as amplitudes e frequências de ressonância do aglomerado tentar chegar aos efeitos observados experimentalmente. Num exemplo didático apresentamos na tabela (3.3) todos os possíveis aglomerados para  $z = 4$  primeiros

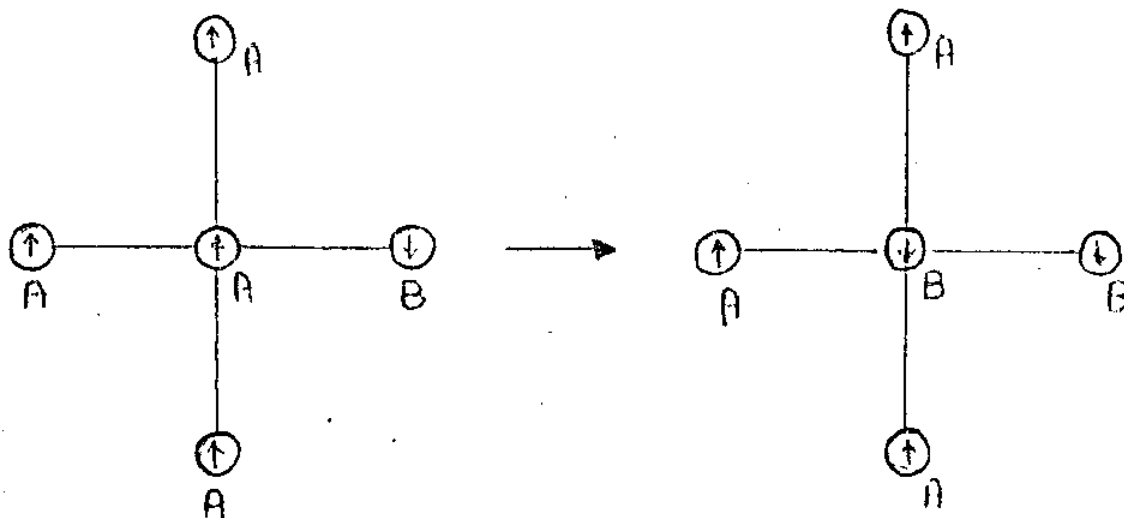
vizinhos. O campo efetivo no sítio central é denotado por  $h_\lambda$ , onde  $\lambda$  é a configuração da primeira camada de vizinhos. O spin central foi considerado como pertencente à subrede  $\alpha$ , mas para um sítio do tipo  $\beta$  a construção do cluster é análogo bastando tomar o devido cuidado com as probabilidades de sítio  $p_k^\alpha$  e  $p_k^\beta$  que são bem distintas se o caso considerado for de interação antiferromagnética.

Primeiros vizinhos		$h_\lambda$	Probabilidades
Spin central: (A, $\alpha$ )			
A	B		
4	0	4	$p_A^\alpha (p_{AA}^{\alpha\beta}/p_A^\alpha)^4$
3	1	2	$4p_A^\alpha (p_{AB}^{\alpha\beta}/p_A^\alpha) (p_{AA}^{\alpha\beta}/p_A^\alpha)^3$
2	2	0	$6p_A^\alpha (p_{AB}^{\alpha\beta}/p_A^\alpha)^2 (p_{AA}^{\alpha\beta}/p_A^\alpha)^2$
1	3	-2	$4p_A^\alpha (p_{AB}^{\alpha\beta}/p_A^\alpha)^3 (p_{AA}^{\alpha\beta}/p_A^\alpha)$
0	4	-4	$p_A^\alpha (p_{AB}^{\alpha\beta}/p_A^\alpha)^4$
Spin central: (B, $\alpha$ )			
0	4	-4	$p_B^\alpha (p_{BB}^{\alpha\beta}/p_B^\alpha)^4$
1	3	-2	$4p_B^\alpha (p_{BB}^{\alpha\beta}/p_B^\alpha)^3 (p_{BA}^{\alpha\beta}/p_B^\alpha)$
2	2	0	$6p_B^\alpha (p_{BB}^{\alpha\beta}/p_B^\alpha)^2 (p_{BA}^{\alpha\beta}/p_B^\alpha)^2$
3	1	2	$4p_B^\alpha (p_{BB}^{\alpha\beta}/p_B^\alpha) (p_{BA}^{\alpha\beta}/p_B^\alpha)^3$
4	0	4	$p_B^\alpha (p_{BA}^{\alpha\beta}/p_B^\alpha)^4$

Tabela 3.3

Para estudar a ressonância do aglomerado vamos considerar apenas as transições de "spin-flip" do spin central em um ambiente congelado, ou seja, o campo efetivo durante o

processo é mantido constante. Para uma configuração  $\lambda$  escolhida ao acaso, a figura (3.6) ilustra este processo de transição onde o sítio central do aglomerado tem  $z = 4$  primeiros vizinhos.



(Fig. 3.6)

No caso  $z = 4$  temos cinco dessas transições de "spin-flip" (veja na tabela 3.3), enquanto que para  $z = 6$  são em número de sete. Para facilitar o desenvolvimento do trabalho vamos introduzir uma notação especial para a configuração de aglomerados. Dado um sítio fixo como sendo o central,  $k = A, B$  corresponde aos dois possíveis estados de spin ("up" = A, "down" = B) e  $v = \alpha, \beta$  caracteriza a subrede em que ele se encontra. Denotaremos ainda por  $\lambda$  a configuração de sítios primeiros vizinhos desse spin central.

Então, para  $z = 4$  temos as seguintes possibilidades:

$$\lambda = \{AAAA\}, \{AAAB\}, \{AABB\}, \{ABBB\}, \{BBBB\} \quad (3.43)$$

que correspondem às cinco transições mencionadas acima. A probabilidade de formação de um certo aglomerado será escrita como  $p(vk\lambda)$  e para  $z = 4$  elas estão listadas na tabela (3.3).

As seguintes propriedades podem ser facilmente verificadas:

$$\sum_{\lambda} p(vk\lambda) = p_k^v \quad (3.44)$$

$$\sum_k \sum_{\lambda} p(vk\lambda) = p_A^v + p_B^v = 1 \quad (3.45)$$

Podemos ainda escrever  $\lambda$  como a soma de dois números  $\lambda_A$  e  $\lambda_B$ , que correspondem respectivamente ao número de primeiros vizinhos no estado A e no estado B. Deste modo, fica evidente as seguintes relações:

$$\lambda_A + \lambda_B = z \quad (3.46)$$

$$\lambda_A - \lambda_B = h_{\lambda} \quad (3.47)$$

onde  $h_{\lambda}$  é como já dissemos anteriormente o campo efetivo da configuração  $\lambda = (\lambda_A, \lambda_B)$  no sítio central do cluster. O campo total atuando no sítio central pode ser escrito como:

$$- \frac{J}{|J|} h_{\lambda} + h \quad (3.48)$$

enquanto que a expressão para as probabilidades de aglomerados pode ser generalizada como:

$$p(vk \lambda_A \lambda_B) = \frac{z!}{\lambda_A! \lambda_B!} \left[ \frac{p_{kA}^{v'}}{p_k^v} \right]^{\lambda_A} \left[ \frac{p_{kB}^{v'}}{p_k^v} \right]^{\lambda_B} p_k^v \quad (3.49)$$

A energia de cada aglomerado, em unidades de  $|J|$ ,  
é dada por:

$$\epsilon_{\nu k \lambda} = \left\{ \frac{J}{|J|} h_{\lambda} - h \right\} S_k \quad (3.50)$$

onde

$$S_k = \begin{cases} +1 & \text{se } k = A \\ -1 & \text{se } k = B \end{cases} \quad (3.51)$$

e finalmente, a função de partição do cluster para o sítio  
fica:

$$\mathcal{Z}_{\nu} \equiv \sum_k \sum_{\lambda} e^{-\epsilon_{\nu k \lambda} / \tau} p(\nu k \lambda) \quad (3.52)$$

A amplitude de transição de um estado de spin  $k$   
para seu complementar  $\bar{k}$  é dada em unidades arbitrárias por:

$$I_{\nu \lambda} \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}_{\nu}} \left| e^{-\epsilon_{\nu k \lambda} / \tau} p(\nu k \lambda) - e^{-\epsilon_{\nu \bar{k} \lambda} / \tau} p(\nu \bar{k} \lambda) \right| \quad (3.53)$$

enquanto que a frequência de ressonância é definida como:

$$\omega_R^{\nu \lambda} \equiv \frac{\epsilon_{\nu \bar{k} \lambda} - \epsilon_{\nu k \lambda}}{|J|} = 2 \left| \frac{J}{|J|} h_{\lambda} - h \right| \quad (3.54)$$

Observe que as frequências de ressonâncias carre-  
gam contribuições do campo magnético externo aplicado  $H \equiv h|J|$   
e do campo efetivo  $h_{\lambda}$  devido à interação de troca  $J$  entre o  
spin central e seus primeiros vizinhos. Uma vez que o nosso

sistema é do tipo Ising ele traz consigo uma forte anisotropia em determinada direção (z neste caso). Para um sistema tipo Heisenberg a hamiltoniana com o termo de anisotropia é dada por:

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j - g\mu_B H \sum_i \sigma_i^z + \sum_i K (\sigma_{ix}^2 + \sigma_{iy}^2) \quad (3.55)$$

onde o campo de anisotropia  $K$  é pequeno em relação ao campo de troca  $J$ . O estado fundamental, isto é, o estado de mínima energia de um ferromagneto será aquele em que os spins estão alinhados paralelamente à direção ( $z$ ) do campo  $H$ . O primeiro estado excitado é aquele em que cada spin vai precessionando de modo a mudar lentamente de orientação para não requerer uma energia muito grande (pois  $J$  é grande) e corresponde a um magnon de energia  $g\mu_B (H + K)$ .

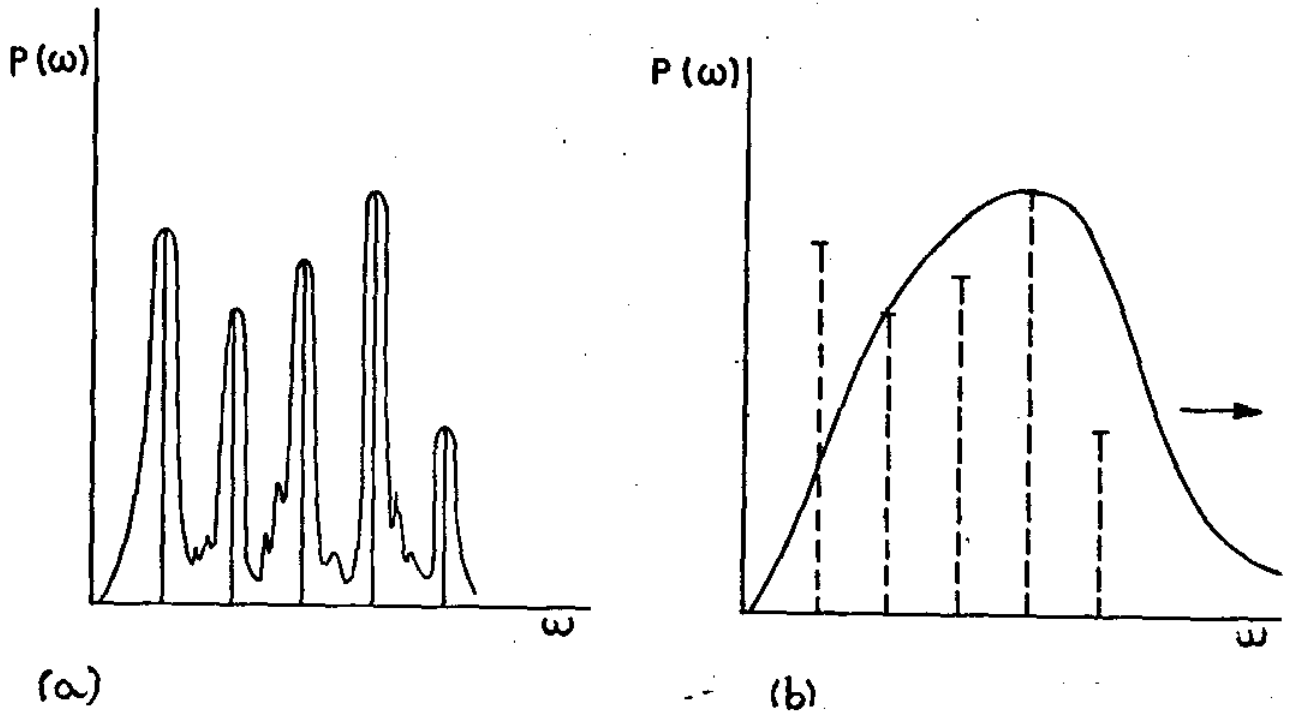
Como já dissemos tantas vezes o modelo de Ising equivale ao Heisenberg altamente anisotrópico (logo  $K \gg J$ ) e portanto o primeiro estado excitado corresponde a uma mudança abrupta de orientação do spin (spin-flip) já que a energia necessária para o processo é pouca. Neste caso, a energia é dada por  $g\mu_B (H + J)$  e corresponde à excitação do aglomerado onde um spin vira em relação à maioria dos spins. Isto vem esclarecer a presença do campo efetivo  $h_\lambda$  na expressão da frequência de ressonância (3.54). Note então que nas linhas de intensidade de transição (3.53) uma delas encontra-se centrada na frequência de ressonância  $\omega_0$  que corresponde exatamente ao campo externo aplicado ( $\omega_0 = h$ ) (situação de mínima energia), enquanto que as demais estão deslocadas para a direita e esquerda com um deslocamento que vem da contribuição da energia de

troca  $J$  à frequência de ressonância do sistema.

As figuras (3.7) e (3.8) mostram as intensidades de linha para transições de spin-flip do átomo central de um aglomerado com a primeira camada de vizinhos congelada. Elas correspondem ao caso antiferromagnético ( $J > 0$ ) para  $z = 4$  primeiros vizinhos e ferromagnético ( $J < 0$ ) para  $z = 6$ , quando o campo aplicado em unidades de  $|J|$  é tomado como  $h = 10^{-1}$ . O sítio central do aglomerado é do tipo  $\alpha$ , mas nenhuma diferença significativa é notada para o sítio  $\beta$  na mesma situação. A região de temperatura graficada é a fase paramagnética ( $\tau > \tau_c$ ) por ser ela o alvo de nossa atenção nesse trabalho. A quebra de simetria das linhas parceiras pode ser notada bem antes da temperatura de transição ( $\tau_c = 2.89$  para  $z = 4$ ,  $\tau_c = 4.93$  para  $z = 6$ ) e no caso ferromagnético (fig. 3.8) essa quebra é bem marcante. Observando as linhas parceiras percebe-se que as da direita são mais acentuadas, o que vem mostrar de modo claro que a formação de aglomerados favorece a situação de campo efetivo  $|h_\lambda|$  sobre seu oposto  $-|h_\lambda|$ . No caso de troca antiferromagnética esse efeito é mais fraco e as intensidades das linhas parceiras são quase que as mesmas.

Esses aglomerados individuais podem ser observados se o tempo de medida for menor que o decaimento característico do tempo de flutuação; ou seja, a observação das linhas de intensidade de aglomerados individuais depende do poder de resolução do aparato de medida. Se a resolução for suficientemente boa pode-se observar aglomerados individuais (figura abaixo), se não for o caso, enxergar-se apenas o campo efetivo médio com uma frequência de ressonância que se desloca para altos campos (ref. 18).





(Desenho esquemático do comportamento esperado para as intensidades de linha nos casos em que a resolução do aparato de medida é boa (a) e ruim (b)).

Se até aqui o campo efetivo variava de um aglomerado para outro (isto é, cada linha das figuras 3.7 e 3.8 corresponde a um determinado campo efetivo  $h_\lambda$  daquela configuração de aglomerado), por outro lado o mesmo fenômeno de ressonância pode ser também observado em termos de um campo efetivo médio que é a superposição de todos esses aglomerados.

A média estatística sobre todas as possíveis configurações de aglomerados resulta num campo efetivo médio num dado sítio  $\underline{v}$  e nós a definimos como:

$$\langle h \rangle_{\underline{v}} \equiv \sum_k \sum_\lambda \left\{ -\frac{J}{|J|} h_\lambda + h \right\} \cdot \frac{e^{-\epsilon_{\underline{v}k\lambda}/\tau}}{\mathfrak{Z}} \cdot p(\underline{v}k\lambda) \quad (3.56)$$

onde  $\mathfrak{Z}$  é a função de partição definida pela relação (3.52).

As intensidades de transição podem ser calculadas

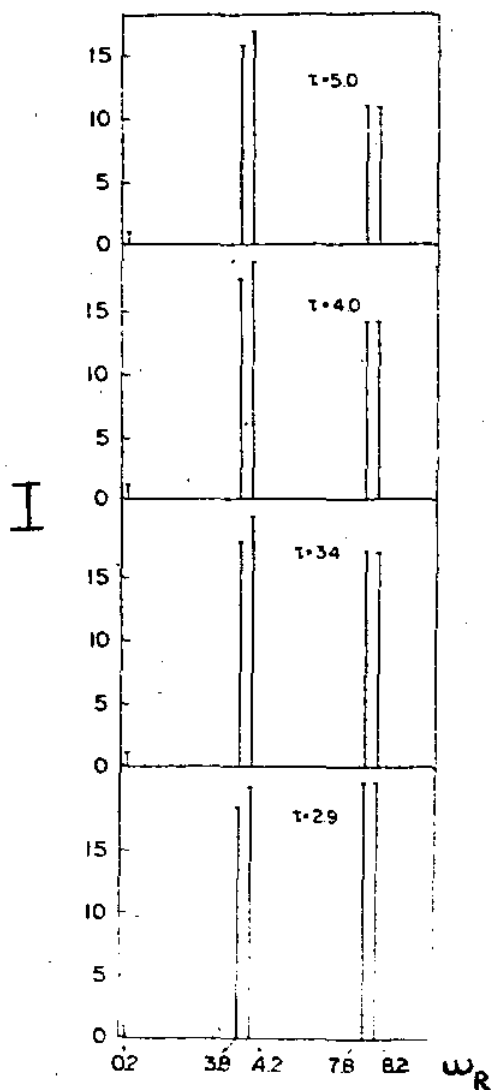


Fig. 3.7

Intensidade das linhas de transição de "spin-flip" num aglomerado congelado para diferentes valores da temperatura na fase paramagnética. Este caso corresponde à exchange antiferromagnética ( $J > 0$ ) para número de coordenação  $z = 4$ , e campo aplicado  $h = 10^{-1}$  unidades de  $|J|$ .

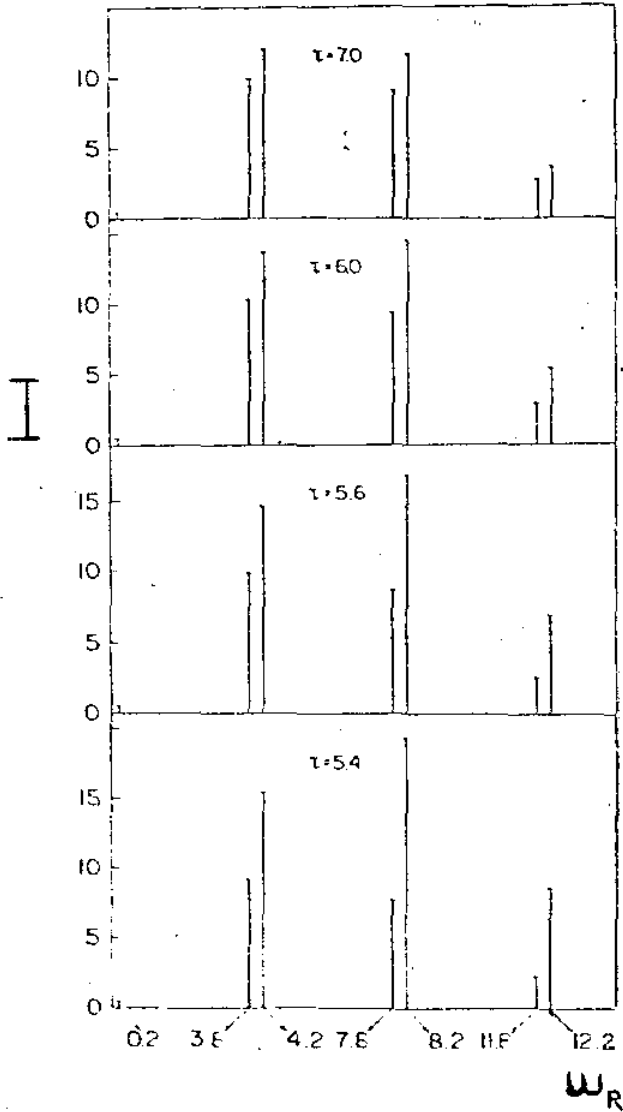


Fig. 3.8

Caso ferromagnético ( $J < 0$ ) para  $z = 6$  primeiros vizinhos e campo magnético aplicado  $h = 10^{-1}$ . A quebra de simetria das linhas parceiras é bastante acentuada mesmo para  $\tau \gg \tau_c = 4.93$ .

baseadas nas relações (3.50), (3.52), (3.53), bastando lembrar que na expressão da energia do aglomerado (3.50) o campo efetivo  $h_\lambda$  agora é  $\langle h \rangle_v$  definido acima, na função de partição e na expressão para a intensidade das linhas a probabilidade  $p(vk\lambda)$  não mais é a probabilidade de aglomerado mas sim a probabilidade de encontrar o spin central no estado A e no estado B. Então:

$$I_v \equiv \frac{1}{Z_v} |e^{-\epsilon_{vA}/T} p_A^v - e^{-\epsilon_{vB}/T} p_B^v| \quad (3.57)$$

onde

$$Z_v = e^{-\epsilon_{vA}/T} p_A^v + e^{-\epsilon_{vB}/T} p_B^v = \sum_k e^{-\epsilon_{vk}/T} p_k^v \quad (3.58)$$

onde:

$p_k$  é a probabilidade de encontrar o sítio central do aglomerado numa das sub-redes ( $v=\alpha, \beta$ ) e nos estados  $k = A, B$ .

$\epsilon_{vk}$  é a energia de um único spin (que é o central) na presença de um campo efetivo médio  $\langle h_\lambda \rangle + h$ .

Nas figuras (3.9) e (3.10) são graficadas as intensidades de transição de spin-flip para um spin num campo efetivo médio  $\langle h \rangle_v$ . São os mesmos casos mostrados nas figuras (3.7) e (3.8) e nota-se claramente o deslocamento das linhas para a região de altas frequências quando a temperatura é abaixada em direção ao ponto crítico. O caso ferromagnético (fig. 3.10) apresenta um deslocamento muito maior que o

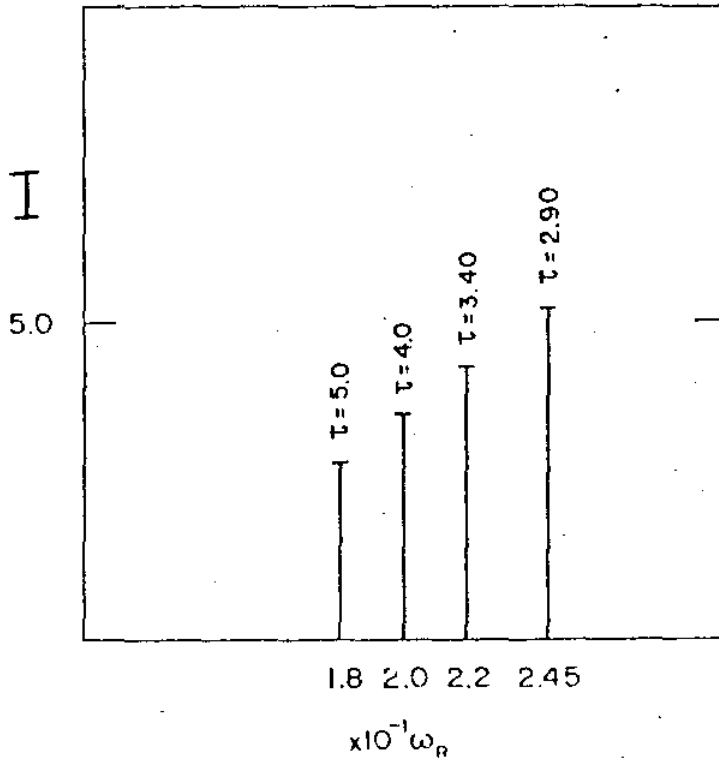


Fig. 3.8

O mesmo caso que a fig. 3.7 é agora mostrado para as intensidades de transição de "spin-flip" num campo efetivo médio  $\langle h \rangle_v$  que é uma superposição de todas as possíveis configurações de primeira camada de vizinhos.

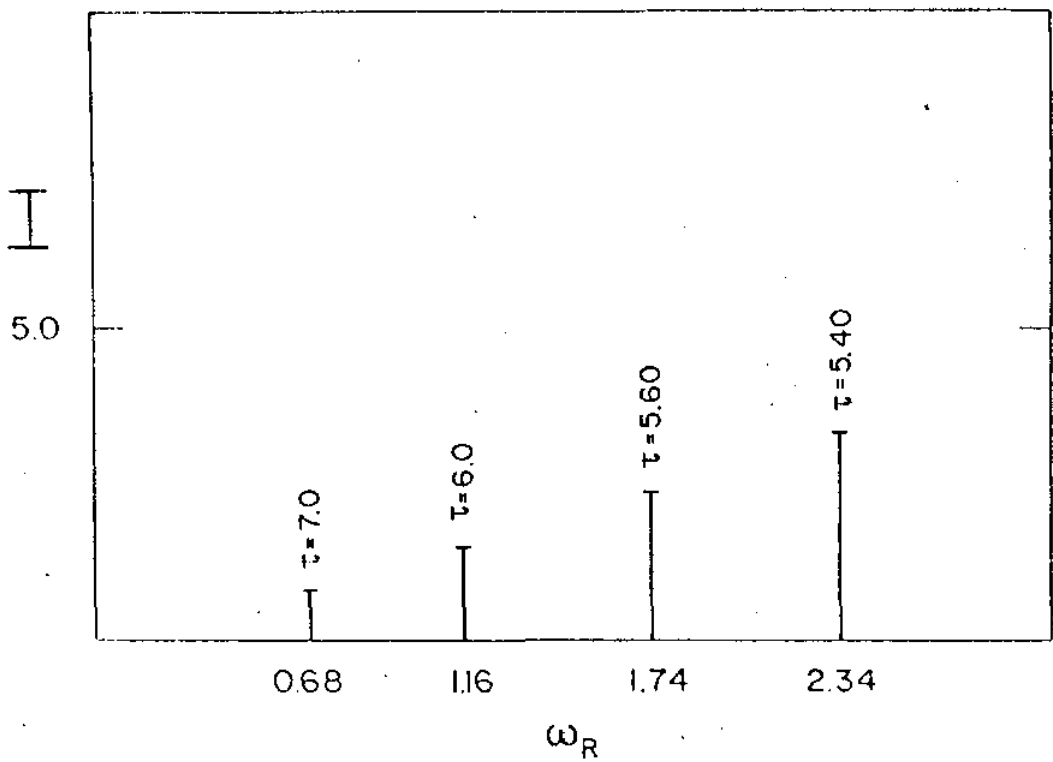


Fig. 3.10

O caso de campo médio correspondente à situação mostrada na fig. 3.8. O deslocamento das linhas de intensidade é bem maior do que no caso antiferromagnético.

antiferromagnético (fig. 3.9), mas em ambos os casos pode-se perceber que é a presença do campo efetivo local devido à ordem de curto alcance que se faz cada vez mais marcante à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição. É bom lembrar que estamos pensando numa experiência onde o campo estático está fixo e a frequência é uma variável. Na prática essa não é a situação, pois por razões técnicas os pesquisadores fixam a frequência e variam o campo magnético. A figura abaixo mostra o campo ressonante como função da temperatura para o  $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que é um sal que torna-se antiferromagnético à  $T_N = 0.21 \text{ k}$ .

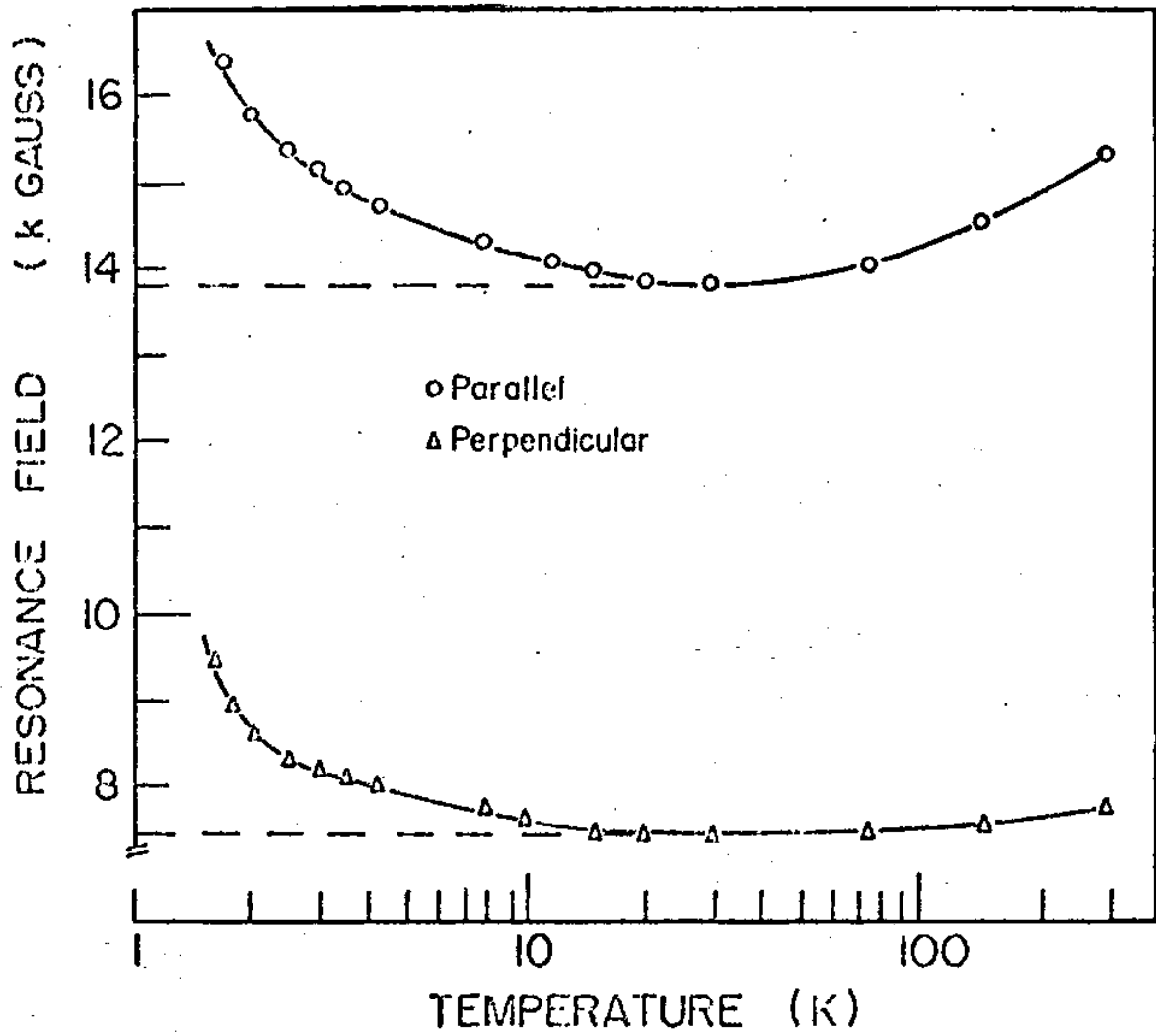
Nota-se que para temperaturas abaixo de 20K, os campos ressonantes das linhas de ESR mostram uma forte dependência com a temperatura, deslocando as ressonâncias para altos campos. Esse deslocamento deve-se à presença de campos magnéticos internos tipo campo molecular oriundos da interação de troca entre os íons de  $\text{N}_i^{2+}$ .

A nossa discussão é análoga a essa bastando lembrar que a condição de ressonância é dada pela relação

$$\omega = - \gamma H = \frac{g\mu_B}{\hbar} H$$

onde  $\gamma$  é o fator giromagnético, portanto, deslocar para altos campos corresponde a deslocar para altas frequências na "experiência" simulada por nós.

Por estarmos interessados na fase paramagnética desordenada, nenhum resultado sobre a fase ordenada (ferro ou antiferromagnética) foi ainda apresentado. Dos fundamentos da física é de se esperar que a linha de mais alta frequência



[Deslocamento do campo ressonante para altos campos, observado num cristal de Ni(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O].



(aquela que corresponde à transição de spin-flip num aglomerado perfeitamente alinhado ferro ou antiferromagneticamente) venha a saturar-se enquanto as demais decaem rapidamente, quando a temperatura tende a zero. As tabelas (3.4) e (3.5) mostram alguns valores das intensidades para baixas temperaturas. As unidades são arbitrárias, mas todas as intensidades estão normalizadas pelo mesmo fator. Elas correspondem às linhas de diferentes aglomerados mostradas nas figuras (3.7) e (3.8) e o comportamento obtido está totalmente dentro das expectativas. O mesmo pode ser esperado para as linhas de intensidade de um spin num campo efetivo médio  $\langle h \rangle_v$ , onde a frequência de ressonância deve deslocar-se para a posição de um aglomerado perfeitamente ordenado quando a temperatura é abaixada na fase ordenada. Este fato é mostrado nas tabelas (3.6) e (3.7) ainda para os dois exemplos considerados até agora ( $z = 4$  antiferromagnético,  $z = 6$  ferromagnético).

Portanto, uma vez finalizada todas essas considerações sobre o fenômeno ressonante é importante enfatizar aquilo que procuramos mostrar a cada passo: - que é a ordem de curto alcance através da formação de aglomerados a responsável pela quebra e pelo deslocamento das linhas de intensidade na fase paramagnética.

Aqui está então a interpretação desses efeitos observados experimentalmente, a qual as teorias de campo molecular usuais não são capazes de dar.

### 3.3. Conclusões

Como já dissemos anteriormente não existe nenhum

TABELA 3.4

$\tau$	I(8.2)	I(7.8)	I(4.2)	I(3.8)	I(.2)
5.	10.8	10.9	16.8	15.7	1.1
4.	13.9	14.1	18.8	17.5	1.2
3.4	16.9	17.0	19.8	18.3	1.1
2.9	20.3	20.3	20.0	18.4	1.1
2.8	50.2	4.0	25.3	6.5	0.7
2.4	81.4	0.1	15.2	0.3	0.5
2.0	93.9	0.0	5.5	0.1	0.0

Intensidades de linha (para diferentes aglomerados) como função da temperatura para o caso anti-ferromagnético com  $z = 4$ . As diferentes linhas são identificadas por suas frequências de ressonância. A temperatura de transição desse sistema (quando não há campo externo aplicado) é  $\tau_c = 2.89$ , e o campo magnético é  $h = 0.1$ .

TABELA 3.5

$\tau$	I(12.2)	I(8.2)
7.0	3.9	11.7
6.0	5.5	14.6
5.6	7.1	17.1
5.4	8.7	19.4
5.0	19.5	29.4
4.94	23.2	31.3
4.4	51.9	32.5
4.0	68.8	24.9
3.4	85.9	12.8

Intensidade de linha para duas linhas da figura (3.8) como função da temperatura. A temperatura crítica desse sistema ( $J > 0$ ,  $z = 6$ ) na ausência de campo externo é  $\tau_c = 4.93$ .

TABELA 3.6

$\tau$	$\omega_R$
5.0	0.18
4.0	0.20
3.4	0.22
2.9	0.25
2.8	4.74
2.2	7.74
1.8	8.06

Frequências de ressonância para transição de "spin-flip" num campo efetivo médio como função da temperatura. O caso aqui considerado corresponde ao antiferromagnetismo com  $z = 4$  primeiros vizinhos. O campo aplicado é  $h = 0.1$ .

TABELA 3.7

$\tau$	$\omega_R$
7.0	0.68
6.0	1.16
5.6	1.74
5.4	2.34
4.94	6.10
4.00	10.70
3.4	11.60

Esta tabela corresponde ao caso ferromagnético com  $z = 6$  primeiros vizinhos e campo aplicado  $h = 0.1$ . As frequências de ressonância para a transição de "spin-flip" são mostradas quando o sistema encontra-se num campo efetivo médio  $\langle h \rangle_v$

tratamento satisfatório da ordem de curto alcance em fenômenos críticos. A aproximação de grupo de renormalização está bem definida na região crítica, onde a hipótese de "scaling" é válida e o comportamento do sistema é dominado por flutuações de longo alcance.

O método por nós apresentado é uma teoria de campo efetivo que melhora os resultados do campo molecular de Weiss levando em conta os efeitos da ordem de curto alcance na região paramagnética. O comportamento crítico do sistema é ainda ruim, sendo que para a magnetização o expoente  $\beta = 1/2$  ainda permanece. Entretanto, para a fase desordenada o modelo concorda bastante bem com a solução exata (fig. 3.4).

Com relação ao fenômeno ressonante do spin podemos distinguir três regiões importantes no que diz respeito à temperatura:

1) para altas temperaturas  $\tau = k_B T / |J| \gg 1$  nenhum acoplamento efetivo entre primeiros vizinhos pode ser detectado. Se o campo magnético aplicado é pequeno (em relação a  $|J|$ ), na fase paramagnética podemos esperar uma configuração totalmente aleatória dos spins e as probabilidades de pares e sítios podem ser escritas como:

$$p_A^\alpha \approx p_B^\alpha \approx p_A^\beta \approx p_B^\beta \approx 1/2$$

e

$$p_{AA}^{\alpha\beta} \approx p_{AB}^{\alpha\beta} \approx p_{BB}^{\alpha\beta} \approx p_{BA}^{\alpha\beta} \approx 1/4$$

Assim sendo, um aglomerado com campo efetivo  $h_\lambda$  é tão provável de ocorrer quanto um outro com campo efetivo invertido ( $-h_\lambda$ ). Então, na relação (3.56) o campo efetivo médio fica dado por

$$\langle h \rangle_v \approx h$$

que é o campo externo aplicado.

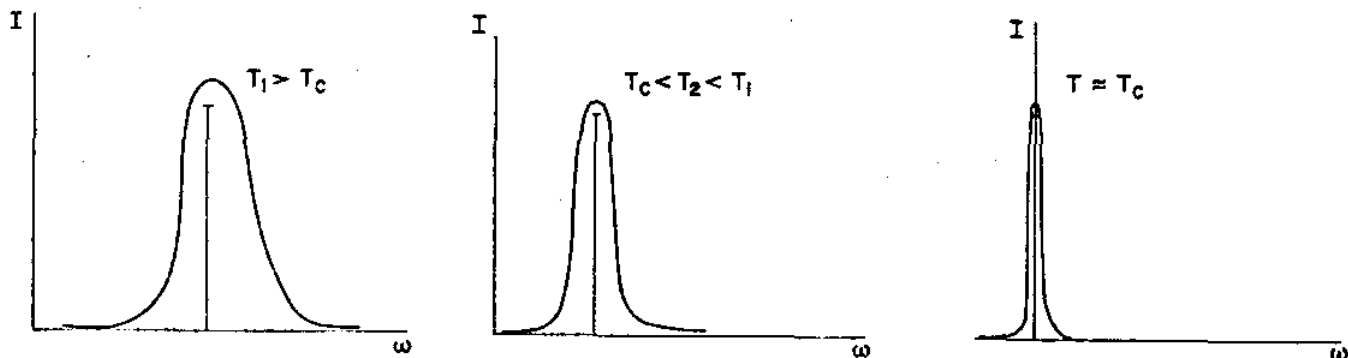
Os aglomerados flutuam com um tempo de vida muito curto e igual para todos eles, de modo que nenhuma ordem de longo alcance está presente ( $M = 0$ ) e nenhum campo efetivo local é desenvolvido (ausência de ordem de curto alcance). As únicas transições detectadas correspondem ao spin-flip no campo externo aplicado  $h$ .

ii) Quando a temperatura é baixada em direção ao ponto crítico, as flutuações térmicas vão se tornando mais suaves e a ordem de curto alcance é desenvolvida induzindo campos efetivos locais no sistema. Os aglomerados apresentam orientações ao acaso "up" e "down", resultando  $M \approx 0$  para a magnetização em cada sub-rede. O campo efetivo induzido produz o deslocamento da frequência de ressonância para altas frequências como mostram as figuras (3.9) e (3.10). Agora as flutuações não tem o mesmo tempo de vida e algumas linhas de aglomerados aparecem na forma de uma quebra do espectro (isto se a resolução for suficientemente boa). Este é o regime em que estamos interessados em descrever de modo a fazer conexões com os trabalhos experimentais (ref. 15 e 16). Nossos resultados explicam qualitativamente essas observações experimentais.

iii) Na região crítica o nosso modelo não é uma boa aproximação, como já comentamos anteriormente. Num magneto tipo Ising o acoplamento transversal de spins está excluído e portanto as ondas de spins estão ausentes. Na fase ordenada ( $T < T_c$ ) nosso modelo deve ser então visto com cautela devido a ausência de magnons. Quando nos aproximamos da região crítica o carácter dinâmico do fenômeno é extremamente importante. Flutuações de longo alcance e de longo tempo de vida são desenvolvidas na forma de aglomerados de áreas cada vez maiores. A resposta do sistema fica então determinada por essas excitações de longa vida; elas decaem infinitamente devagar para o vetor de onda  $k \rightarrow 0$  e surgem espontaneamente como manifestação da quebra de simetria e da ordem de longo alcance. O espectro dos aglomerados transforma-se então em uma linha muito estreita que se desloca para frequência nula (figura abaixo).

Todo o processo, se é seguido através da transição de fase é muito espetacular, pois primeiro temos o espectro de aglomerados e na região crítica ele muda fundamentalmente de forma!

No que diz respeito à fase paramagnética o nosso tratamento é internamente satisfatório e o mesmo estudo pode ser estendido para outras estruturas cristalinas.





## CAPÍTULO IV

## A APROXIMAÇÃO DE BETHE E O TEOREMA DA FLUTUAÇÃO-DISSIPAÇÃO

## Introdução

Conforme discutimos no capítulo I, a teoria clássica de campo molecular é a aproximação mais simples que apresenta uma transição de fase de segunda ordem (ref. 23). Apesar disto é reconhecido que essa teoria falha na predição de expoentes críticos para a maioria dos sistemas e que a dimensionalidade ou estrutura cristalina é um fator irrelevante nessa aproximação. Os resultados de campo molecular são exatos no limite em que as interações tem alcance infinito significando que cada sítio da rede interage com a mesma intensidade com os demais sítios do sistema. Admitindo-se a completa ausência de correlações na fase desordenada, a passagem para a fase ordenada é acompanhada pela produção de ordem de longo alcance e nenhuma flutuação (ordem de curto alcance) é permitida na fase desordenada. Esta restrição à existência de flutuações leva a duas consequências bem conhecidas:

- i) calor específico nulo acima do ponto crítico
- ii) susceptibilidade estática é uniforme e do tipo Curie-Weiss na fase paramagnética

Sabe-se que a fórmula exata do teorema da flutuação-dissipação (ref. 24) relaciona susceptibilidade e correlações de tal modo que a simples análise desse teorema leva a

uma inconsistência interna na teoria de campo molecular. Fica bastante claro que a existência de uma função resposta (susceptibilidade) implica necessariamente em correlações não nulas, contradizendo portanto as admissões básicas dessa aproximação.

Diversas aproximações foram desenvolvidas com o intuito de corrigir essas deficiências através da introdução de correlações. Algumas delas modificam diretamente o campo efetivo impondo o vínculo de que o teorema da flutuação-dissipação seja satisfeito. O conceito de campo de reação (ref. 25) tem sido trabalhado significando que a auto-interação do spin através da polarização dos vizinhos deve ser subtraída do campo local no sítio do spin. O campo de reação, determinado auto-consistentemente através do teorema da flutuação-dissipação, é proporcional às correlações spin-spin. Os resultados fornecidos por essa teoria são idênticas aos obtidos pelo desacoplamento RPA das funções de Green (26), mas embora sejam satisfatórios para o modelo de Heisenberg eles falham na predição da transição de fase para o modelo de Ising bidimensional. Na verdade, os efeitos de correlação nessa aproximação são superestimados de modo que a temperatura de transição é deslocada para valores mais baixos que o fornecido pela solução exata.

Uma outra aproximação alternativa consiste em levar em conta os efeitos da ordem de curto alcance através da formação de aglomerados na fase paramagnética desordenada. Isto corresponde à aproximação de Bethe já tão discutida e utilizada nos capítulos anteriores. Note que os resultados dessa aproximação tem sido muito satisfatórios para o modelo de Ising,

mas para o modelo de Heisenberg surgem sérias instabilidades na fase ordenada (27).

A idéia deste trabalho é discutir a aproximação de Bethe para o modelo de Ising face ao problema de sua consistência interna no que diz respeito ao modo de tratar os efeitos de correlação.

Como já ficou bem claro através dos resultados do capítulo III, a aproximação de Bethe mostra semelhanças topológicas com a cadeia linear. Isto porque as únicas correlações consideradas são as de pares excluindo deste modo trajetórias fechadas e portanto possibilitando-nos substituir a rede cristalina por uma árvore de Cayley com o mesmo de número de coordenação. É importante ressaltar que a aproximação auto-consistente de Bethe e a solução do problema de Ising na árvore de Cayley não são equivalentes. Esta solução via árvore de Cayley apresenta uma transição de fase bastante peculiar que tem sido chamada de ordem contínua (28). A energia livre para essa árvore (na ausência de campo externo) é uma função analítica da temperatura e não se pode encontrar a magnetização espontânea. Isto pode ser explicado em termos da estrutura topológica pouco usual da árvore de Cayley: note que a grandes distâncias do centro da árvore (o que corresponde à superfície do cristal) o número de sítios é muito grande e constitui a maioria dos sítios da rede de modo a reger o comportamento das funções termodinâmicas. Como os únicos átomos que ficam polarizados são os do centro ( $M \neq 0$ ) da árvore, ao se considerar as propriedades de volume os átomos (não polarizados) majoritários da superfície dominam conduzindo o sistema a esse novo tipo de transição de fase.

Portanto, a aproximação de Bethe corresponde ao cento da árvore de Cayley onde as propriedades dos parâmetros de ordem de curto e de longo alcance são as mesmas.

Nossa proposta se constitui então em determinar a susceptibilidade estática de Bethe  $\chi$  através do teorema da flutuação-dissipação. Note que o fato da aproximação de Bethe admitir correlações (pares, no caso) e chegar numa expressão para  $\chi$  a partir da equação de estado da magnetização, significa apenas que Bethe é auto-consistente mas não implica em consistência com o teorema da flutuação-dissipação T.F.D. Na verdade, numa rede cristalina estão presentes correlações de todas as ordens e elas precisam ser levadas em conta e nós o faremos substituindo a rede por uma árvore de Cayley e manipulando nela as correlações.

Mostramos então que o modelo de Bethe tem consistência com o T.F.D. quando a susceptibilidade é calculada na árvore de Cayley considerando que a dependência espacial das correlações obedece a mesma lei de potência que a cadeia linear de Ising.

Na próxima seção apresentamos os principais resultados dessa aproximação e obtemos o resultado exato para a cadeia linear através do teorema da flutuação-dissipação. A seção 4.2 é o cálculo generalizado para um número de coordenação qualquer ( $Z > 2$ ), bem como a discussão e comentários finais.

#### 4.1. A Aproximação de Bethe para o Modelo de Ising

A aproximação de Bethe já foi discutida na seção 2.2 através do método de Kikuchi e obtivemos explicitamente a expressão para temperatura de transição em função do número de coordenação da rede (relação 2.36). Ela pode ser reescrita como

$$k_B T_c = \frac{2|J|}{\ln\left(\frac{Z}{Z-2}\right)} \quad (4.1)$$

A magnetização ou parâmetro de longo alcance  $M$ , bem como o parâmetro de curto alcance  $\eta$  são consequências diretas daqueles cálculos e podemos reescrevê-los como função do campo efetivo  $H'$  atuando no sítio central e da constante de troca  $J$ . Sejam

$$x_1 \equiv \exp\left(\frac{-H'}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

$$y \equiv \exp\left(\frac{-J}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

$$x_0 \equiv \exp\left(\frac{-H_0}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

então podemos escrever:

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{x_1^2 y^2 + 1}{y^2 + x_1^2} \frac{Z-1}{2} \quad (4.5)$$

$$M = \frac{1 - x_1^4}{1 + x_1^4 + 2(x_1^2/y^2)} \quad (4.6)$$

$$\eta = \frac{1 + x_1^4 - 2x_1^2 y^2}{1 + x_1^4 + 2x_1^2 y^{-2}} \quad (4.7)$$

A susceptibilidade estática para a fase paramagnética

tica é a bem conhecida fórmula de Fergau (ref. 29), a qual diverge no ponto crítico  $T_c$ .

$$\chi_0 = \left( \frac{\partial M}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial x_1}{\partial H_0} \right)_{x_0=1} = \left( \frac{2\mu_0}{k_B T} \right) \frac{1}{zy^{-2} - (Z-2)} \quad (4.8)$$

Na fase paramagnética ( $T \gg T_c$ ) temos que  $x_1 = 1$  na ausência de campo externo  $H_0$  e o parâmetro de curto alcance se reduz à tão conhecida expressão para a solução exata da cadeia linear:

$$\eta = \frac{1-y^{-2}}{1+y^{-2}} = \tanh \left( \frac{-J}{k_B T} \right) \quad (4.9)$$

Os resultados para a cadeia linear são obtidas considerando  $Z = 2$  nas relações (4.5), (4.6), (4.8). A solução obtida é a exata e não existe transição de fase. O parâmetro de ordem e a susceptibilidade ficam dados por:

$$M = \frac{\sinh (H_0/k_B T)}{\sqrt{\cosh^2 \left( \frac{H_0}{k_B T} \right) - 2 \exp \left( \frac{2J}{k_B T} \right) \cosh \left( \frac{2J}{k_B T} \right)}} \quad (4.10)$$

$$\chi_0 = \frac{\mu_0^2}{k_B T} e^{-2J/k_B T} \quad (4.11)$$

É possível mostrar que este resultado para a susceptibilidade pode ser obtido diretamente do teorema da flutuação-dissipação por ser ele um resultado exato. Vamos calcular as funções de correlação no limite termodinâmico (número de spins  $N_s \rightarrow \infty$ ) e para campo externo nulo ( $H_0 = 0$ ). O teorema

da flutuação-dissipação (24) nos diz que:

$$\frac{k_B T}{2\mu_0} \chi_0^{FD} = \sum_{ij} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 - \sum_{ij} \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0 \quad (4.12)$$

onde  $\langle \dots \rangle_0$  denota a média estatística com  $H_0 = 0$ . Para uma cadeia uniforme na ausência de campo externo, sabe-se que:

$$\langle \sigma_j \rangle_0 = M \equiv 0 \quad (4.13)$$

O primeiro termo da relação (4.12) é uma função de correlação entre spins da cadeia e portanto depende apenas da distância relativa entre eles, logo

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 \equiv \omega_{ij} = \omega(|\vec{k}_i - \vec{k}_j|) \quad (4.14)$$

e para spins vizinhos resulta

$$\omega_{01} = \langle \sigma_0 \sigma_1 \rangle_0 = \eta = \tanh \left( \frac{-J}{k_B T} \right) \quad (4.15)$$

Fazendo uso dessas considerações a expressão (4.12) se reduz a:

$$\frac{k_B T}{2\mu_0} \chi_0^{FD} = \sum_j \omega_{0j} \quad (4.16)$$

onde  $\sigma_0$  foi escolhido arbitrariamente como a origem.

Essa soma pode ser calculada exatamente no limite termodinâmico, desde que as funções de correlação para a cadeia obedecem uma lei de potência conforme demonstraram

Oguchi e Ono (30).

$$\langle \sigma_0 \sigma_j \rangle_0 = \eta^j = \langle \sigma_0 \sigma_i \rangle_0^j \quad j=0,1,2,\dots \quad (4.17)$$

onde o índice  $j$  serve para tabelar spins distantes simetricamente da origem em ambos os lados da cadeia (veja figura 4.1). Deste modo a relação (4.16) pode ser transformada em uma série de potências da forma:

$$\begin{aligned} \frac{k_B T}{\mu_0^2} \chi_0^{FD} &= \sum_j \eta^j = 1 + 2(\eta + \eta^2 + \eta^3 + \dots) \\ &= 1 + 2\eta(1 + \eta + \eta^2 + \dots) \\ &= 1 + \frac{2\eta}{1-\eta} \\ &= \frac{1+\eta}{1-\eta} = e^{-2J/k_B T} \end{aligned} \quad (4.18)$$

A susceptibilidade por spin é dado então por uma relação que é exatamente o mesmo resultado obtido por Fergau

$$\chi_0 = \frac{1}{N} \chi_0^{FD} = \frac{\mu_0^2}{k_B T} e^{-2J/k_B T} \quad (4.19)$$

Uma vez que o cálculo para a cadeia linear é exato, encontrar os resultados acima é trivial, mas a extensão para uma árvore de Cayley com número de coordenação arbitrário não o é. Vamos discutir essa generalização na próxima seção.



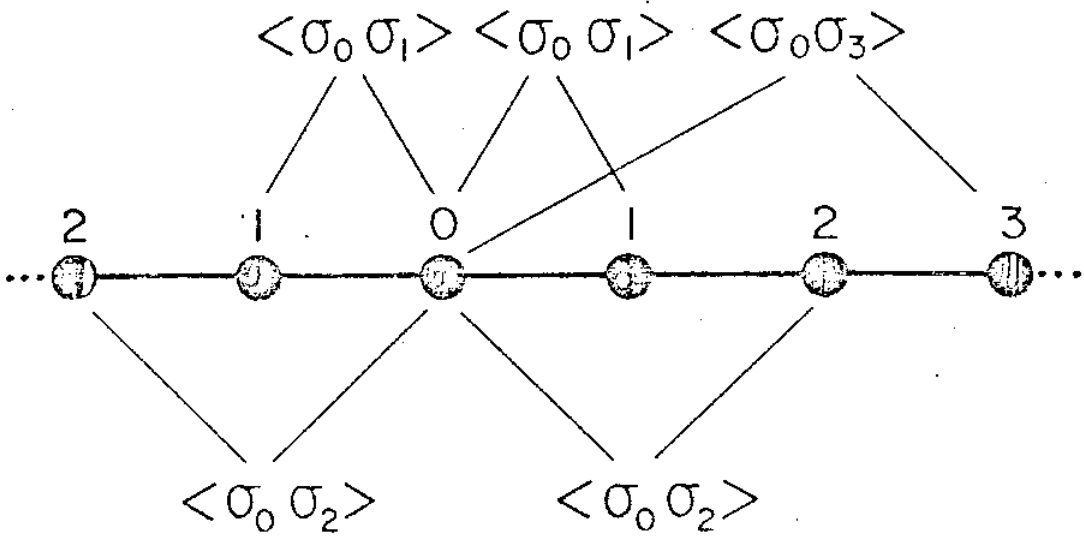


Fig. 4.1

Cadeia linear mostrando correlações spin-spin. Os sítios estão numerados simetricamente em relação ao sítio central 0 escolhido como origem.

#### 4.2. A Susceptibilidade para a Árvore de Cayley

Antes de iniciarmos este cálculo propriamente dito vamos procurar definir as novas probabilidades de pares correlacionando o spin central e um vizinho qualquer da  $v$ -ésima geração na árvore de Cayley. Essas probabilidades são obtidas pela simples regra de multiplicação ao longo da trajetória única que liga dois spins. O resultado é:

$$P_{MN}^{(v)} = \sum_{\{k_1, \dots, k_{v-1}\}} \frac{P_{MK_1} P_{K_1 K_2} \dots P_{K_{v-1} N}}{P_{k_1} P_{k_2} \dots P_{k_{v-1}}} \quad (4.20)$$

com a normalização

$$\sum_{M, N} P_{MN}^{(v)} = 1 \quad (4.21)$$

$$\sum_M P_{MN}^{(v)} = P_N$$

A correlação de ordem arbitrária entre o spin central e o spin da  $v$ -ésima geração é definida de modo análogo ao parâmetro de curto alcance  $\eta$  (eq. 4.17) e pode ser escrita como:

$$\omega^{(v)} = \langle \sigma_0 \sigma_v \rangle = P_{AA}^{(v)} + P_{BB}^{(v)} - 2P_{AB}^{(v)} \quad v=1, 2, 3, \dots \quad (4.22)$$

Essas probabilidades podem ser visualizadas através da equação generalizada (4.20) e dos exemplos abaixo:

$$P_{MN}^{(1)} = P_{MN}$$

$$P_{MN}^{(2)} = \frac{P_{MA}P_{AN}}{P_A} + \frac{P_{MB}P_{BN}}{P_B}$$

$$P_{MN}^{(3)} = \frac{P_{MA}P_{AA}P_{AN}}{P_A^2} + \frac{P_{MA}P_{AB}P_{BN}}{P_A P_B} + \frac{P_{MB}P_{BA}P_{AN}}{P_A P_B} + \frac{P_{MB}P_{BB}P_{BN}}{P_B^2} \quad (4.23)$$

Na ausência de campo externo e na fase paramagnética temos que:

$$P_A = P_B = \frac{1}{2} \quad (4.24)$$

$$P_{AA} = P_{BB} = \frac{1}{4} (1+\eta) \quad (4.25)$$

$$P_{AB} = P_{BA} = \frac{1}{4} (1-\eta) \quad (4.26)$$

substituindo as relações (4.24-26) em (4.22) obtemos:

$$\omega^{(1)} = \eta$$

$$\omega^{(2)} = \eta^2$$

$$\omega^{(3)} = \eta^3$$

Esses resultados podem ser generalizados através da demons-

tração do seguinte lema:

Lema: Quando as probabilidades de pares são compostas de acordo com a regra dada pela fórmula (4.20), as correlações para a fase paramagnética satisfazem

$$\omega^{(v)} = \eta^v \quad (4.27)$$

A demonstração pode ser feita por indução matemática. Assume-se que (4.27) é verdadeira e então calcula-se a correlação de ordem superior  $\omega^{(v+1)}$ . Para a fase paramagnética a relação (4.21) resulta:

$$P_{AA}^{(v)} = P_{BB}^{(v)} = \frac{1}{2} - P_{AB}^{(v)} = \frac{1}{2} - P_{BA}^{(v)} \quad (4.28)$$

então

$$\omega^{(v)} = 2\left(\frac{1}{2} - P_{AB}^{(v)}\right) - 2P_{AB}^{(v)}$$

$$\omega^{(v)} = 1 - 4 P_{AB}^{(v)} \quad (4.29)$$

Vamos calcular agora a probabilidade de correlação de pares de ordem imediatamente superior a  $v$  que é  $P_{AB}^{(v+1)}$ :

$$\begin{aligned} P_{AB}^{(v+1)} &= 2^v \sum_{\{k_1, \dots, k_v\}} P_{AK_1} P_{K_1 K_2} \dots P_{K_v B} \\ &= 2 \sum_{K_v} \{2^{v-1} \sum_{\{K_1, \dots, K_{v-1}\}} P_{AK_1} \dots P_{K_{v-1} K_v}\} P_{K_v B} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 2 \sum_{K=A,B} P_{AK}^{(v)} P_{KB} \\
 &= P_{AB} + P_{AB}^{(v)} (1 - 4 P_{AB}) \quad (4.30)
 \end{aligned}$$

Usando as relações (4.26) e (4.29) e a hipótese de indução chega-se ao seguinte resultado:

$$P_{AB}^{(v+1)} = \frac{1}{4} (1-\eta) + P_{AB}^v (1-1+\eta)$$

$$= \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \eta (1 - 4 P_{AB}^v)$$

$$4P_{AB}^{v+1} = 1 - \eta (1 - 4P_{AB}^v) = 1 - \eta (\eta^v)$$

$$4P_{AB}^{v+1} - 1 = -\eta^{v+1}$$

$$\omega^{v+1} = \eta^{v+1} \quad (4.31)$$

Observe que a demonstração deste lema se baseia no fato de que as correlações de ordem superior a pares não são consideradas e portanto uma correlação entre dois sítios arbitrários pode ser escrita como o produto de correlações de pares, por exemplo:

$$\langle \sigma_1 \sigma_4 \rangle = \langle \sigma_1 \sigma_2^2 \sigma_3^2 \sigma_4 \rangle$$

como

$$\sigma_i^2 = 1$$

$$\begin{aligned} \langle \sigma_1 \sigma_4 \rangle &= \langle \sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4 \rangle \\ &\equiv \langle \sigma_1 \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 \sigma_3 \rangle \langle \sigma_3 \sigma_4 \rangle = \eta^3 \end{aligned}$$

Note ainda que o resultado (4.31) é a mesma lei de potência que a obtida para a cadeia linear. Para o cálculo da susceptibilidade precisamos fazer a soma  $\sum_j \omega_{0j}$  tal como na relação (4.16). Lembre-se que vizinhos localizados na mesma camada são equivalentes e que eles se ramificam em  $(Z-1)$  trajetórias que geram a nova camada de vizinhos (fig. 4.2). Fazendo o cálculo apropriado dos vizinhos que vão se sucedendo na árvore de Cayley obtemos a seguinte série:

$$\begin{aligned} \sum_v \omega_{0v} &= 1 + Z \langle \sigma_0 \sigma_1 \rangle + Z(Z-1) \langle \sigma_0 \sigma_2 \rangle + Z(Z-1)^2 \langle \sigma_0 \sigma_3 \rangle + \dots \\ &= 1 + \sum_{K=1}^{\infty} Z(Z-1)^{K-1} \langle \sigma_0 \sigma_K \rangle \end{aligned} \quad (4.32)$$

Usando a lei de potência (4.27) obtida para a árvore de Cayley e substituindo na relação (4.32) resulta:

$$\begin{aligned} \sum_v \omega_{0v} &= 1 + Z\eta \sum_{K=0}^{\infty} (Z-1)^K \eta^K \\ &= \frac{1+\eta}{1-(Z-1)\eta} \end{aligned} \quad (4.33)$$

Portanto a susceptibilidade paramagnética por spin fica dada por:

$$\frac{1}{N} \chi_0^{FD} = \left( \frac{\mu_0^2}{k_B T} \right) \left( \frac{1+\eta}{1-(Z-1)\eta} \right) \quad (4.34)$$

Essa relação nada mais é do resultado de Fergau (4.8), bastando usar as relações (4.9) e (4. ) para reproduzi-la.

Note então que:

"A consistência interna para a aproximação de Bethe pode ser obtida através do teorema de flutuação-dissipação quando a susceptibilidade for calculada para uma árvore de Cayley infinita".

Reafirmamos aqui que a aproximação de Bethe e o cálculo do modelo de Ising para a árvore de Cayley não são equivalentes, mas é possível obter uma certa relação entre elas através das propriedades da ordem de curto alcance (como fizemos neste trabalho). Para qualquer estrutura cristalina com  $Z > 2$ , existe uma transição de fase prevista pelo modelo de Bethe e os valores obtidos são sensivelmente melhores do que os fornecidos pela teoria de campo molecular clássica. A principal limitação da teoria de Bethe consiste no fato de que ela desconsidera a múltipla conectividade da rede desprezando correlações fechadas entre multisítios. A situação é crítica quando os primeiros vizinhos de um dado sítio são vizinhos entre si, como no caso da rede triangular estudada nos capítulos II e IV. As correlações de multisítios podem ser introduzidas usando o método de variação de clusters de Kikuchi.

Concluimos lembrando que mesmo não havendo uma equivalência entre o método auto-consistente de Bethe e a ár

vore de Cayley, uma relação estreita entre elas pode ser obtida através da manipulação das correlações de pares.



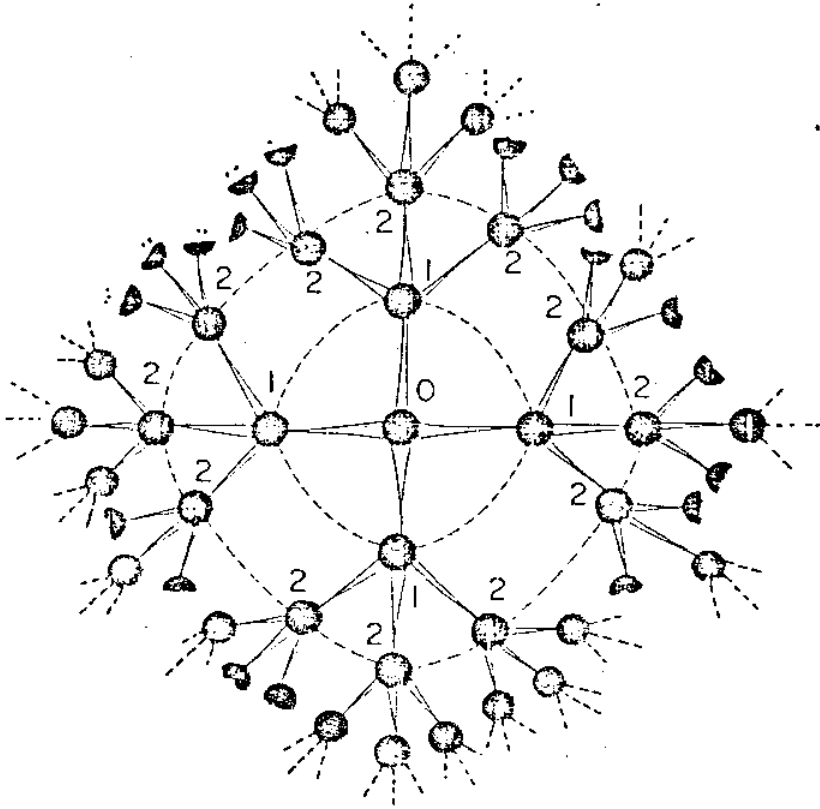


Fig. 4.2

A árvore de Cayley com número de coordenação  $z = 4$ . A figura mostra sítios até a terceira geração e o número de sítios numa dada camada é dada por  $z(z-1)^{v-1}$ , onde  $v$  é o índice da geração ( $v = 1, 2, 3, \dots$ ).

## CAPÍTULO V

A SUSCEPTIBILIDADE DINÂMICA PARA UM SISTEMA  
DE SPINS TIPO ISING

## Introdução:

O modelo de Ising já foi discutido na seção 1.2 e ficou evidente que um sistema descrito por uma hamiltoniana de Ising pura não tem propriedades dinâmicas. O fato de ignorar-se os elementos não diagonais dos operadores de spin e considerar apenas uma das três componentes ao longo de uma direção fixa (geralmente paralela ao campo aplicado), faz com que essa componente comute com o hamiltoniano total. As interações spin-spin realizadas nessa direção privilegiada tornam o sistema de Ising como caso limite de um sistema de Heisenberg de alta anisotropia.

As propriedades dinâmicas podem ser introduzidas construindo-se um modelo de Ising modificado a partir de analogias com o procedimento experimental para medidas em ressonância do spin do elétron (ESR). A radiação de micro-ondas típica de experimentos em ESR é sempre aplicada num plano perpendicular ao campo magnético ( $H_z$ ) e portanto nós a usaremos como uma perturbação externa ao nosso sistema Ising acoplando-a às componentes transversais do spin ( $\sigma_x, \sigma_y$ ). Esta simples consideração nos permite obter um modelo dinâmico cujas excitações correspondem a spin localizados que podem vibrar num ambiente congelado (tal como as obtidas no capítulo III), em contraste com sistema Heisenberg puro em que a res-

posta é governada por ondas de spin abrangendo todo o sistema. (32)

A susceptibilidade dinâmica para esse sistema de Ising modificado pode ser calculada através do teorema da flutuação-dissipação usando o formalismo das funções de Green desenvolvido por Zubarev (ref. 31).

Os polos da susceptibilidade são identificados como as frequências de ressonância do sistema, desde que eles contribuem com uma singularidade tipo função delta para a potência de absorção. Encontramos então uma equação de auto-valores exata para essas frequências de ressonância, a qual é válida para qualquer caso independentemente da dimensão e da estrutura cristalina, mas que é função do número de coordenação quando as interações são consideradas apenas entre átomos vizinhos. A equação de auto-valores é isolada de um conjunto de expressões para as funções de Green através do método da fração continuada sendo possível encontrar um algoritmo que generaliza os polinômios para qualquer número de coordenação.

Para o modelo de Ising esse conjunto de equações para as funções de Green apresenta uma característica peculiar:

A cadeia de equações acopladas é finita e da ordem do número de primeiros vizinhos, quando apenas interações entre primeiros vizinhos é levada em conta (30).

As intensidades de linha podem ser calculadas através do conhecimento de algumas funções de correlação. À medida que o número de primeiros vizinhos aumenta (redes de gran

de dimensão) aparecem funções da correlação de altas ordens; o número de correlações é então maior que o número de equações independentes para as funções de Green e o método não mais permite encontrar as intensidades de linha. Na presença de campo externo as únicas funções de correlação conhecidas de forma analítica exata são aquelas do problema de Ising unidimensional. Para outras dimensões, o capítulo III fornece uma aproximação para calcular essas intensidades de linha para diferentes valores de temperatura. No que segue, vamos estudar o caso de exchange ferromagnética entre spins vizinhos, quando um campo magnético estático é aplicado na direção longitudinal a qual escolheremos como sendo o eixo Z. A radiação de micro-ondas está polarizada no plano x-y e o caso anti-ferromagnético pode ser tratado de modo análogo ao que faremos à seguir.

### 5.1. O Cálculo da Função de Green

A hamiltoniana de Ising incluindo o termo Zeeman é dada pela relação (1.1) a qual reescrevemos da seguinte maneira:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - \hbar \omega_0 \sum_j \sigma_j^z \quad (5.1)$$

onde  $J > 0$  corresponde à exchange ferromagnética,  $\hbar \omega_0$  é a energia de Zeeman e  $(i,j)$  é a soma sobre os primeiros vizinhos. As componentes do spin total são definidas como:

$$S^z \equiv \sum_j \sigma_j^z \quad (5.2)$$

$$S^{\pm} \equiv \sum_j (\sigma_j^{\pm}) = \sum_j (\sigma_j^x \pm i \sigma_j^y) \quad (5.3)$$

Da teoria da função resposta linear sabe-se que a susceptibilidade dinâmica pode ser escrita através da função resposta  $\phi_{BA}(t)$  como:

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\omega) &= \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \phi_{BA}(t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \theta(t) \phi_{BA}(t) \end{aligned} \quad (5.4)$$

onde

$\theta(t)$  é a função de Heaveside e

$$\phi_{BA}(t) \equiv \text{Tr}\{\hat{\rho}_0 \frac{1}{i\hbar} [A(0), B(t)]\} = \langle \frac{1}{i\hbar} [A(0), B(t)] \rangle \quad (5.5)$$

$\hat{\rho}_0$  = matriz densidade

$A$  e  $B$  são as variáveis dinâmicas do sistema.

Substituindo (5.5) em (5.4) obtemos

$$\chi_{BA}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \{-i\theta(t) \langle B(t), A(0) \rangle\} \quad (5.6)$$

onde o termo entre chaves corresponde à função de Green retardada tal como foi definida por Zubarev. (31)

$$G_R(t, t') = -i\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle \equiv \langle\langle A(t), B(t') \rangle\rangle_R \quad (5.7)$$

Então:

$$\chi_{BA}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \ll \hat{B}(t), \hat{A}(0) \gg_R \quad (5.8)$$

fazendo a transformada de Fourier da função de Green retardada obtemos finalmente:

$$\chi_{BA}(\omega) = -\frac{2\pi}{\hbar} \ll \hat{B}(t); \hat{A}(0) \gg_{-\omega}^R \quad (5.9)$$

As nossas variáveis dinâmicas (A, B) relacionadas com a perturbação externa são S<sup>+</sup> e S<sup>-</sup> e portanto, para a absorção da radiação de micro-onda polarizada no plano x-y, a susceptibilidade dinâmica fica:

$$\chi_{S^+ S^-}(\omega) = \frac{-2\pi}{\hbar} \ll S^+(t); S^- \gg_R \equiv -i\theta(t) \langle [S^+(t), S^-] \rangle \quad (5.10)$$

onde o comutador é definido como:

$$[S^+(t), S^-] \equiv S^+(t)S^- - S^-S^+(t)$$

Usando a definição (5.3) podemos reescrever (5.10) da seguinte maneira:

$$\chi_{\sigma^+ \sigma^-}(\omega) = \frac{-2\pi}{\hbar} \sum_{k, ij} \ll \sigma_k^+(t); \sigma_j^- \gg_R \quad (5.11)$$

onde definimos:

$$G_{kj}(\omega) \equiv \ll \sigma_k^+; \sigma_j^- \gg_{\omega} \quad (5.12)$$

A equação de movimento para a função de Green

$G_{kj}(\omega)$  é obtida à partir da definição (5.7) e da equação de movimento para os operadores  $\sigma$ . Sabe-se que:

$$i \frac{d}{dt} \sigma(t) = \hbar [\sigma(t), H]$$

onde  $H$  é o hamiltoniano definido por (5.1). Então:

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle \sigma_k^+, \sigma_j^- \rangle\rangle = \hbar \delta(t) \langle [\sigma_k^+, \sigma_j^-] \rangle + \langle\langle [\sigma_k^+, H]; \sigma_j^- \rangle\rangle \quad (5.13)$$

O conjunto de equações para as funções de Green é obtido à partir da resolução da equação (5.13), bem como das novas equações de movimento para as funções de Green de grau superior que vão sendo geradas. Usando as relações de comutação entre os operadores de spin, obtemos a seguinte equação de movimento para  $G_{kj}(\omega)$ :

$$(\hbar\omega - 2\hbar\omega_0) G_{kj}(\omega) = \frac{2\hbar}{\pi} \delta_{kj} \langle \sigma_k^z \rangle + 2J \sum_{(m)} \langle\langle \sigma_m^z \sigma_k^+; \sigma_j^- \rangle\rangle \omega \quad (5.14)$$

onde a soma em  $m$  é feita sobre todos os primeiros vizinhos do sítio  $k$ . Note que as novas funções de Green que vão sendo geradas tem sempre um operador  $\sigma^z$  inserido no lado esquerdo dos parenteses. Vamos introduzir agora uma notação para essas funções que facilite o entendimento e condense o trabalho de escrita; é ela:

$${}^m G_{kj}(\omega) \equiv \langle\langle \sigma_m^z \sigma_k^+; \sigma_j^- \rangle\rangle \omega$$

$$\begin{aligned}
 m_\ell G_{kj}(\omega) &\equiv \langle\langle \sigma_m^z \sigma_\ell^z \sigma_k^+; \sigma_j^- \rangle\rangle_\omega \\
 \vdots \\
 m_1 \dots m_n G_{kj}(\omega) &\equiv \langle\langle \sigma_{m_1}^z \dots \sigma_{m_n}^z \sigma_k^+; \sigma_j^- \rangle\rangle_\omega
 \end{aligned}
 \tag{5.15}$$

onde  $n$  é o número de coordenação ou número de primeiros vizinhos (obs: a notação precisa ser modificada do restante da tese para não confundir com a direção  $z$  do campo magnético aplicado).

Assim como na primeira equação de movimento para  $G_{kj}(\omega)$  (eq. (5.14) aparece um termo envolvendo a correlação  $\langle\sigma_k^z\rangle$ , a medida que o grau da função de Green aumenta, cresce também a ordem das correlações. Um exemplo bem didático é mostrado à seguir onde escrevemos a equação de movimento para a nova função de Green  $nG_{kj}(\omega)$  gerada à partir da eq. (5.14); as correlações agora envolvem dois operadores e são dadas por:

$$\begin{aligned}
 (n\omega - 2\omega_\sigma) G_{kj}(\omega) &= \frac{\hbar}{2\pi} \{ 4\delta_{kj} \langle\sigma_m^z \sigma_k^z\rangle - 2\delta_{mj} \langle\sigma_m^- \sigma_k^+\rangle \} + \\
 + 2J G_{kj}(\omega) &+ 2J \sum'_\ell \langle\langle \sigma_m^z \sigma_\ell^z \sigma_k^+; \sigma_j^- \rangle\rangle_\omega
 \end{aligned}
 \tag{5.16}$$

A soma  $\sum'_\ell$  é feita sobre os primeiros vizinhos do sítio  $k$  diferentes de  $m$ . Para a obtenção das frequências de ressonância o cálculo dessas correlações é irrelevante, sendo necessárias apenas para encontrar as intensidades das linhas absorção.

Da estrutura geral das equações (5.14) e (5.16) nota-se que as quantidades relevantes a serem calculadas são



as funções de Green denotadas como:

$$\begin{aligned}
 \{1\}_{kj} &\equiv \sum_{C_1} m_1 G_{kj}(\omega) \\
 \{2\}_{kj} &\equiv \sum_{C_2} m_1 m_2 G_{kj}(\omega) \\
 &\vdots \\
 \{n-1\}_{kj} &\equiv \sum_{C_{n-1}} m_1 m_2 \dots m_{n-1} G_{kj}(\omega) \\
 \{n\}_{kj} &\equiv m_1 m_2 \dots m_n G_{kj}(\omega)
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

onde  $C_n$  são as diferentes combinações dos primeiros vizinhos do sítio  $\underline{k}$ . Usando uma variável adimensional:

$$E \equiv \frac{\hbar(\omega - 2\omega_0)}{2J} \tag{5.18}$$

as equações de movimento das quantidades definidas por (5.17) podem ser generalizadas, partindo da observação das equações (5.14), (5.16) e outras:

$$\begin{aligned}
 E G_{kj}(E) &= R_{kj}^{(0)} + \{1\}_{kj} \\
 E \{1\}_{kj} &= R_{kj}^{(1)} + 2\{2\}_{kj} + n G_{kj}(E) \\
 E \{2\}_{kj} &= R_{kj}^{(2)} + 3\{3\}_{kj} + (n-1)\{1\}_{kj} \\
 &\vdots \\
 E \{n-1\}_{kj} &= R_{kj}^{(n-1)} + n\{n\}_{kj} + 2\{n-2\}_{kj} \\
 E \{n\}_{kj} &= R_{kj}^{(n)} + \{n-1\}_{kj}
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

onde as quantidades  $R_{kj}^{(m)}$  são os resíduos contendo as funções de correlação. Das relações (5.14) e (5.16) note que:

$$R_{kj}^{(0)} = \frac{\hbar}{\pi J} \delta_{kj} \langle \sigma_k^z \rangle \quad (5.20)$$

$$R_{kj}^{(1)} = \frac{\hbar}{4\pi J} \{ 4 \delta_{kj} \langle \sigma_m^z \sigma_k^z \rangle - 2 \sum_m \delta_{mj} \langle \sigma_m^- \sigma_k^+ \rangle \} \quad (5.21)$$

compactando o conjunto de equações (5.19) temos uma expressão geral que é:

$$E \{ v \}_{kj} = R_{kj}^{(v)} + (v+1) \{ v+1 \}_{kj} + (n-v+1) \{ v-1 \}_{kj} \quad (5.22)$$

onde

$$v = 0, 1, 2, \dots, n$$

e adotamos a seguinte convenção:

$$\{ 0 \}_{kj} \equiv G_{kj}(E) \quad (5.23)$$

$$\{ n+1 \}_{kj} = \{ -1 \}_{kj} \equiv 0$$

A forma generalizada da equação (5.22) mostra o fato de que as interações spin-spin estão incluídas apenas até primeiros vizinhos. Note que as funções de Green de diferentes graus estão estreitamente ligadas por essas relações e que  $G_{kj}(E) = \{ 0 \}_{kj}$  fica definida em função da variável adimensional  $E$  (5.19). Então, para o exemplo usado nas relações

$$\begin{array}{c}
 E - 4 \\
 \hline
 E - 6 \\
 \hline
 E - 6 \\
 \hline
 E - 4 \\
 \hline
 E
 \end{array}
 \quad (0)_{kj} \propto \langle \sigma^z \rangle + \text{Res}$$

(5.24)

ou ainda:

$$G_{kj}(\omega) \propto \frac{\langle \sigma^z \rangle}{\begin{array}{c} E - 4 \\ \hline E - 6 \\ \hline E - 6 \\ \hline E - 4 \\ \hline E \end{array}}$$

(5.25)

Portanto, a solução do sistema (5.19) ou (5.22) é direta e pode ser escrita na forma recursiva: diferentes frações continuadas são geradas durante o processo. Podemos então definir a fração continuada  $F_n(E)$  como:

$$F^n(E) = \frac{1}{\begin{array}{c} E - n \\ \hline E - (n-1)^2 \\ \hline E - (n-1)^3 \\ \hline E \\ \hline \vdots \\ \hline E - 2(n-1) \\ \hline E - n \\ \hline E \end{array}}$$

(5.26)

A solução geral pode ainda ser escrita de modo mais compacto introduzindo o seguinte conjunto de frações continuadas:

$$f_0^{(n)}(E) \equiv E$$

$$f_v^{(n)}(E) \equiv E - \frac{A_v^{(n)}}{f_{v-1}^{(n)}(E)} \quad (5.27)$$

onde os coeficientes  $A_v^{(n)}$  são dados por:

$$A_v^{(n)} = A_{n-v+1}^{(n)} = v(n-v+1) \quad (5.28)$$

A figura (5.1) mostra os possíveis valores para os  $A_v$  para diferentes números de coordenação. O processo recursivo se faz da seguinte maneira:

$$f_0^{(n)}(E) [n] = R^{(n)} + [n-1]$$

$$f_1^{(n)}(E) [n-1] = 2[n-2] + R^{(n-1)} + \frac{n R^{(n)}}{f_0^{(n)}(E)}$$

resultando uma expressão geral do tipo

$$f^{(n)}(E) [n-v] = (v+1) [n-v+1] + R^{(n-v)} + [n-v+1] \frac{R^{(n-v+1)}}{f_{v-1}^{(n)}(E)} +$$

$$+ \dots + \frac{[n-v+1][n-v+2] \dots [n-1]n}{f_{v-1}^{(n)}(E) f_{v-2}^{(n)}(E) \dots f_0^{(n)}(E)} R^{(n)} \quad (5.29)$$

	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$	...
$n =$	1						
	2	2					
	3	4	3				
	4	6	6	4			
	5	8	9	8	5		
	6	10	12	12	10	6	

Fig. 5.1

Os coeficientes para as frações contínuas podem ser arranjados num triângulo onde as colunas são múltiplos dos números naturais, onde a primeira coluna corresponde ao número de coordenação.

onde os índices  $(k,j)$  foram omitidos como medida simplista. Em particular para  $v = n$  obtemos a solução para a função de Green  $G_{kj}(E)$  na forma:

$$G_{kj}(E) = \sum_{v=0}^n \frac{v!}{f_n^{(n)}(E) f_{n-1}^{(n)}(E) \dots f_{n-v}^{(n)}(E)} R_{kj}^{(v)} \quad (5.30)$$

Face a estes resultados podemos afirmar que:

- i) a dependência dos índices de sítio  $kj$  aparece apenas nos resíduos  $R_{kj}^{(v)}$
- ii) uma vez que as frequências de ressonância são os polos da susceptibilidade, o único trabalho é reduzir a fração contínua  $f_v^{(n)}(E)$  em frações racionais
- iii) as intensidades das linhas são obtidas fazendo-se a decomposição em frações parciais e calculando-se os resíduos  $\sum_{k,j} E_{kj}^{(v)}$ . Como já afirmamos anteriormente não dá solução para esse problema das linhas.

Com relação ao item ii) é necessário encontrar um algoritmo que resolva o problema. O que se faz é escrever a fração continuada na forma:

$$f_v^{(n)}(E) \equiv \frac{Q_{v+1}(E)}{Q_v(E)} \quad (5.31)$$

e gerar os polinômios  $Q_v(E)$  através da seguinte relação de recursão:

$$Q_v(E) = E Q_{v-1}(E) - A_{v-1}^{(n)} Q_{v-2}(E) \quad (5.32)$$

para

$$v = 2, 3, \dots, (n+1)$$

Os valores iniciais são escolhidos como:

$$Q_0(E) = 1 \quad Q_1(E) = E \quad (5.33)$$

Este algoritmo é comumente usado em métodos numéricos e segue da fórmula de recursão (5.27). A figura (5.2) mostra esses polinômios  $Q_v$  para diversos números de coordenação. Os coeficientes na relação (5.30) podem agora ser escritos também como frações racionais. Obtém-se então que:

$$G_{kj}(E) = \sum_{v=0}^n \frac{Q_{n-v}(E)}{Q_{n+1}(E)} v! R_{kj}^{(v)} \quad (5.34)$$

o que mostra claramente que as frequências de ressonância são soluções da equação:

$$Q_{n+1}(E) = 0 \quad (5.35)$$

As raízes para os diferentes polinômios também estão mostradas na figura (5.2); observe que todas as soluções são inteiros associados com o campo local de diferentes aglomerados de spins primeiros vizinhos. Esses aglomerados são mostrados na figura (5.3) para um sistema com número de coordenação  $n = 4$ . Os spins "down" são denotados com círculos brancos e os "up" com círculos negros; o campo efetivo local

COORDINATION NUMBER	CHARACTERISTIC POLYNOMIAL	ROOTS
2	$E(E^2 - 4)$	$0, \pm 2$
3	$E^4 - 10E^2 + 9$	$\pm 1, \pm 3$
4	$E(E^4 - 20E^2 + 64)$	$0, \pm 2, \pm 4$
6	$E(E^6 - 56E^4 + 784E^2 - 2304)$	$0, \pm 2, \pm 4, \pm 6$

Fig. 5.2

Os polinômios característicos para diferentes números de coordenação, juntamente com as respectivas frequências de ressonância.



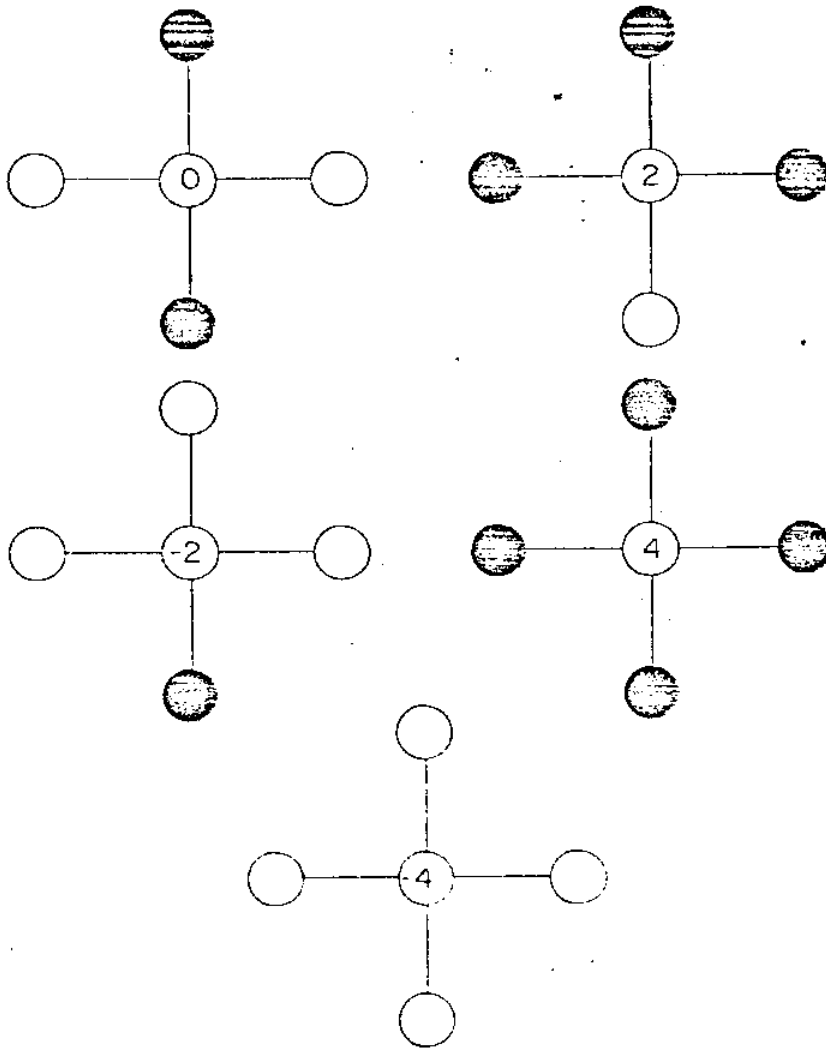


Fig. 5.3

Aglomerados elementares para número de coordenação  $z = 4$ .

induzido no sítio central do aglomerado está também indicado. Relembre o capítulo III e note que nos experimentos de ESR adiciona-se ao campo efetivo o campo externo aplicado. Algumas configurações de primeiros vizinhos são degeneradas e dão origem a cinco linhas de ressonância cujas frequências são:

$$2\omega_0, 2\omega_0 \pm \frac{4J}{h}, 2\omega_0 \pm \frac{8J}{h}$$

No que diz respeito ao cálculo das correlações o teorema espectral nos permite encontrar algumas relações exatas entre diferentes funções de correlação (ref. 30). Infelizmente o número dessas equações é menor do que o número de funções de correlações a serem resolvidas, e portanto necessitamos de um método aproximado para estimar as linhas de intensidade de absorção (capítulo III). A única exceção é a cadeia linear que pode ser resolvida de forma analítica exata através de Mecânica Estatística. As discussões dos capítulos anteriores facilitam essa resolução e por isso nós a faremos agora de modo a elucidar a questão.

## 5.2. A Solução para a Cadeia Linear

Admita que os spins da cadeia tenham um acoplamento ferromagnético, as correlações são definidas da mesma maneira que nos capítulos anteriores:

$$\langle \sigma_k^z \rangle \equiv M : \text{magnetização} \quad (5.36)$$

$$\langle \sigma_{k-1}^z \sigma_k^z \rangle = \langle \sigma_{k+1}^z \sigma_k^z \rangle \equiv \eta : \text{parâmetro de ordem de curto alcance} \quad (5.37)$$

$$\langle \sigma_{k-1}^z \sigma_k^z \sigma_{k+1}^z \rangle \equiv t : \text{correlação de três spins} \quad (5.38)$$

Os resíduos que aparecem nas relações (5.19) podem ser escritas como:

$$R_{kj}^{(0)} = \frac{\hbar M}{J\pi} \delta_{kj}$$

$$R_{kj}^{(1)} = \frac{2\hbar\eta}{\pi J} \delta_{kj} \quad (5.39)$$

$$R_{kj}^{(2)} = \frac{\hbar t}{\pi J} \delta_{kj}$$

e as frequências de ressonância são  $E = 0 \pm 2$ . Os polinômios são gerados através das relações (5.32) e (5.28) resultando:

$$Q_0(E) = 1$$

$$Q_1(E) = E$$

$$Q_2(E) = E^2 - 2$$

$$Q_3(E) = E(E^2 - 4)$$

(5.40)

A solução para a função de Green é direta através da relação (5.34):

$$G_{kj}(E) = \frac{Q_2(E)}{Q_3(E)} R_{kj}^{(0)} + \frac{Q_1(E)}{Q_3(E)} R_{kj}^{(1)} + \frac{Q_0(E)}{Q_3(E)} R_{kj}^{(2)}$$

$$= \left[ \frac{E^2-2}{E(E^2-4)} \left(\frac{\hbar M}{\pi J}\right) + \frac{E}{E(E^2-4)} \left(\frac{2\hbar\eta}{\pi J}\right) + \frac{2}{E(E^2-4)} \left(\frac{\hbar t}{\pi J}\right) \right] \delta_{kj} \quad (5.41)$$

Fazendo a decomposição em frações parciais obtemos

$$G_{kk}(E) = \langle \sigma_k^+ \sigma_k^- \rangle_E = \left(\frac{\hbar}{2\pi J}\right) \frac{M-t}{E} + \left(\frac{\hbar}{4\pi J}\right) \frac{M+2\eta+t}{E-2} + \left(\frac{\hbar}{4\pi J}\right) \frac{M-2\eta+t}{E+2} \quad (5.42)$$

A representação espectral nos permite relacionar a função de Green com as correlações através da intensidade espectral  $J(\omega)$ . Sabe-se que

$$\langle \sigma_k^+ \sigma_k^- \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{\omega/\theta} e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (5.43)$$

onde

$$J(\omega) = [G(\omega+i\epsilon) - G(\omega-i\epsilon)] / -i(e^{\omega/\theta} - 1) \quad (5.44)$$

$$\theta = \beta\hbar$$

O cálculo dessas relações é direta resultando:

$$\langle \sigma_k^+ \sigma_k^- \rangle = 2\pi \left[ \frac{M-t}{e^{\omega_0/\theta} - 1} + \frac{2\eta + (M+t)}{e^{\omega_+/\theta} - 1} + \frac{(M+t) - 2\eta}{e^{\omega_-/\theta} - 1} \right] \quad (5.45)$$

mas

$$\begin{aligned} \langle \sigma_k^+ \sigma_k^- \rangle &= \langle \sigma_k^x + i\sigma_k^y \rangle \langle \sigma_k^x - i\sigma_k^y \rangle \\ &= 2 + 2\langle \sigma^z \rangle \\ &= 2 + 2M \end{aligned}$$

Logo

$$1+M = \frac{M-t}{e^{\omega_0/\theta} - 1} + \frac{\eta + 1/2(M+t)}{e^{\omega_+/\theta} - 1} + \frac{1/2(M+t) - \eta}{e^{\omega_-/\theta} - 1} \quad (5.46)$$

A magnetização  $M$  e o parâmetro de curto alcance para a cadeia linear são bem conhecidos (eq. 3.33, 34, 35, 36) e as frequências de ressonância também (fig. 2), logo pode-se obter a correlação de três spins  $t$  da relação acima (5.46). As intensidades das linhas estão relacionadas com a susceptibilidade pela relação

$$\chi(\omega) = \sum_{\nu=0, \pm} I_\nu \delta(\omega - \omega_\nu) \quad (5.47)$$

e pela relação (5.42) obtemos que:

$$I_0 \equiv I(E=0) = 2 |M-t|$$

$$I_+ \equiv I\{E=2\} = |M+2\eta+t| \quad (5.48)$$

$$I_- \equiv I\{E=-2\} = |M-2\eta+t|$$

Essas intensidades de absorção estão mostradas na figura (5.4) como função da temperatura e para um dado valor do campo magnético estático  $h \equiv \frac{-\hbar\omega_0}{J} = 0.1$ . Note que a intensidade dominante a baixas temperaturas é aquela que está associada com o aglomerado onde os spins são todos paralelos ao campo aplicado. As outras linhas se anulam quando a temperatura reduzida  $\tau = \frac{k_B T}{J}$  vai para zero. Observe que estes resultados são exatos pois no cálculo das funções de Green não usamos nenhum desacoplamento (que corresponde a introduzir aproximações) e que eles concordam com os obtidos no capítulo III onde desenvolvemos um método de cálculo para essas linhas. Portanto, o método empregado naquele capítulo é bastante bom, reproduzindo corretamente o comportamento das linhas de intensidade de absorção.

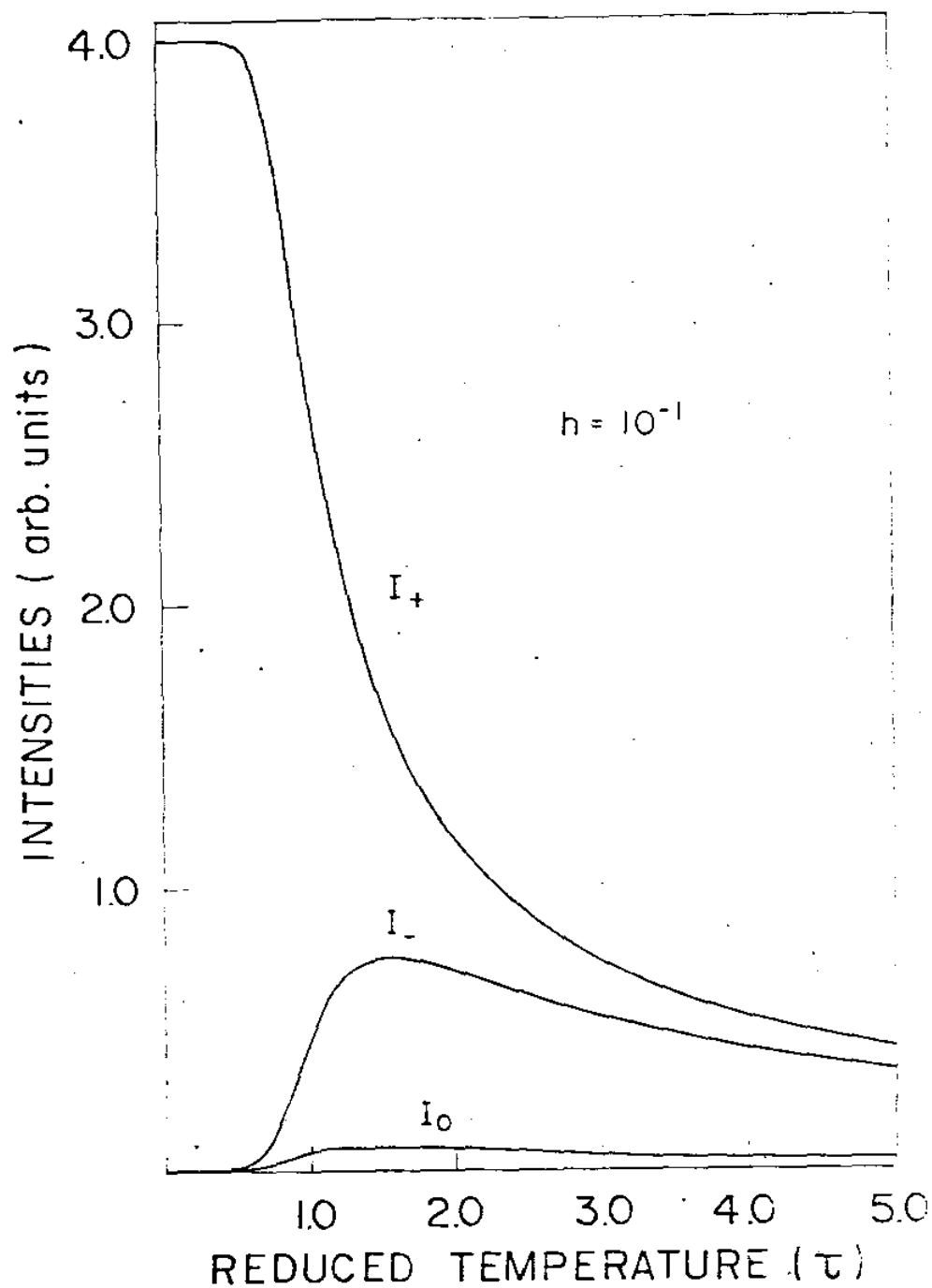


Fig. 5.4

As intensidades das linhas para a cadeia ferromagnética de Ising como função da temperatura. O campo aplicado é  $h = 0.1$ , e as diferentes linhas são identificadas por suas frequências de ressonância com a seguinte convenção:

$$I_0 = I(2\omega_0)$$

$$I_+ = I\left(2\omega_0 + \frac{4J}{h}\right)$$

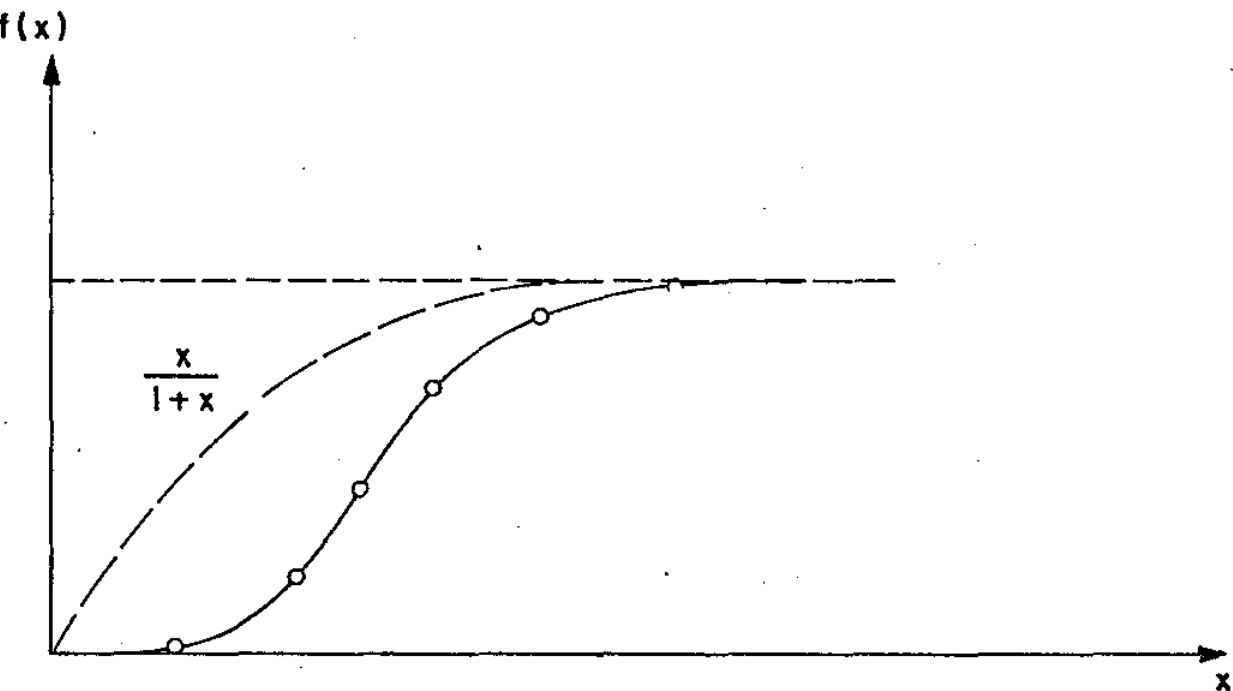
$$I_- = I\left(2\omega_0 - \frac{4J}{h}\right)$$

## CAPÍTULO VI

A TRANSIÇÃO SÓLIDO-FLUIDO DE MONOCAMADAS DE LIPÍDIOS:- UM  
 MODELO PARA A MICROESTRUTURA DE UMA MEMBRANA

## Introdução

Uma grande variedade de sistemas biológicos como a cadeia de DNA, hemoglobina, membrana dos nervos, músculos, etc... apresenta um comportamento semelhante quando observado experimentalmente. A figura 6.1 mostra dados experimentais onde uma função genérica  $f(x)$  é plotada versus  $x$  resultando uma curva na forma de S.



[FIG. 6.1)

$f(x)$  pode ser a fração de pares quebrados na cadeia de DNA ou a fração de oxigênio que liga os sítios na hemoglobina, então  $x$  é a temperatura ou a pressão parcial do oxigênio, respectivamente. O importante é que em todos os casos  $f(x)$  vs  $x$  é uma



função monotônica crescente. Esse comportamento único para tal variedade de sistemas biológicos só pode ser entendido em termos do fenômeno cooperativo. A "hipótese de subunidade" pode então ser lançada assumindo-se que as moléculas em questão são compostas de subunidades as quais têm duas propriedades importantes:

- a) elas são idênticas com relação ao fenômeno considerado.
- b) cada subunidade pode estar em s estados.

A parte b é sempre verdadeira para todos os sistemas biológicos e o número s de estados é geralmente igual a dois ( $s = 2$ ). A parte a nem sempre é verdade mas é a melhor dentre as possíveis aproximações.

A presença de fenômeno cooperativo pode ser notada quando assumimos que o estado de cada subunidade é independente do estado das outras subunidades. Nesse caso a função  $f(x)$  teria a forma  $f(x) = x/(1+x)$  resultando um comportamento para  $f(x)$  vs  $x$  diferente daquele observado experimentalmente. (fig. 6.1). Isto leva à conclusão de que os estados não são independentes e que a cooperatividade está presente sob a forma de uma "comunicação" direta ou indireta entre as subunidades e portanto quando uma delas muda de estado a probabilidade das outras também mudarem de estado é alterada. Essa comunicação é em muitos casos o resultado de uma mudança de conformação da própria molécula.

A cadeia de DNA é um exemplo de sistema biológico composto de grande número de sub-unidades (pares AT e GT) as quais interagem entre si resultando um "sistema unidimensional", enquanto que a hemoglobina e as membranas são constitui

das de um pequeno número limite de sub-unidades. Sabe-se que sistemas unidimensionais e sistemas de área finita não apresentam transição de fase. Por transição de fase entende-se a existência de alguma singularidade em alguma quantidade termodinâmica; essa singularidade corresponde a uma descontinuidade na curva  $f(x)$ . Desde que essa descontinuidade tem ocorrido em uma série de sistemas biológicos, tem sido grande o interesse em aplicar e adaptar as teorias de transições de fase existentes para situações biológicas.

As membranas são sistemas bidimensionais cujas subunidades são chamadas lipoproteínas, porque os lipídios e as proteínas são seus principais constituintes.

Infelizmente o modelo cooperativo das subunidades lipoproteínas não pode ser resolvido exatamente, pois as membranas são um modelo isomorfo ao modelo de Ising bidimensional. O cálculo de  $f(x)$  para qualquer um dos dois possíveis estados das subunidades corresponde ao cálculo da função partição do modelo de Ising na presença de campo magnético externo. No entanto, essas membranas podem ser estudadas usando aproximações e a mais comumente utilizada é campo molecular. A idéia desse trabalho é descrever o sistema por uma aproximação mais eficiente (e que já foi discutida anteriormente) que é a aproximação de Kikuchi aplicada ao modelo de Ising de 2 estados ( $S = 1/2$ ). O trabalho inicia-se com a caracterização do nosso sistema, seguindo uma revisão do modelo de gás de rede e a sua formulação para o sistema de lipídios. Posteriormente, utilizando o método de variação de clusters podemos apresentar os resultados e compará-los com a teoria de campo molecular usual.

## 6.1. Caracterização do Sistema Biológico

O estudo do fenômeno cooperativo e transição de fase em membranas biológicas tem sido alvo de grande interesse nos últimos anos. A fluidez das membranas tem um papel importante na determinação de propriedades como a permeabilidade, adesão das células, interação entre drogas e biomembranas, etc... Um dos componentes estruturais essenciais às membranas biológicas são os fosfolípidios. Eles consistem de uma cabeça polar hidrofílica associada a cadeias hidrofóbicas de polietileno. Portanto, quando um fosfolípido é colocado na superfície da água, o lípido se dispersa num filme fino organizando-se de modo a formar mono e bicamadas. Sob condições próprias é possível obter um filme monomolecular onde as moléculas individuais estão todas orientadas sendo que as cabeças polares estão dirigidas para dentro do meio aquoso enquanto que as "caudas" hidrofóbicas se dirigem para fora da água (fig. 6.2).

Este fenômeno é conhecido desde a experiência de Gorter e Grendel (ref. 33) em 1925. Quando um filme monomolecular de lípido é comprimido por pressão lateral a área do filme decresce até um limite onde o aumento de pressão produz apenas pequenas variações na área. Este ponto caracteriza o regime condensado onde a área por molécula é constante. As repulsões eletrostáticas fracas levam ao empacotamento das cadeias de hidrocarbono, dando origem a chamada estrutura laminar que corresponde a uma rede triangular bidimensional (veja a fig. 2.1). Este tipo de folha formada na interface ar-água é típico da maioria dos fosfolípidios.

Na verdade, membranas biológicas são sistemas mui

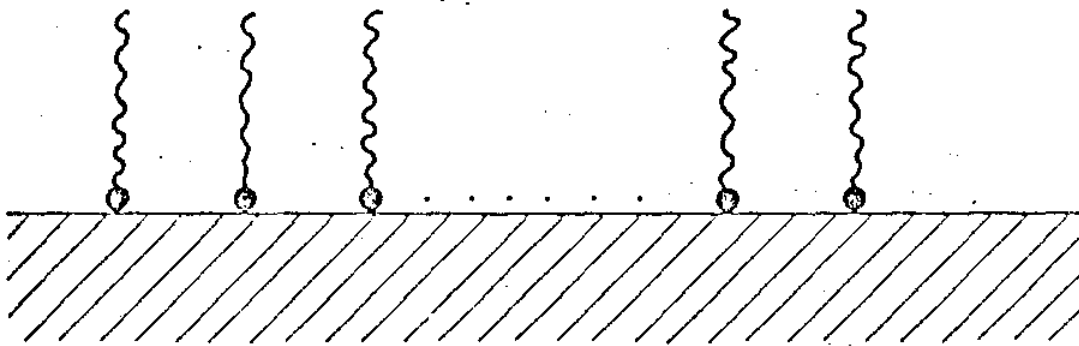


Fig. 6.2

Monocamada de lipídios na interface ar-água. As cabeças polares são os círculos negros fixados na água, enquanto que as caudas hidrofóbicas consistem de cadeias de polietileno direcionadas para o ar.

to complexos quimicamente pois contêm uma mistura de fosfolipídios de diferentes composições de cabeça polar com caudas de tamanhos variáveis, além de outros componentes como colesterol, proteínas, etc... Uma substância muito abundante nos animais e células vegetais é a lecetina ou dipalmitol fosfatidil colina - DPPC. Ela tem um componente simples e único que é o fosfolipídio e a estrutura laminar é favorecida pelas fortes interações hidrofóbicas das cadeias de hidrocarbono e também pela forma cilíndrica das moléculas do fosfolipídio. A estrutura molecular da lecetina é mostrada na figura (6.3) onde a ca beça polar corresponde à parte de baixo do desenho. Estruturas de bicamadas podem ser obtidas na interface da água através da união dos grupos de hidrocarbono (fig. 6.4). Aparentemente é a presença das duas caudas de hidrocarbono nos lipídios que le va à formação das bicamadas, enquanto que os sabões (com uma única cauda) tendem formar pequenas estruturas esféricas na água chamadas micelas (fig. 6.5). Experiências têm mostrado que a transição de fase em membranas biológicas deve-se exclu sivamente aos lipídios que as compõem; sendo que "membranas mode los" são construídas com lipídios altamente purificados de modo a facilitar o estudo da transição. Essas "membranas mode los" são semelhantes às biomembranas no que diz respeito às suas propriedades estruturais e mostram uma transição de fase bastante pronunciada o que facilita tanto nas medidas como na interpretação teórica do fato.

Essa transição é de primeira ordem levando o siste ma do estado sólido ou gel para o estado líquido cristalino ou fluido. Essas duas fases podem ser caracterizadas da seguinte maneira:

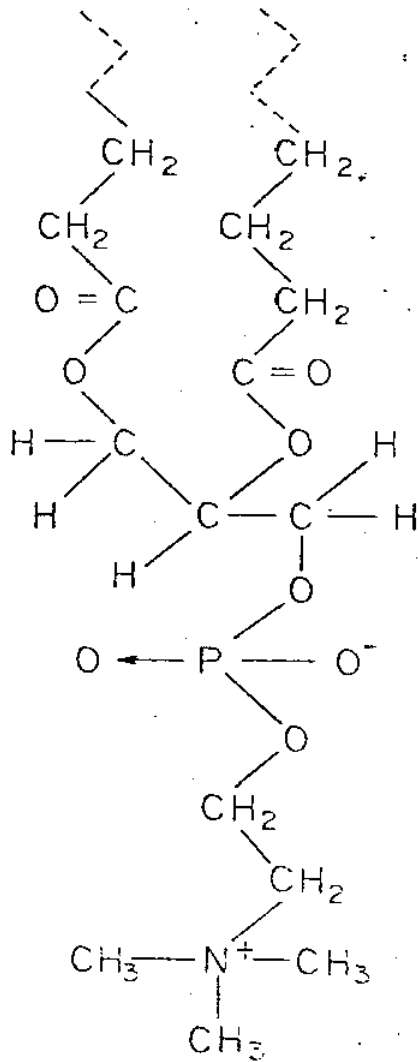


Fig. 6.3

Estrutura molecular do DPPC (lecetina) mostrando detalhes da cabeça polar. As duas cadeias de polietileno  $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  estendem-se para fora do desenho através das linhas pontilhadas até completar  $n = 16$  ligações de carbono C-C.

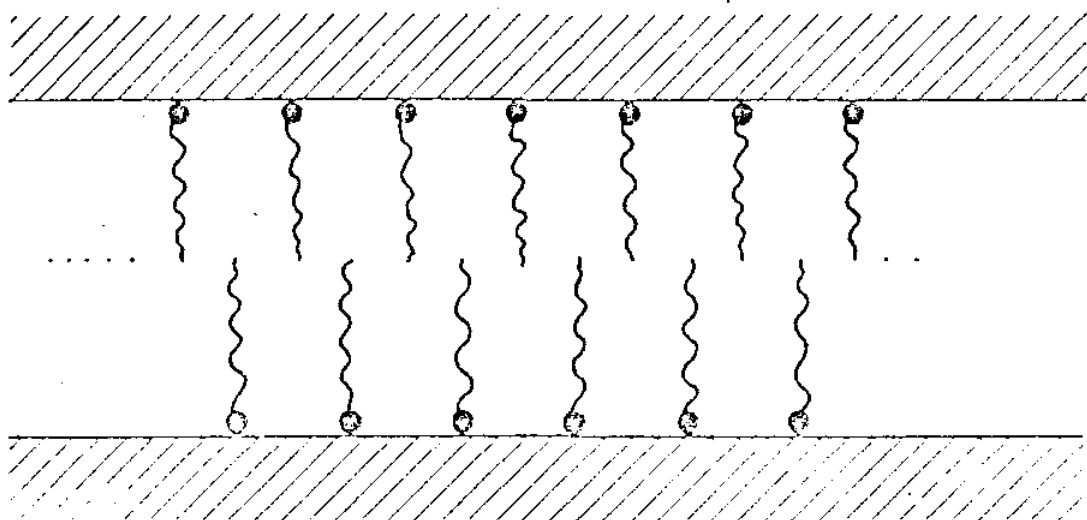


Fig. 6.4

Típica estrutura de bicamadas de fosfolípidios com as caudas de hidrocarbono no interior da região. As espessuras características são da ordem de 50 Å.

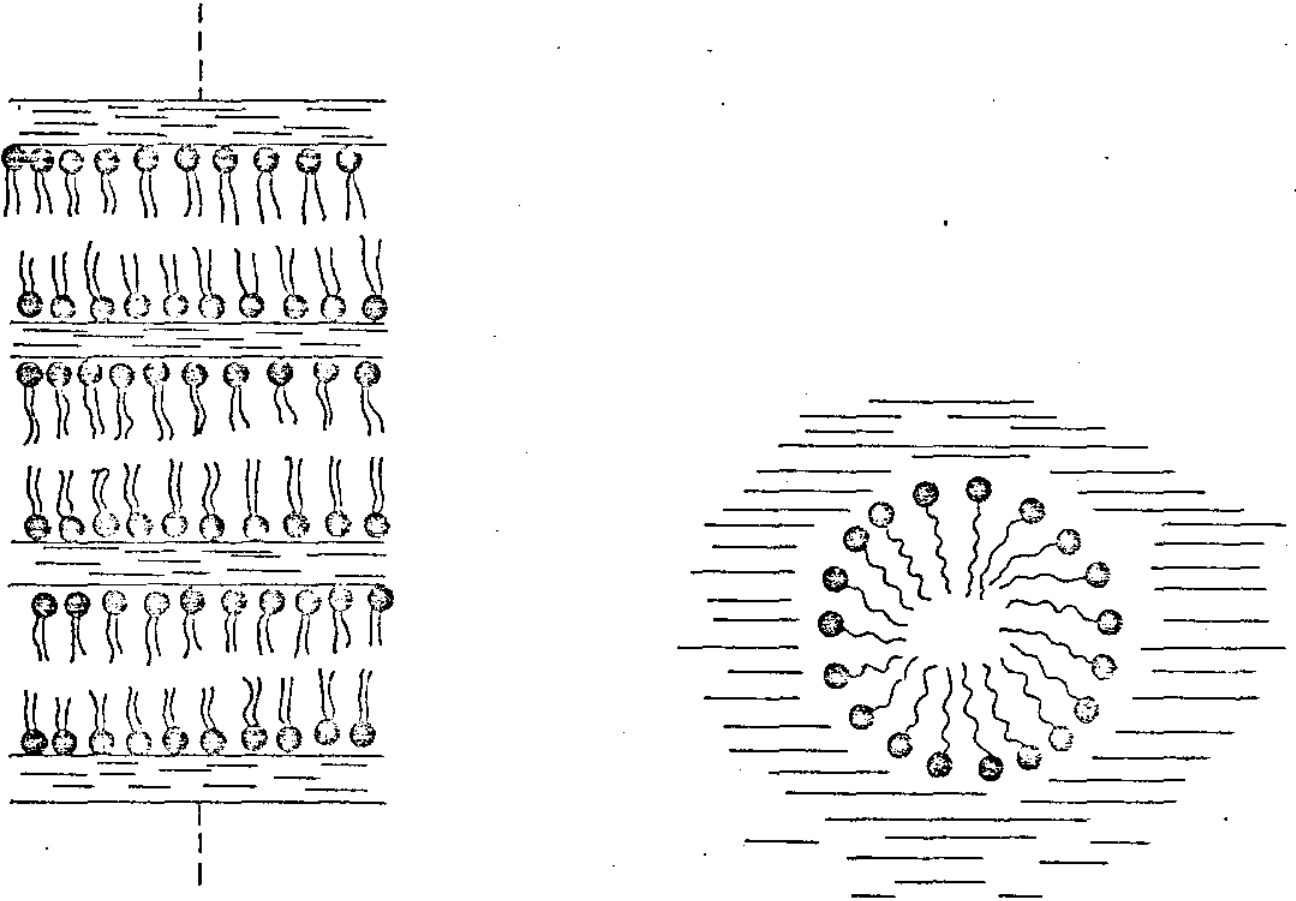


Fig. 6.5

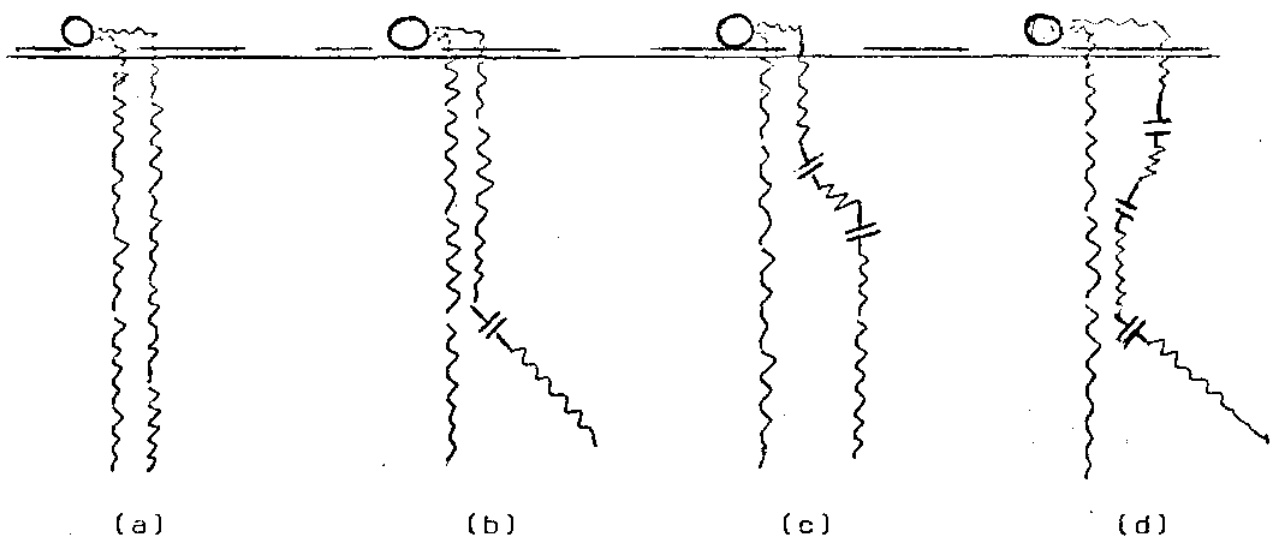
Estruturas esféricas onde as caudas estão todas direcionadas para o centro, enquanto as cabeças polares ficam na parte externa fixas ao substrato.



- as cadeias de hidrocarbono das moléculas do lipídio vão de uma configuração normalmente rígida na fase gel para um estado isomérico rotacional altamente degenerado na fase fluída, a qual inclui muitas ligações "gauche". Portanto, na fase ordenada (sólida) as moléculas individuais encontram-se perpendiculares à superfície da água num estado ordenado que denominamos "trans" e com uma ordem posicional, enquanto que na fase fluída não existe ordem posicional e as moléculas são internamente desordenadas com conformações "gauche".

As excitações "gauche+" correspondem a cotovelos que saem da sequência normal das ligações "trans" na cadeia rígida, enquanto que "gauche-" são aqueles cotovelos que restauram a orientação original da cadeia tornando-a paralela às demais cadeias da bicamada. A figura (6.6) é um desenho esquemático dessas conformações "gauche" na cadeia de hidrocarbono, e a figura (6.7) mostra com detalhes o isomerismo rotacional das moléculas caracterizando os estados "trans" e "gauche" através do ângulo  $\phi_n$ .

Fig. 6.6



- a) estado "trans" com as cadeias perpendiculares à água  
 b) ligação "gauche +" que desvia a cadeia da direção original  
 c) cotovelo = "gauche +, gauche -"  
 d) 2 gauche +, 1 gauche -

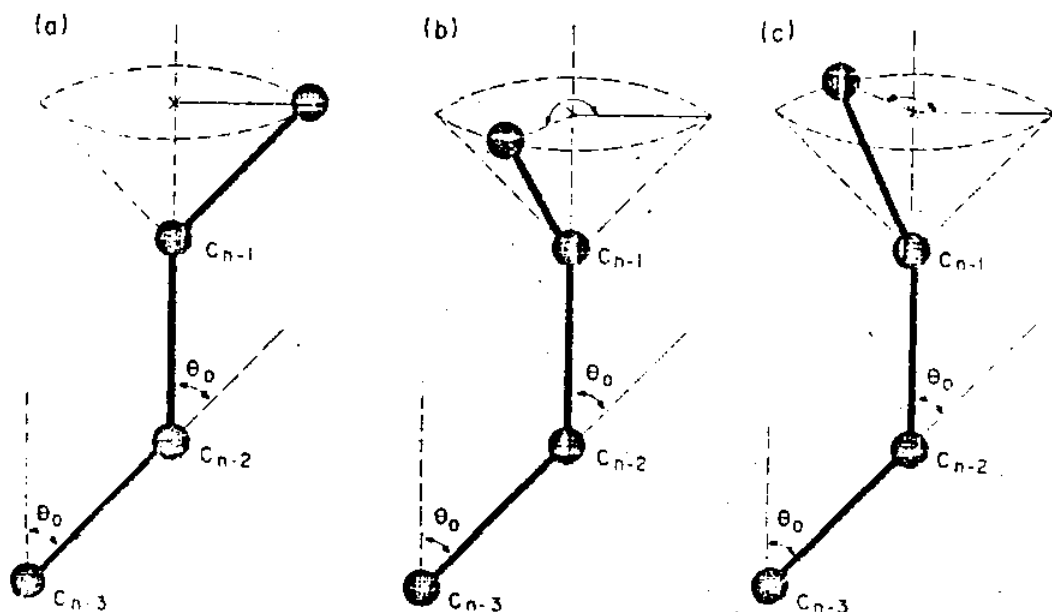


Fig. 6.7

Isomerismo rotacional da cadeia de hidrocarbônio mostrando a três configurações mais prováveis para a ligação C-C. O potencial rotacional para a ligação C-C como função do ângulo de rotação tem três mínimos correspondentes às configurações mostradas na figura:

a) estado trans ( $\phi_n = 0^\circ$ ) onde a cadeia está contida no plano minimizando assim as repulsões estéricas.

b) gauche (-), onde o ângulo de rotação é deslocado  $120^\circ$  no sentido horário. O gauche mínimo é estimado como sendo 0.6 Kcal/mol acima do estado trans.

c) gauche (+), cujo mínimo está localizado em torno de  $\phi_n = 120^\circ$  no sentido anti-horário.

O isomerismo rotacional nada mais é do que um mecanismo desordenado caracterizado por uma entropia intramolecular SB. A diferença entre a entropia dos estados "trans" e "gauche" dá origem a um "campo de entropia" que obviamente é função da temperatura e que se anula no ponto de fusão. Note que as bicamadas são feitas de duas monocamadas interagentes e por causa dessa interação os dois sistemas (mono e bicamadas) comportam-se de modo diferente. Quando olhamos para a transição de fase existe uma diferença básica entre eles: a transição de fase da bicamada é de 1ª ordem (com um calor latente da transição), enquanto que, na maioria dos casos, as transições em monocamadas são de 1ª e 2ª ordem (não existe mudança de área no ponto de transição).

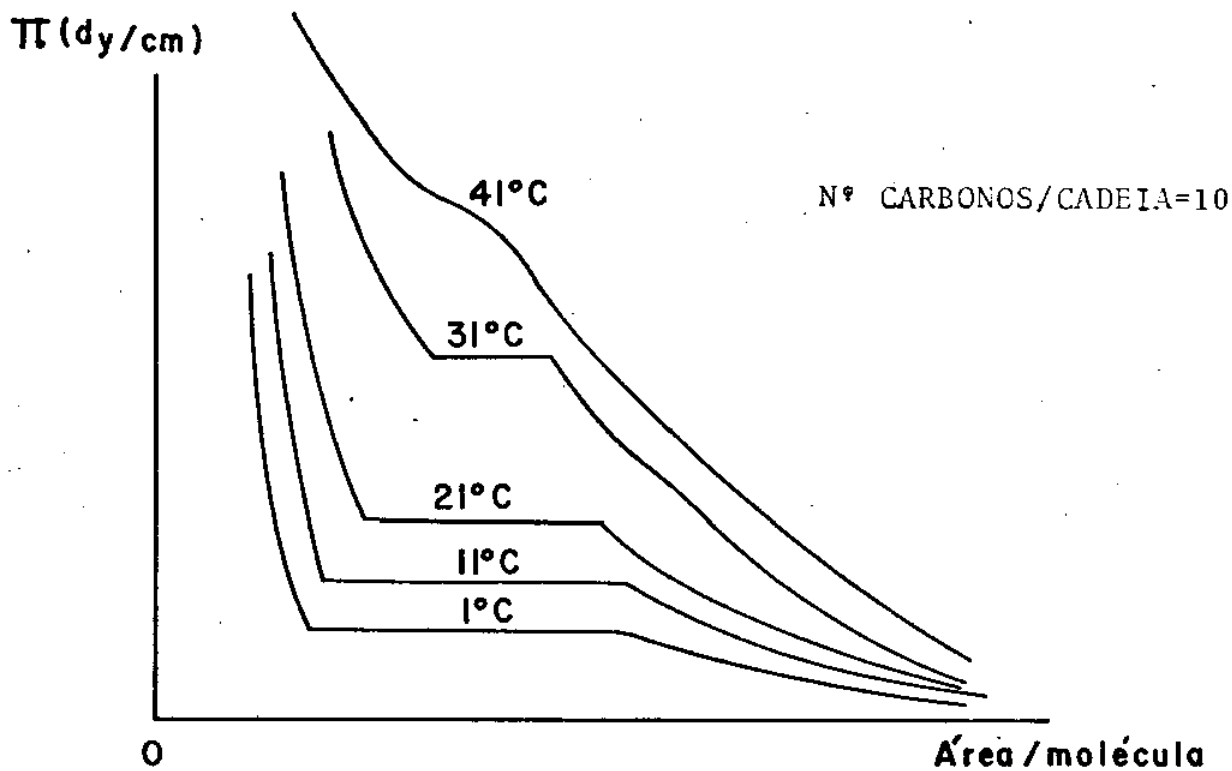
As monocamadas têm uma vantagem sobre as bicamadas que é um par extra de variáveis termodinâmicas controláveis experimentalmente:

- i) a área  $A$  ocupada por molécula de lipídio
- ii) a pressão lateral  $\pi$  que não é acessível experimentalmente em outros modelos, pois para bicamadas, por exemplo, elas estão confinadas às paredes do recipiente que as contém.

Dos gráficos das isotermas pressão lateral aplicada  $\pi$  vs área ocupada por molécula  $A$ , é possível encontrar o ponto crítico  $T^*$ . Experiências têm mostrado que monocamadas adsorvidas na interface água-óleo são muito semelhantes às bicamadas o que não é tão verdade para monocamadas extendidas na interface ar-água.

A figura abaixo (6.8) mostra essas isotermas para monocamadas de fosfolipídios resultando uma temperatura crí

tica de  $41^{\circ}\text{C}$ . Para bicamadas o ponto crítico  $T^*$  é extrapolado com base nessas observações para monocamadas e a transição de fase de primeira ordem só acontece se  $T_M$  (temperatura de fusão) for menor do que  $T_c$ .



(FIG. 6.8)

Nosso estudo sobre a transição de fase da lecitina baseia-se em algumas admissões que são descritas abaixo:

- i) vamos considerar que a área  $A$  ocupada pelas moléculas nos diferentes estados é sempre constante, assim como a pressão lateral  $\pi$ .
- ii) De acordo com as considerações de Doniach (ref. 34) vamos assumir que as cadeias de hidrocarbono formam uma rede triangular bi-dimensional em ambas as fases. Esta aproximação não é crítica porque a transição de primeira ordem é dominada pela

diferença de entropia intracadeia, enquanto que a variação de entropia associada com a desordem espacial do sistema ( $0.5 k_B$ ) é apenas uma pequena fração da variação total da entropia no ponto fusão ( $\sim 14 k_B$ ).

iii) Admitiremos ainda que as moléculas interagem através de um potencial de pares entre primeiros vizinhos e que as correlações de triângulo são importantes para o cálculo aproximado das possíveis configurações. Portanto, a Mecânica Estatística deve ser resolvida através do método de variação de clusters.

iv) Baseando-se no isomorfismo entre as membranas e o modelo de Ising bidimensional, escreveremos a energia livre do nosso sistema biológico em termos das variáveis de spin de Ising e então o campo de entropia oriundo da diferença de entropia entre os estados internos da molécula pode ser descrito na forma de um "campo magnético efetivo" dependente da temperatura.

A temperatura de fusão  $T_M$  observada para o DPPC encontra-se em torno de  $314^{\circ}\text{K}$  (ref. 35-38) quando a pressão interna é da ordem 20-25 dy/cm. Aí ocorre a transição de fase de primeira ordem e nesse ponto específico o "campo magnético efetivo" anula-se e muda de sinal. A expressão para esse campo é do tipo:

$$H_o(T) \equiv \frac{1}{2} (\Delta E - S_{\text{eff}} T) \quad (6.1)$$

onde

$S_{\text{eff}}$  = entropia associada à degenerescência das configurações moleculares desordenadas

$\Delta E$  = energia do estado desordenado em relação ao ordenado.

A temperatura  $T^*$  onde ocorre a transição de segunda ordem para o DPPC é estimada como algo da ordem de  $353^{\circ}\text{K} \pm 10^{\circ}\text{K}$ .

## 6.2. O Modelo de Gás de Rede para um Sistema de 2 Componentes

Uma vez que as moléculas da bicamada de lipídios encontram-se em dois estados ( $A = \text{"trans"}$ ,  $B = \text{"gauche"}$ ) e sofrem uma transição de fase, podemos traçar um paralelo entre esse sistema biológico e aqueles que sofrem transição tipo ordem-desordem como ligas binárias (ref. 5) e sistemas magnéticos. Na realidade, o paralelo é mais estreito com o sistema magnético pois em ambos os casos a concentração de sítios num determinado estado é variável enquanto que em ligas binárias ela é fixa. A equivalência entre o modelo de gás de rede e estes dois modelos acima citados já foi discutida no primeiro capítulo e vamos agora formular o modelo para o sistema de lipídios.

Denominaremos os possíveis estados moleculares por  $A$  e  $B$ , onde  $A$  corresponde ao estado fundamental ordenado "trans" e  $B$  ao estado excitado (altamente energético) devido às configurações internamente desordenadas. Na realidade, o estado  $B$  é um estado efetivo que é a média de todos os níveis de energia dos estados isoméricos rotacionais da cadeia de hidrocarbono. Esta é uma admissão válida pois o "gap" de energia  $\Delta E$  entre os estados  $A$  e  $B$  é muito maior do que o "gap" entre níveis que formam o estado efetivo  $B$ . Note que cada cadeia pode ter no máximo quatro ligações "gauche" e a energia potencial para uma única rotação gauche é da ordem de  $0.5 \text{ kcal/mol}$ . Este modelo de isomerismo rotacional é muito usado em polímeros e a figura

6.9 mostra a energia potencial como função do ângulo de rotação para esse material. Os ângulos de  $120^\circ$  e  $240^\circ$  correspondem respectivamente às rotações gauche (-) e gauche (+) e os ângulos intermediários com energias muito mais altas não são possíveis para temperaturas biológicas.

O primeiro estado excitado consiste de uma sequência de duas ligações "gauche" de sinais opostos separadas por um segmento "trans". A primeira rotação "gauche" muda a direção da cadeia e a segunda restitui a direção original. Na presença de moléculas vizinhas este estado tem maior chance de ocorrência do que uma simples e única ligação "gauche", pois a área da molécula projetada no substrato é maior no último caso. É importante notar que uma sequência imediata de rotações isoméricas com ligações "gauche" como vizinhos na cadeia, é fortemente inibida pela superposição. A degenerescência do estado  $B$  será denotada por  $D_B$ . Como já comentamos anteriormente, essa degenerescência é responsável pela entropia efetiva do sistema e portanto podemos escrevê-la como:

$$S_{\text{eff}} = k_B \ln D_B \quad (6.2)$$

Para o modelo de 2 estados a função de partição para a cadeia de uma molécula isolada pode ser escrita como a soma das contribuições desses estados:

$$Z_0 = \sum_{v=1}^2 D_v e^{-E_v/k_B T}$$

$$Z_0 = 1 + D_B e^{-\Delta E/k_B T}$$

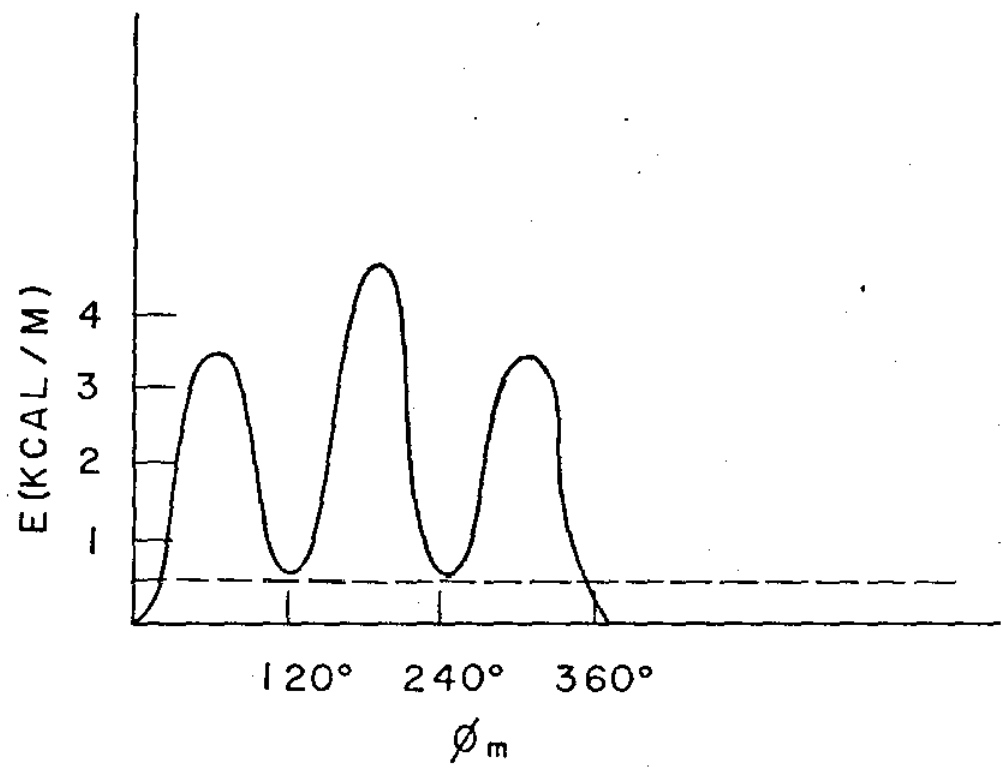


Fig. 6.9

A energia potencial como função do ângulo de rotação  $\phi_n$  mostrando os três mínimos.



usando a relação (6.2) obtemos:

$$Z_0 = 1 + e^{-(\Delta E - S_{\text{eff}} T)/k_B T} \quad (6.3)$$

A conexão com o formalismo de spins é feita introduzindo o operador quase-Ising  $\hat{\sigma}$ , cujos auto-valores  $\sigma$  são dadas pela convenção da tabela 1.2.

$$\sigma = \begin{cases} +1 & \text{estado "trans" (A)} \\ -1 & \text{configurações desordenadas (B)} \end{cases} \quad (6.4)$$

O próximo passo é encontrar a energia livre definida comumente como:

$$F = -k_B T \ln Z_0$$

mas que pode ainda ser escrita em termos da matriz densidade  $\hat{\rho}$ :

$$\hat{\rho} \equiv e^{-H_{\text{eff}}[\sigma]/k_B T} \quad (6.5)$$

onde a hamiltoniana efetiva é dada por:

$$H_{\text{eff}}[\sigma] = (1-\theta) \frac{1}{2} (\Delta E - S_{\text{eff}} T) \quad (6.6)$$

Observe a definição do campo de entropia dada pela relação (6.1) e então a hamiltoniana efetiva acima pode ser interpretada como o acoplamento do spin  $\hat{\sigma}$  com o "campo magnético

co dependente da temperatura". Na região de temperatura onde  $H_0 < 0$  o campo magnético favorece o estado B desordenado, enquanto que o estado "trans" A é mais provável para  $H_0 > 0$ .

Podemos introduzir os operadores projeção nos estados A e B através do operador de spin  $\hat{\sigma}$ :

$$[A] \equiv \frac{1+\hat{\sigma}}{2} \quad (6.7)$$

$$[B] \equiv \frac{1-\hat{\sigma}}{2} \quad (6.8)$$

As seguintes relações são satisfeitas:

$$\begin{aligned} [A] + [B] &= 1 \\ ([A])^2 &= [A] \\ ([B])^2 &= [B] \\ [A].[B] &= [B].[A] = 0 \end{aligned} \quad (6.9)$$

As probabilidades de ocupação dos estados A e B são dados pela média estatística dos operadores  $[$ :

$$P_A \equiv \langle [A] \rangle = \frac{1}{Z_0} \text{Tr} \left\{ \left( \frac{1+\hat{\sigma}}{2} \right) \hat{\rho} \right\} = \frac{1}{1+e^{-2H_0/k_B T}} \quad (6.10)$$

$$P_B \equiv \langle [B] \rangle = \frac{1}{Z_0} \text{Tr} \left\{ \left( \frac{1-\hat{\sigma}}{2} \right) \hat{\rho} \right\} = \frac{e^{-2H_0/k_B T}}{1+e^{-2H_0/k_B T}} \quad (6.11)$$

Finalmente a magnetização é definida como a diferença de população entre os estados:

$$M \equiv \langle \hat{\sigma} \rangle = \langle [A] \rangle - \langle [B] \rangle = P_A - P_B$$

$$= \frac{1 - e^{-2H_0(T)/k_B T}}{1 + e^{-2H_0(T)/k_B T}} \quad (6.12)$$

Para um sistema de cadeias moleculares independentes (não há interação entre moléculas) a solução é análoga à equação de estado paramagnética sem transição de fase:

$$M = \tanh \left[ \frac{H_0(T)}{k_B T} \right] \quad (6.13)$$

Note que a energia interna do sistema é definida através da média

$$E = \frac{1}{Z_0} \text{Tr}_\sigma \left\{ \left( \frac{1-\hat{\sigma}}{2} \right) \Delta E \hat{\rho} \right\} = \frac{\Delta E}{2} (1-M) \quad (6.14)$$

e não por  $\langle H_{\text{eff}}(\hat{\sigma}) \rangle$ .

De modo a considerar as interações vamos introduzir os operadores de spin  $\hat{\sigma}_j$  para cada sítio  $j$  da rede, e assumir que as moléculas estão acopladas através da interação entre primeiros vizinhos. Para um sistema quasi-Ising todos os operadores de spin comutam e a Mecânica Estatística pode ser resolvida através da teoria do gás de rede desenvolvida por Lee e Yang (ref. 5). Se denotamos por  $W_{AA}$ ,  $W_{BB}$ ,  $W_{AB}$  a energia de interação entre pares de moléculas, a energia de interação total do sistema é dada por:

$$E_{\text{int}} = N_{AA} W_{AA} + N_{BB} W_{BB} + N_{AB} W_{AB} \quad (6.15)$$

onde  $N_{KJ}$  é o número total de pares interagentes (K-J) sendo que  $K, J = A, B$ . A contagem correta dos pares leva aos seguintes vínculos:

$$ZN_A = 2N_{AA} + N_{AB} \quad (6.16)$$

$$ZN_B = 2N_{BB} + N_{AB}$$

onde  $Z$  é o número de primeiros vizinhos e  $N_A$  e  $N_B$  são respectivamente o número de moléculas no estado A e B. Portanto

$$N_A + N_B = N \quad (6.17)$$

é o número total de moléculas.

Como no capítulo anterior vamos introduzir as probabilidades de sítios e pares definidas pelas equações (6.10) e (6.11):

$$P_A = \frac{N_A}{N} \quad , \quad P_B = \frac{N_B}{N} \quad (6.18)$$

$$P_{AA} \equiv \frac{2N_{AA}}{ZN}$$

$$P_{BB} \equiv \frac{2N_{BB}}{ZN} \quad (6.19)$$

$$P_{AB} \equiv \frac{N_{AB}}{ZN} = P_{BA}$$

onde  $\frac{ZN}{2}$  é o número total de pares. Os vínculos (6.16) podem agora ser reescritos em termos das probabilidades como:

$$P_{AA} + P_{AB} = P_A \quad (6.20)$$

$$P_{BB} + P_{BA} = P_B$$

e então a energia total de interação (6.15) fica da seguinte forma:

$$E_{\text{int}} = \frac{1}{2} ZN \{ P_A W_{AA} + P_B W_{BB} + (2W_{AB} - W_{AA} - W_{BB}) P_{AB} \} \quad (6.21)$$

Os seguintes resultados podem ser obtidos diretamente:

$$\sum_j \langle \hat{\sigma}_j \rangle = N(P_A - P_B) = N_A - N_B \quad (6.22)$$

$$\sum_{\{j,k\}} \langle \hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_k \rangle = N_{AA} + N_{BB} - N_{AB}$$

$$= \frac{ZN}{2} (P_{AA} + P_{BB} - 2P_{AB}) = \frac{ZN}{2} (1 - 4P_{AB}) \quad (6.23)$$

A magnetização é agora uma média sobre todos os spins do sistema:

$$M \equiv \frac{1}{N} \sum_j \langle \sigma_j \rangle = \frac{N_A - N_B}{N_A + N_B} = P_A - P_B \quad (6.24)$$

e as interações podem agora induzir uma transição de fase.

O parâmetro de curto alcance é usualmente dado por (veja relação 3.9):

$$\eta \equiv P_{AA} + P_{BB} - 2P_{AB} = \frac{2}{ZN} \sum_{\{j,k\}} \langle \hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_k \rangle \quad (6.25)$$

ou seja,  $\eta$  é a correlação média entre sítios primeiros vizinhos.

Usando as expressões acima, a energia de interação

pode ser escrita como:

$$E_{int} = \frac{ZN}{8} (W_{AA} + W_{BB} + 2W_{AB}) + J \sum_{\{j,k\}} \langle \hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_k \rangle - \frac{Z(W_{BB} - W_{AA})}{4} \sum_j \langle \sigma_j \rangle \quad (6.26)$$

sendo que J faz o papel da interação de troca efetiva entre spins. Ela é dada por:

$$J = \frac{W_{AA} + W_{BB} - 2W_{AB}}{4} \quad (6.27)$$

que é análogo a "exchange" ferromagnética bastando considerar:

$$2W_{AB} > W_{AA} + W_{BB} \quad (6.28)$$

A interação J representa efeitos combinados das atrações de van der Waals e dipolares competindo com as repulsões por estorvo. A admissão de que as moléculas permanecem na rede triangular mesmo no estado fluido significa que estamos desprezando as mudanças na área ocupada pela molécula quando ela vai do estado "trans" para a configuração desordenada. Esta é a mais simples aproximação que pode ser feita de modo a excluir os efeitos de volume. No caso da interação de troca efetiva J ser negativa ( $|J| < 0$ ) significa que temos interações atrativas apenas.

Portanto, olhando para a relação (6.26) observa-se que as interações moleculares podem ser descritas por uma Hamiltoniana de spin, cuja expressão exceto de um termo constante é dada por:

$$\hat{A}_{int}(\hat{\sigma}) = J \sum_{\{j,k\}} \hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_k - z \frac{(W_{BB} - W_{AA})}{4} \sum_i \sigma_i \quad (6.29)$$

Por outro lado, os graus internos de liberdade são descritos pela Hamiltoniana efetiva (4.6), isto é:

$$\hat{A}_{eff}(\hat{\sigma}) = H_0(T) \sum_j (1 - \hat{\sigma}_j) \quad (6.30)$$

logo, a Hamiltoniana efetiva total tem a forma:

$$\begin{aligned} \hat{A}(\hat{\sigma}) &= \hat{A}_{eff}(\hat{\sigma}) + \hat{A}_{int}(\hat{\sigma}) = \\ &= J \sum_{j,k} \hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_k - H(T) \sum_j \hat{\sigma}_j + NH_0(T) \end{aligned} \quad (6.31)$$

onde o campo magnético total é dado por:

$$\begin{aligned} H(T) &= \frac{1}{2} \left\{ \Delta E + \frac{z}{2} (W_{BB} - W_{AA}) - S_{eff} T \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \Delta E + 3(W_{BB} - W_{AA}) - S_{eff} T \right\} \end{aligned} \quad (6.32)$$

A temperatura de fusão é definida como:

$$T_M = \frac{\Delta E + 3(W_{BB} - W_{AA})}{S_{eff}} > 0 \quad (6.33)$$

com o campo magnético se anulando em  $T_M$ . A transição de primeira ordem (descontinuidade na magnetização) acontece desde que a seguinte relação seja satisfeita:

$$T_M < T^* \quad (6.34)$$

Pela relação (6.31) vê-se que acima do ponto de fusão o campo efetivo favorece as configurações desordenadas, enquanto que abaixo de  $T_M$  o estado "trans" internamente ordenado é preferido.

### 6.3. O Método de Variação de Aglomerados e Resultados Fornecidos

O cálculo da energia livre total leva em conta as configurações espaciais através da entropia de Kikuchi  $S$ . O método de variação de aglomerado para a rede triangular foi desenvolvido no capítulo 2 e a relação (2.11) nos dá a expressão para a entropia levando em conta as correlações de triângulos. A figura (2.3) ilustra as configurações envolvidas no cálculo de  $S$  e as relações (2.2) são os vínculos a que estão sujeitas. Os parâmetros de longo e curto alcance  $M$  e  $\eta$  estão definidos pelas relações (6.24) e (6.25) e um terceiro parâmetro a ser identificado posteriormente precisa ser definido. É ele:

$$t \equiv P_{AAA} - P_{BBB} \quad (6.35)$$

O apêndice III dá o conjunto completo das diversas probabilidades (sítio, pares, triângulos) em função desses três parâmetros. A energia livre é  $F = E - TS$  onde a energia interna  $E$  é obtida diretamente da hamiltoniana efetiva (6.31) e das relações (6.23) e (6.24).

$$E = \frac{ZNJ}{2} (P_{AA} + P_{BB} - 2P_{AB}) - HMN$$

$$\frac{E}{NJ} = 3\eta - \frac{H}{J} M = \text{energia interna/molécula} \quad (6.36)$$



O campo magnético  $H_0$  é dado pela relação (6.1) que pode ser reescrita em função da temperatura de fusão  $T_M$  através da relação (6.33). Portanto

$$H(T) = \frac{S_{eff}}{2} (T_M - T) \quad (6.37)$$

Finalmente, a expressão para energia livre  $F$  é dada por:

$$F = -3\eta - \frac{S_{eff}}{2} (T_M - T)M - k_B T \left\{ 3 \sum_{i,j=A,B} P_{ij} \ln P_{ij} - 2 \sum_{i,j,k=A,B} P_{ijk} \ln P_{ijk} - \sum_{i=A,B} P_i \ln P_i \right\} \quad (6.38)$$

A energia livre do sistema  $F$  pode então ser escrita em termos dos parâmetros  $(M, \eta, t)$  e minimizada em relação a eles obtendo-se o estado de equilíbrio. As três equações obtidas podem ser colocadas compactamente como:

$$\frac{P_{BBB}}{P_{AAA}} = \left( \frac{P_{BBA}}{P_{AAB}} \right)^3 \quad (6.39)$$

$$\frac{P_{AA} P_{BB}}{P_{AB}^2} = \left( \frac{P_{AAA} P_{BBB}}{P_{AAB} P_{BBA}} \right) e^{4J/k_B T} \quad (6.40)$$

$$\left( \frac{P_{AA}}{P_{BB}} \right)^{3/2} \left( \frac{P_B}{P_A} \right)^{1/2} = \left( \frac{P_{AAB}}{P_{BBA}} \right)^3 e^{-H(t)/k_B T} \quad (6.41)$$

Esse conjunto de operação pode ser resolvido usando o cálculo iterativo natural (apêndice I) obtendo-se o comportamento das quantidades  $(M, \eta, t)$  como função da temperatura  $T$ . Como primei-

ro passo na procura dos resultados determina-se a temperatura crítica  $T^*$  na qual ocorre a transição de fase de segunda ordem. Ela pode ser obtida introduzindo  $H = 0$  na relação (6.41) e olhando as pequenas variações  $\delta M$  e  $\delta t$  (com os valores paramagnéticos  $M = t = 0$ ) para os parâmetros  $M$  e  $t$ . Deste cálculo resulta:

$$\frac{k_B T^*}{|J|} = \frac{2}{\ln(5/3)} = 3.92 \dots \quad (6.42)$$

Nossos cálculos foram feitos em termos das variáveis reduzidas:

$$\tau = \frac{k_B T}{|J|} \quad (6.43)$$

$$h \equiv \frac{H(T)}{|J|} = \frac{1}{2} \left( \frac{S_{eff}}{k_B} \right) (\tau_M - \tau) \quad (6.44)$$

Como já dissemos anteriormente  $S_{eff}$  é a entropia associada à degenerescência das configurações moleculares desordenadas e tem um valor estimado da ordem de  $6.4 k_B$  para o DPPC. Esta estimativa foi feita por Doniach (ref. 34) a partir de valores observados para a temperatura de fusão e o calor latente associado à transição de primeira de ordem. Essas quantidades estão relacionadas pela seguinte expressão:

$$\Delta Q = \frac{1}{2} T_M S_{eff} \Delta M + T_M \delta S = 5.8 k_B T_M / \text{cadeia} \quad (6.45)$$

onde  $\Delta M$  é a descontinuidade da magnetização do sistema no ponto de fusão. Neste ponto singular o "campo magnético" ou campo de entropia (veja relação (6.44)) se anula e Doniach utili-

zou-se deste fato para atribuir a  $\Delta M$  o valor  $\Delta M = 0.91$  que corresponde ao valor da magnetização no ponto de fusão na solução exata da rede triangular bidimensional. Este procedimento deve ser visto com cuidado pois estão sendo comparados dois modelos diferentes que tem a característica de coincidirem no ponto de fusão.

O termo  $\delta S$  em (6.45) é a descontinuidade da entropia associada com a desordem posicional no estado fluido. Em geral este termo é muito menor que a entropia de fusão intracadeia e pode ser desprezado como veremos adiante.

A figura (6.10) mostra a transição de fase de segunda ordem (linha fina) ( $H = 0$ ) que ocorre em  $\tau^* = 3.92$  com a magnetização caindo abruptamente próximo ao ponto crítico. Note que o método iterativo natural não foi capaz de calcular a magnetização na região próxima ao ponto crítico, pois nenhuma convergência foi obtida na região  $3.9 \leq \tau \leq 4.1$  aproximadamente. Apesar disto, o método se mostra muito bom quando trabalhamos com campo magnético aplicado. O valor da magnetização no ponto de fusão  $M(\tau_N) = 0.83$  e portanto pode-se esperar que na transição de fase de primeira ordem o salto da magnetização seja algo como:

$$\frac{\Delta M}{2} \approx 0.83$$

Uma vez determinada a descontinuidade no parâmetro de ordem  $M$  nós procuramos um valor para  $S_{\text{eff}}$  condizente com nosso modelo. Admitindo a estimativa de outros autores de que  $\frac{1}{2} \Delta M \cdot S_{\text{eff}} \approx 5.8 k_B$  encontramos um valor para  $S_{\text{eff}} = 7.01 k_B$ . Portanto, o campo de entropia utilizado será algo do tipo:

$$H(T) = \frac{7.01}{2} (3.48 - \tau) \quad (6.46)$$

onde o valor 3.48 corresponde à temperatura de fusão em nossas unidades.

As figuras (6.10) e (6.11) são gráficos simultâneos das quantidades  $\underline{M}$  e  $\underline{t}$  na ausência e na presença de campo magnético. O traçado mais fino corresponde a campo nulo (solução de Kikuchi para a rede triangular na ausência de campo) e dá a transição de fase de segunda ordem. Note que as situações com magnetização apontando "up" e "down" são equivalentes e portanto os estados  $\underline{A}$  e  $\underline{B}$  são degenerados. Na ausência de campo a transição do estado paramagnético ( $D_B P_A = P_B$ ) caracterizado pela mistura homogênea das configurações  $\underline{A}$  e  $\underline{B}$  para qualquer um dos estados ferromagnéticos citados acima deve ser contínua quando a temperatura é abaixada em direção ao ponto crítico.

A observação do comportamento do parâmetro  $\underline{t}$  nos permite caracterizá-lo como um parâmetro de longo alcance e seu significado físico está relacionado com as concentrações relativas de configurações de triângulos com o mesmo tipo de átomo (ou estado). Na presença de campo os parâmetros de longo alcance  $\underline{M}$  e  $\underline{t}$  resultam descontínuos no ponto de fusão  $\tau_M$ . Nossos cálculos permitiram encontrar os seguintes valores:

$$M(\tau_M^+) = -0.83 = -M(\tau_M^-) \quad (6.47)$$

$$t(\tau_M^+) = -0.80 = -t(\tau_M^-)$$

com descontinuidade:

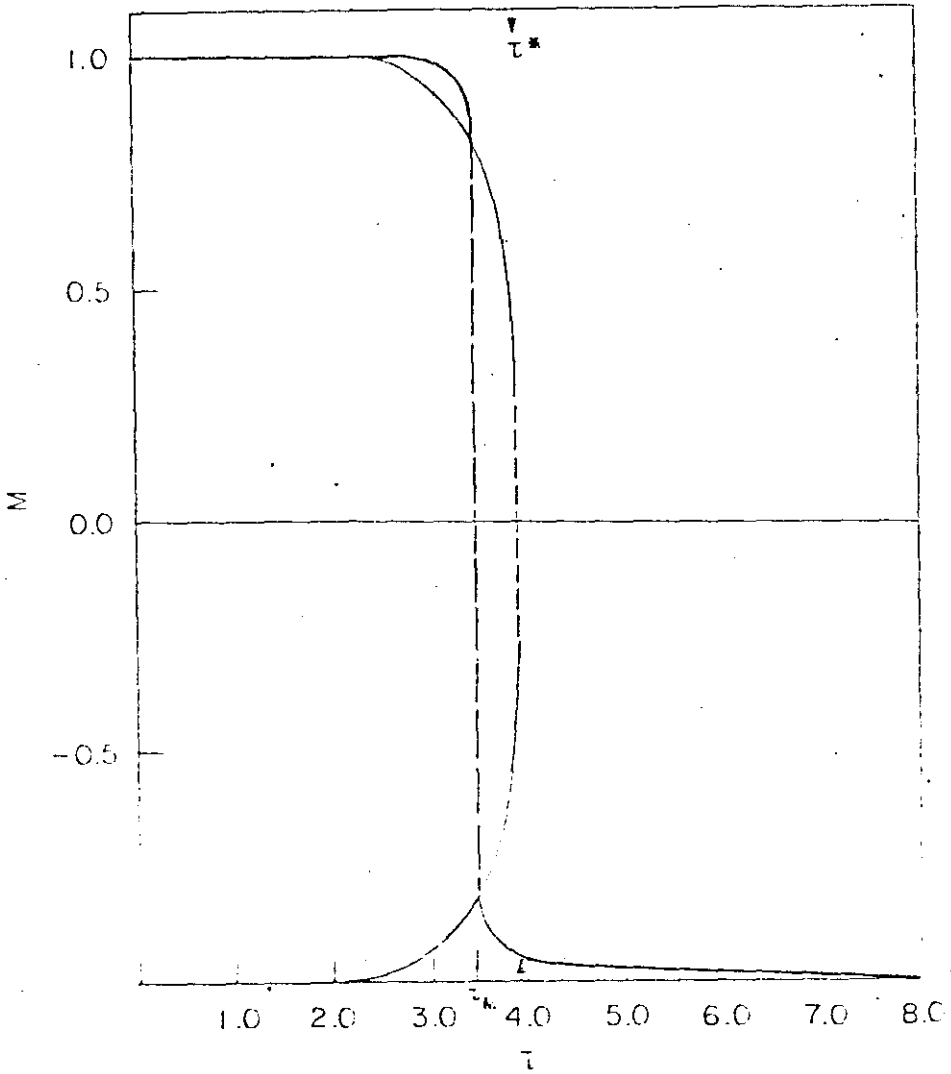


Fig. 6.10

Magnetização  $M$  para o modelo de Kikuchi em termos da temperatura reduzida  $\tau$ . A linha fina mostra a transição de 2<sup>ª</sup> ordem (ausência de campo externo) e a linha grossa a transição de 1<sup>ª</sup> ordem quando o campo de entropia  $H = \frac{S_{\text{eff}}}{2} (T_M - \tau)$  é levado em consideração.

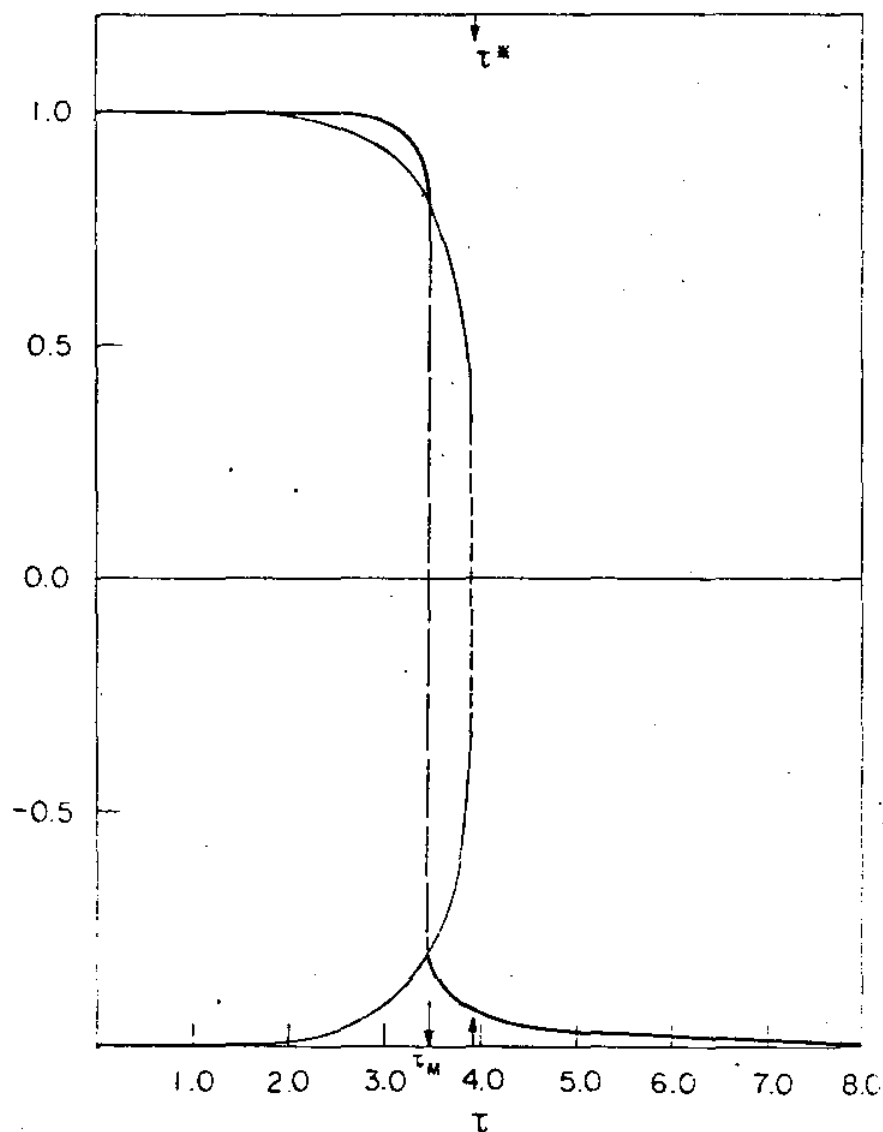


Fig. 6.11

O parâmetro  $t$  (de longo alcance) na ausência e presença de campo externo. Na fase paramagnética  $t$  anula-se, mostrando o caráter de variável de ordem de longo alcance.

$$\Delta M \equiv M(\tau_M^-) - M(\tau_M^+) = 1.66$$

(6.48)

$$\Delta t \equiv t(\tau_M^-) - t(\tau_M^+) = 1.60$$

A descontinuidade da magnetização no ponto de fusão  $\tau_M$  está relacionada com o calor latente da transição. Para temperaturas acima de  $\tau_M$  o campo de entropia ( $H < 0$ ) favorece o estado fluido, ao passar pelo ponto de fusão ele se anula e muda de sinal ( $H > 0$ ) favorecendo o estado sólido para  $\tau < \tau_M$ . O salto da magnetização é descontínuo e simétrico em  $\tau_M$  e se faz entre dois estados ferromagnéticos. Portanto, o ordenamento ferromagnético consiste de estados moleculares puros A ou B com magnetização apontando "up" ou "down" mas o campo dependente da temperatura é que faz com que o sistema escolha a configuração que minimize a energia livre.

Qualitativamente o comportamento do parâmetro t é semelhante ao da magnetização, o que significa que a concentração de ligações de triângulos puros A e B depende da temperatura de maneira semelhante as probabilidades de sítio. Note (apêndice III) que as probabilidades de triângulo são misturas de propriedades de longo e curto alcance. Nossa definição de t é tal que comportamento de curto alcance ficou cancelado.

O parâmetro de ordem de curto alcance  $\eta$  como função da temperatura reduzida é mostrado na figura (6.12). A linha fina é a solução de Kikuchi na ausência de campo magnético e no ponto de fusão  $\tau_M$  ambas as curvas se tocam tendo um valor comum  $\eta(\tau_M) = 0.77$ . Acima de  $\tau_M$  o parâmetro de longo alcance está presente de forma bem marcante crescendo com o aumento da temperatura, portanto é de se esperar que a ordem de

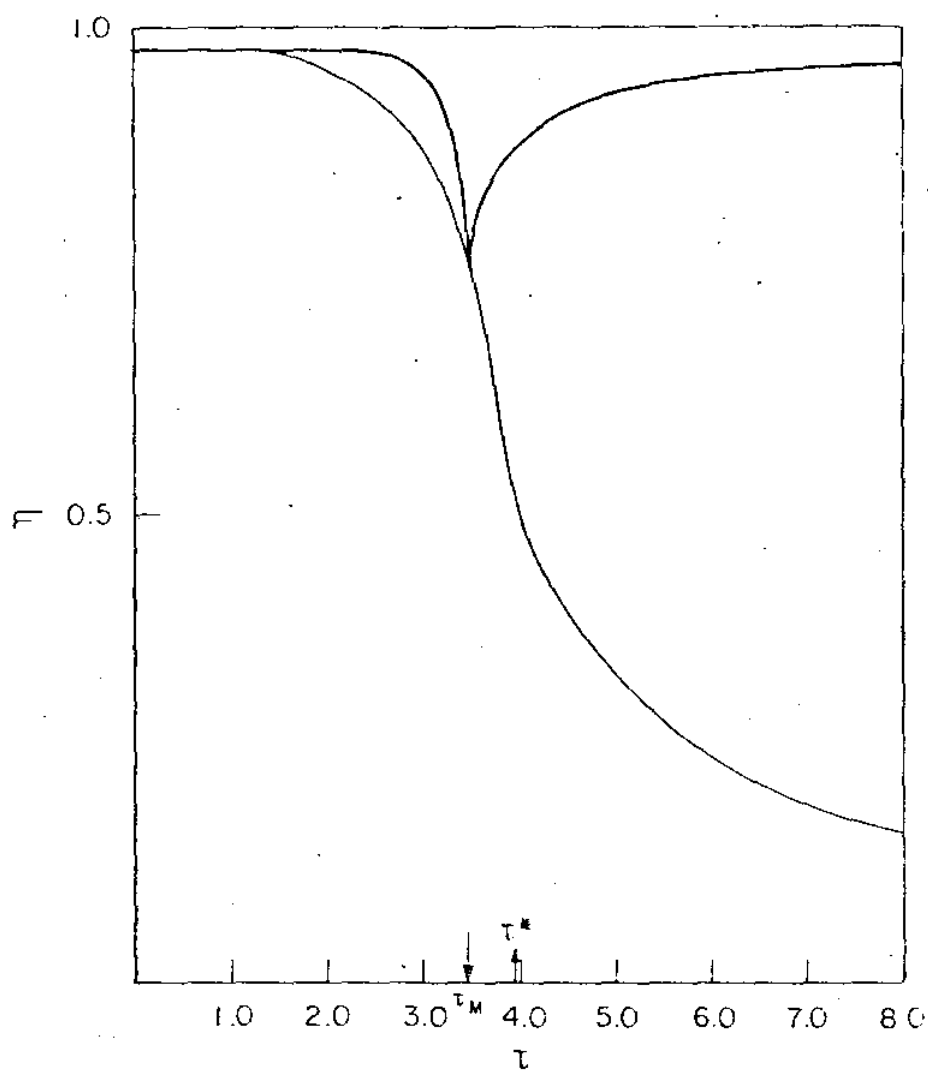


Fig. 6.12

Comportamento do parâmetro de ordem de curto alcance na ausência (linha fina) e na presença de campo externo. No ponto de fusão  $H = 0$  e portanto as duas curvas, coincidem, sendo que o decaimento de  $\eta(H)$  em  $\tau_M$  é devido às flutuações.



curto alcance também se manifeste com um comportamento de certo modo semelhante. Fisicamente, devemos esperar que  $\eta \rightarrow 1$  quando  $\tau \rightarrow \infty$  e isto é o que parece acontecer em nossos resultados.

O comportamento descontínuo da magnetização acarreta uma descontinuidade na energia interna. A figura (6.13) ilustra a energia interna em unidades de  $|J|$  como função de  $\tau$ . A energia no ponto zero foi escolhida arbitrariamente e a descontinuidade em  $\tau_M$  é dada por:

$$\frac{\Delta E}{|J|} = \frac{S_{\text{eff}} T_M}{|J|} \left( \frac{\Delta M}{2} \right) = 3.92 \frac{S_{\text{eff}} T_M}{k_B T^*} \left( \frac{\Delta M}{2} \right)$$

$$= 18.75 \quad (6.49)$$

a qual é a principal contribuição para o calor latente. Essa descontinuidade gera um pico pronunciado no calor específico em  $\tau_M$ , desde que na transição de primeira ordem o calor fornecido ao sistema não varia a temperatura deste até que ocorra toda a transformação de fase. Na figura (6.16) graficamos esse calor específico (em unidades de  $|J|$ ) (de Kikuchi e aquele obtido via teoria campo molecular.

A entropia da transição  $S$  é descontínua, enquanto que a entropia de Kikuchi dada pela relação (2.11) é contínua em  $\tau_M$  desde que sua expressão é invariante face transformações do tipo  $(M, t) \rightarrow (-M, -t)$ . A descontinuidade  $\Delta S$  é dada por:

$$\Delta S = \frac{1}{2} S_{\text{eff}} \cdot \Delta M + \delta S_{\text{Kik}} \quad (6.50)$$

onde  $\delta S_{\text{Kik}} = 0$

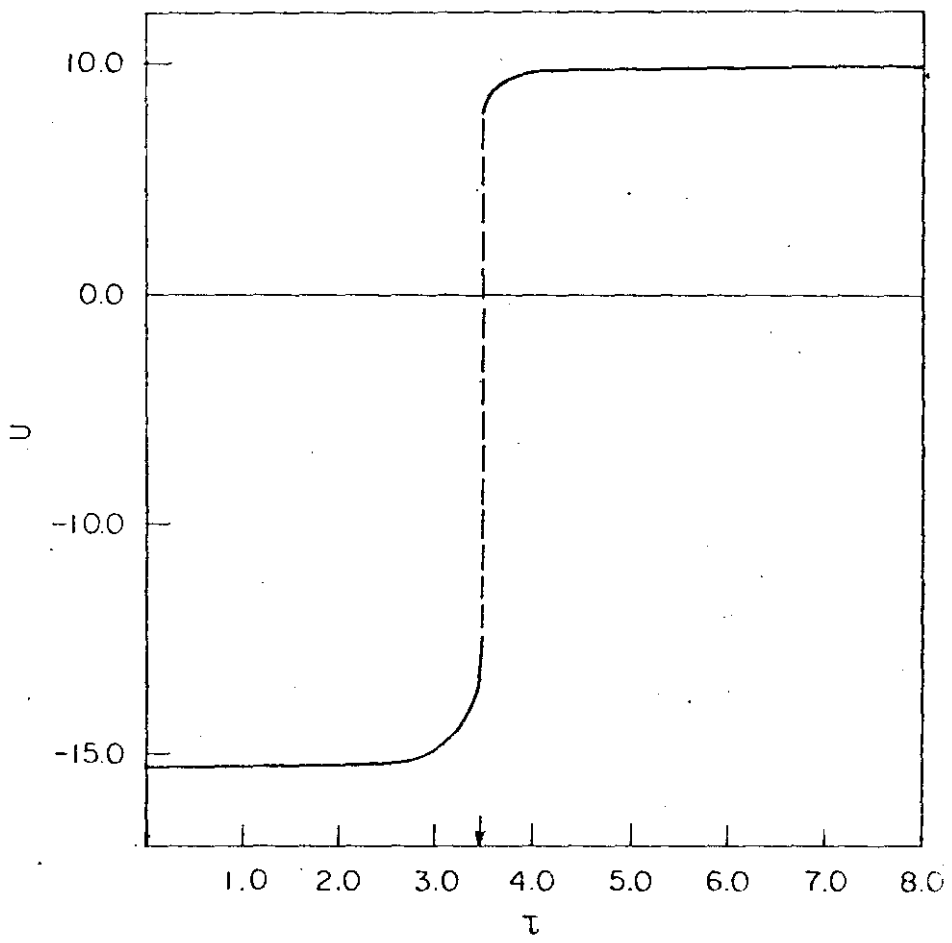


Fig. 8.13

Energia interna em unidade de  $|J|$  como função da temperatura reduzida  $\tau$ .

O apêndice III traz além das expressões para as probabilidades, as curvas que descrevem o comportamento dessas probabilidades em função de  $\tau$ .

#### 6.4. Comparações com a Teoria de Campo Molecular

No modelo de campo molecular as correlações são desprezadas e a ordem de curto alcance se faz ausente. A hamiltoniana do sistema muda o termo de correlações de pares para uma interação com campo efetivo; então

$$\begin{aligned}
 H &= J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j = J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \langle \sigma_j \rangle \\
 &= \frac{1}{2} ZNJ \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \\
 &= \frac{1}{2} ZNJ M^2 \qquad (6.51)
 \end{aligned}$$

A energia interna é obtida dessa expressão para a hamiltoniana (6.51) acrescentando-se o termo devido ao campo de entropia

$$U = \frac{1}{2} ZNJ M^2 - \frac{S_{eff}}{2} T_M M \qquad (6.52)$$

A entropia é calculada pelo método de Kikuchi, sendo que agora só tenho sítios. O número de modos de se colocar um átomo no sítio P da figura 2.2 de modo a obter-se uma distribuição correta é agora dado por:

$$W_L = \frac{L!}{(L^P_A)!(L^P_B)!} = \frac{L!}{\{ \cdot \}!}$$

$$\begin{aligned} S_{\text{Kikuchi}} &= k_B \ln(W_L)^{N/L} \\ &= -k_B (P_A \ln P_A + P_B \ln P_B) \end{aligned} \quad (6.53)$$

usando a definição usual para a magnetização  $M$  obtemos uma expressão para a entropia em função de  $M$  que é:

$$\frac{S}{N} = -k_B \left[ \frac{1+M}{2} \ln \left( \frac{1+M}{2} \right) + \frac{1-M}{2} \ln \left( \frac{1-M}{2} \right) \right] \quad (6.54)$$

A energia livre  $F = U - TS$  fica então

$$\begin{aligned} f = \frac{F}{N} &= \frac{-Z}{2} |J| M^2 - \frac{S_{\text{ef}}}{2} (\tau_M - \tau) M + k_B T \left[ \frac{1+M}{2} \ln \left( \frac{1+M}{2} \right) + \right. \\ &\left. + \frac{1-M}{2} \ln \left( \frac{1-M}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.55)$$

A relação para a magnetização pode ser obtido minimizando a energia livre em relação ao único parâmetro; resulta então a famosa tangente hiperbólica para campo molecular:

$$M = \tanh \left( \frac{Z|J|M + 1/2 S_{\text{ef}} (\tau_M - \tau)}{k_B T} \right) \quad (6.56)$$

Na temperatura crítica sabe-se que a entropia  $S_{\text{eff}} = 0$  e que a magnetização  $M = 0$ . Então

$$M = \tanh \left( \frac{Z|J|M}{k_B T} \right)$$

quando  $M \rightarrow 0$ ,

$$\tanh_{x \rightarrow 0} \approx x$$

resultando:

$$\frac{k_B T_c}{|J|} = \tau^* = Z = 6 \tag{6.57}$$

A temperatura de fusão é da ordem de  $\tau_M = 5.32$  e calor específico pode ser obtido diretamente da equação (6.52), bastando derivá-la com relação a  $T$ . A figura (6.14) mostra o comportamento da magnetização para as duas teorias (Kikuchi e campo molecular), sendo que a constante de troca é diferente em cada modelo mas a mesma temperatura crítica  $T^*$  é considerada. Usando a definição para a temperatura reduzida  $\tau$  (eq. 3.31 e 4.43) obtemos que

$$\tau = \frac{k_B T}{|J|} \qquad |J| = \frac{k_B T}{\tau}$$

$$|J|_{\text{Kikuchi}} = \frac{k_B T^*}{\tau_{\text{Kikuchi}}^*} = k_B \frac{353^{\circ}}{3.92} = 90 k_B \tag{6.58}$$

$$|J|_{\text{MF}} = \frac{k_B T^*}{\tau_{\text{MF}}^*} = k_B \frac{353^{\circ}}{6} = 58.8 k_B \tag{6.59}$$

A linha mais fina corresponde ao modelo de campo molecular (MF) e a outra à teoria de Kikuchi. Note que no ponto de fusão a descontinuidade da magnetização para MF é da ordem de  $(1/2 \Delta M) = 0.55$  e usando o valor de  $5.8 k_B T_M$  para o calor la-

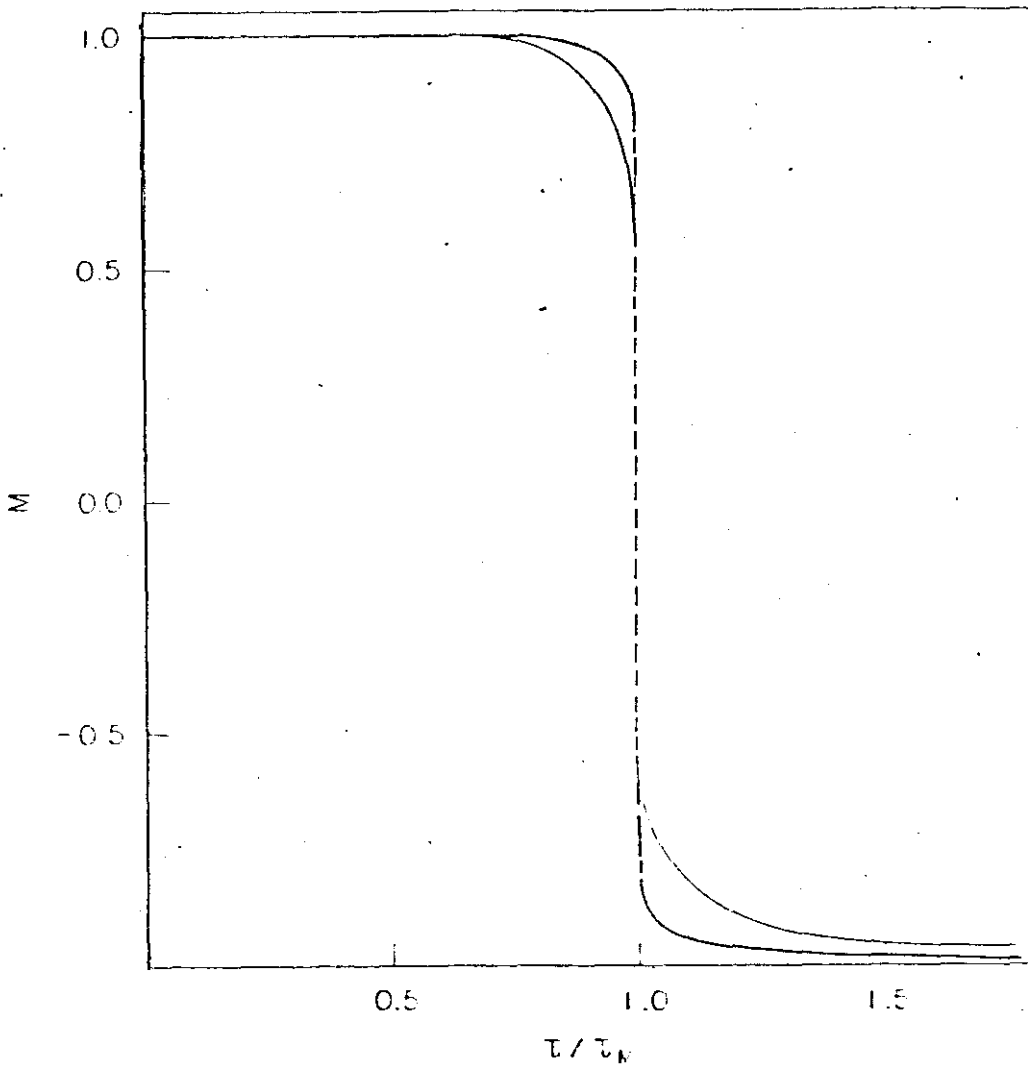


Fig. 6.14

Magnetização versus a variável reduzida  $T/T_M$  para a teoria de campo molecular (linha fina) e teoria de Kikuchi (linha grossa). A escala de temperatura está normalizada em cada caso com a temperatura de fusão correspondente.

tente (eq. 6.45) obtemos um valor para  $S_{\text{eff}}$  muito maior do que o conhecido

$$S_{\text{eff(MF)}} \approx 21 k_B$$

No próximo conjunto de figuras (6.15 a 6.17) a comparação com campo molecular (MF) é feita usando a mesma constante de troca  $J$  na hamiltoniana efetiva. Partindo de que o valor de  $J$  é aquele dado pela eq. 6.56 obtemos para temperatura crítica  $T_{\text{MF}}^*$  um valor muito alto e da ordem de:

$$k_B T_{\text{MF}}^* = 6 |J|$$

$$T_{\text{MF}}^* = \frac{(90 k_B)}{k_B} \times 6 = 540^\circ \text{K} \quad (6.60)$$

enquanto que

$$T_{\text{Kikuchi}}^* = 353^\circ \text{K}$$

Este valor superestimado para  $T_{\text{MF}}^*$  é decorrência direta da variação da magnetização (com a temperatura) que é muito suave.

Em (6.15) mostramos o comportamento do parâmetro de longo alcance  $M$  entorno da temperatura de fusão ( $314^\circ \text{K}$ ). Esta escala ampliada ilustra claramente o contraste entre as duas teorias no que diz respeito à variação da magnetização. Para campo molecular  $M$  está sempre saturada, enquanto que na teoria de Kikuchi uma variação mais acentuada se faz notar como consequência da introdução de correlações no modelo.

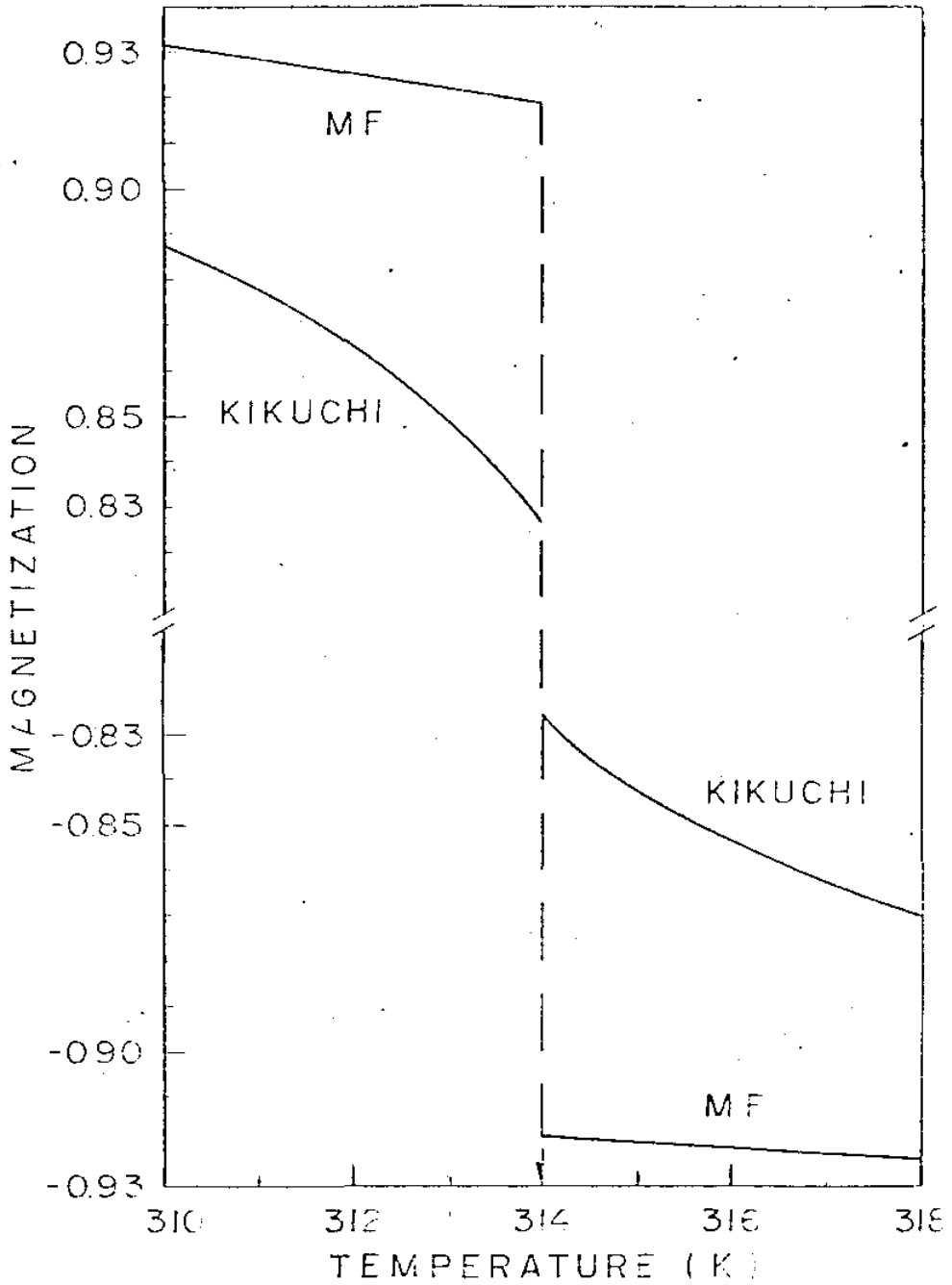


Fig. 6.15

Magnetização para teoria de Kikuchi e campo molecular quando a mesma "exchange" é usada em ambas as aproximações. A escala de temperatura é dada em graus Kelvin, sendo  $T_M = 314$  K.



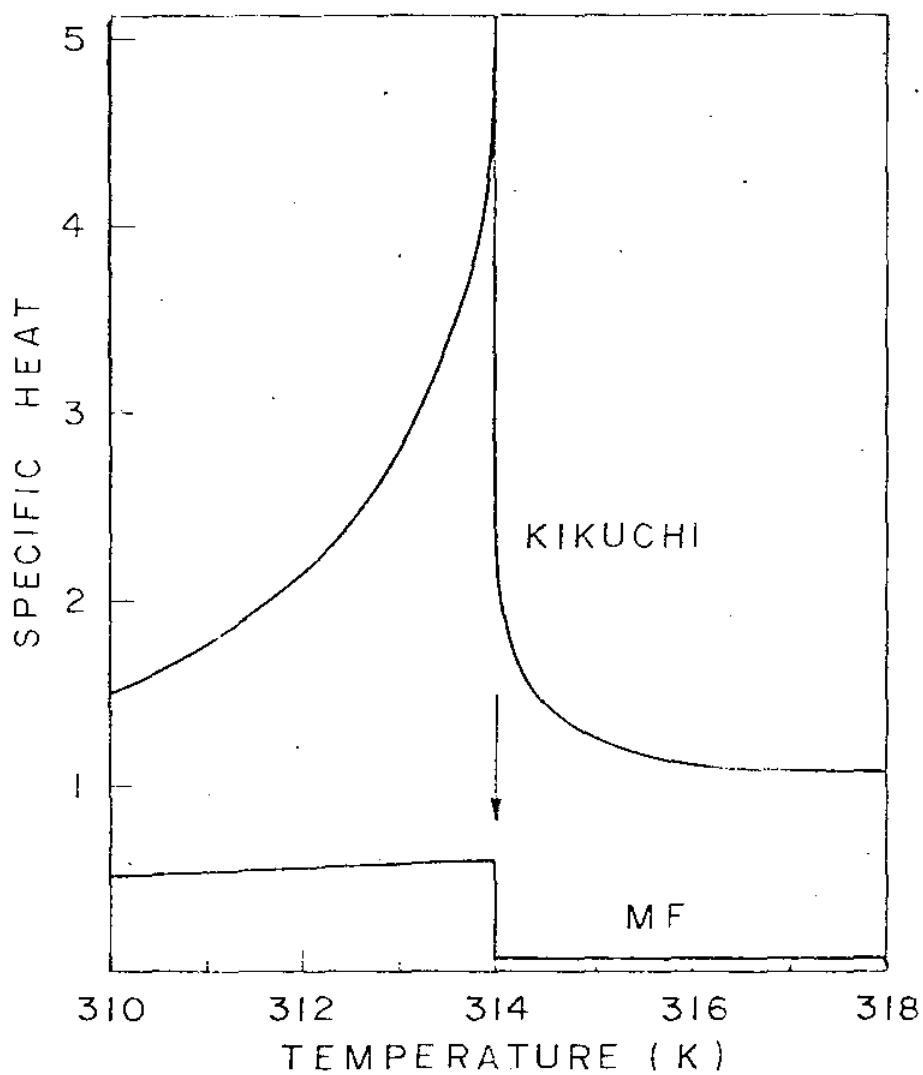


Fig. 6.16

Dependência com a temperatura do calor específico em unidades arbitrárias para a teoria de Kikuchi e campo molecular (MFT).

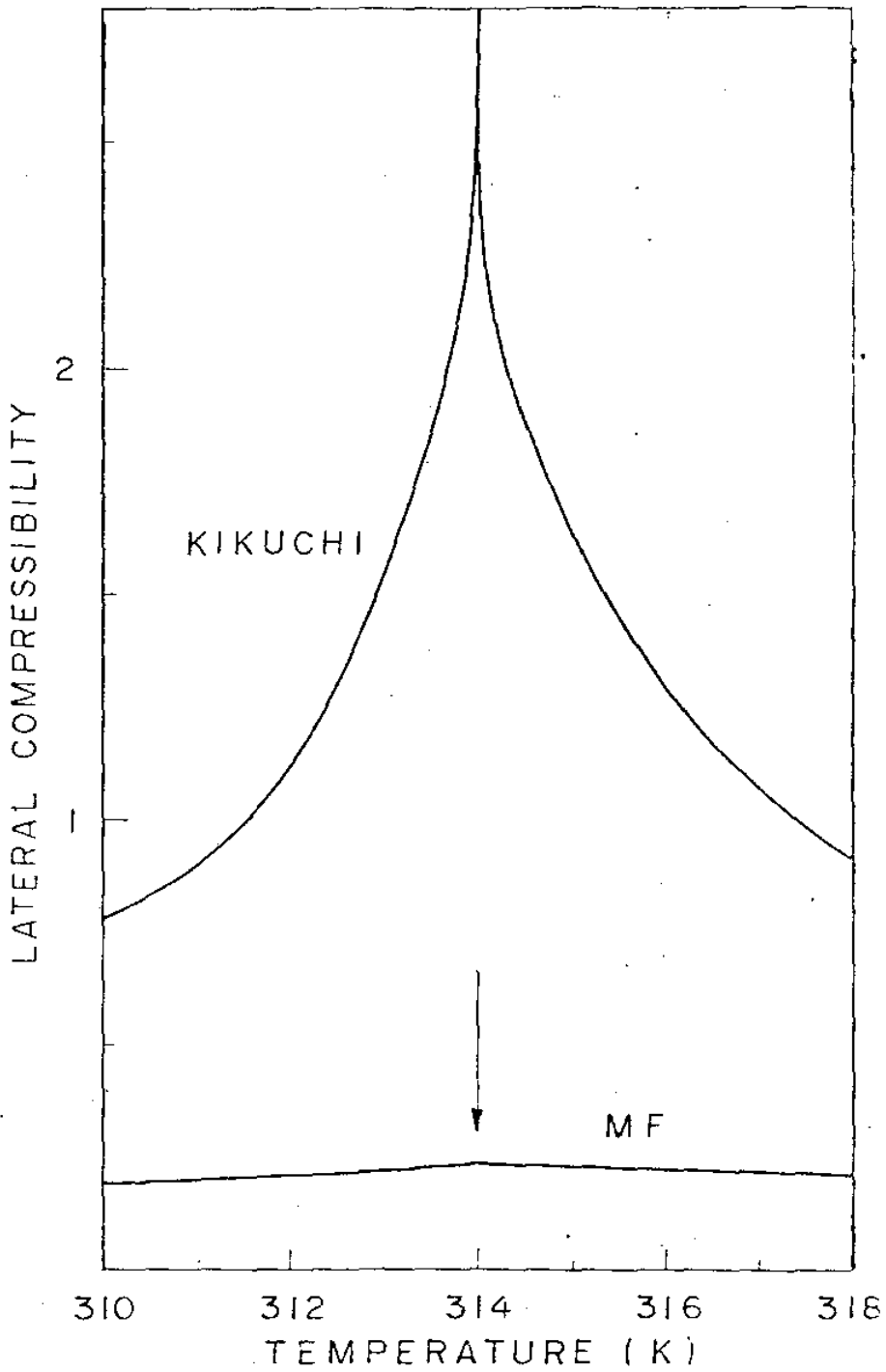


Fig. 6.17

Compressibilidade lateral em unidades arbitrárias como função da temperatura  $T$ .

Como já comentamos um pouco antes, o calor específico é obtido à partir da energia interna e está graficado na fig. (6.16) em unidades arbitrárias. A curva MF é sempre plana uma vez que a energia interna não varia com T exceto na descontinuidade em  $T_M$ . Para a teoria de Kikuchi, U varia consideravelmente com a temperatura de modo que o calor específico exibe um pico bastante pronunciado no ponto de fusão.

A compressibilidade lateral é um análogo da susceptibilidade magnética  $\chi$ , assim como a pressão  $\pi$  é análoga ao campo magnético H. Então:

$$\chi \propto \frac{\partial M}{\partial H_{\text{ef}}} \rightarrow \frac{\partial A}{\partial \pi}$$

Mas, o "campo magnético efetivo"  $H_{\text{eff}}$  é dado pela relação (6.37)

$$H(T) = \frac{1}{2} S_{\text{eff}} (T_M - T)$$

sendo que  $T_M$  carrega contribuições como variação de área  $\Delta\pi$ , de energia  $\Delta E$ , etc...

Deste modo, a compressibilidade lateral é proporcional a  $\frac{\partial M}{\partial T_M}$  e as curvas comparativas estão mostradas na fig. (6.17). Os valores MF para a compressibilidade  $\chi$  não mostram variação significativa com a temperatura, enquanto que Kikuchi fornece um pico pronunciado e assimétrico no ponto de fusão.

Concluindo esta seção e capítulo resta destacar a importância das flutuações no parâmetro de ordem revelada através da comparação feita acima.

Essas flutuações são desprezadas na teoria de cam

po molecular e encontramos que as quantidades termodinâmicas calculadas pelo método de Kikuchi são fortemente influenciadas pelas flutuações na região entorno da temperatura de fusão  $T_M$ . Portanto, a descrição das propriedades de mono de bi camadas de lipídios requer modelos de interação que levem em conta as flutuações através da ordem de curto alcance presente na fase desordenada do sistema.

## COMENTÁRIO FINAL E CONCLUSÕES

Nestes trabalhos notamos que sistemas que sofrem transições ordem-desordem como consequência da alta cooperatividade interna devem ser analisados face às interações instantâneas entre estes vizinhos, de modo a levar em conta a ordem de curto alcance. A admissão de flutuações no parâmetro de ordem leva a um comportamento das quantidades termodinâmicas muito mais condizente com dados experimentais do que a teoria de campo molecular clássica. Destes resultados os mais importantes incluem:

- a) calor específico não nulo na fase paramagnética,
- b) desvios da lei de Curie-Weiss para a susceptibilidade paramagnética como manifestação da presença de correlações na fase desordenada
- c) a teoria de campo molecular superestima a temperatura crítica e fornece transição de fase independentemente da dimensão e estrutura cristalina

O acréscimo da ordem das correlações (através do método de variações de clusters) permite descrever o sistema de modo mais detalhado influenciando também na melhoria dos resultados. Um modelo de dois estados (Ising com spin = 1/2) incluindo interações entre sítios muito próximos descreve de modo satisfatório um bom número de sistemas principalmente na fase desordenada acima da temperatura crítica.

Em sistemas magnéticos a aplicação do modelo contribui para o entendimento do fenômeno ressonante associado sendo que a ordem de curto alcance permite predizer linhas de ressonância que estão ausentes numa teoria de campo molecular. Estas linhas estão associadas à campos locais produzidos pelas flutuações na forma de diversos aglomerados de spin presentes mesmo na fase desordenada.

Com relação a sistemas biológicos este foi apenas um passo introdutório no assunto e a inclusão de mais estados permitiria, entre outras coisas, estudar o problema da mono-

camada e a correspondente variação de área das moléculas localizando também o ponto crítico da transição. Diferentes modelos podem ser aplicados a partir de considerações sobre o isomerismo rotacional nas cadeias de hidrocarbono admitindo diferentes estados excitados ao invés de uma média sobre todos eles como fizemos até então.

O desenvolvimento destes trabalhos conduziu-nos à análise de outros problemas no que diz respeito ao modo de tratar as correlações. Dentre eles talvez o mais importante seja a obtenção de uma equação de auto-valores exata para as frequências de ressonância num sistema magnético. O cálculo da intensidade de linha só é possível para a cadeia linear pois as correlações são conhecidas de antemão e de modo exato. Uma vez que a cadeia linear e a árvore de Cayley são topologicamente equivalentes, fica a sugestão da viabilidade do cálculo exato das intensidades para número de coordenação  $z$  qualquer a partir de considerações sobre as correlações nessa estrutura.

## APÊNDICE I

CÁLCULO DE ITERAÇÃO NATURAL (NI) PARA O MÉTODO DE VARIAÇÃO  
DE AGLOMERADO

De acordo com Kikuchi os passos (v) e (vi) descritos no resumo da seção 2.1 são decisivos para o bom desempenho do método iterativo natural (NI). A maior contribuição do método de variação de aglomerado está no item (v), onde aglomerados de área maior dão uma expressão melhor para a energia livre. A obtenção e a resolução das equações simultâneas (item vi) será feita abaixo para o caso específico da rede triangular:

i) partindo da expressão para a entropia de Kikuchi  $S$  (eq. 2.11), escreve-se a energia livre  $\Phi$  como um funcional e introduz-se o multiplicador de Lagrange  $\lambda$  juntamente com a condição de normalização das probabilidades das configurações de ordem maior denominando as equações (2.2) como:

$$x \equiv P_{AAA} \quad y \equiv P_{BBB} \quad z \equiv P_{AAB} \quad v \equiv P_{BBA}$$

$$\Phi = \frac{\beta F}{N} = \frac{\beta}{N} (U - TS)$$

onde a energia interna  $U$  é escrita em função das correlações de pares como:

$$U = \frac{NZ}{2} \{ W_{AA} P_{AA} + W_{BB} P_{BB} + (W_{AB} + W_{BA}) P_{AB} \} - HN(P_A - P_B) \quad (1.1)$$

w = energia de interação de pares

Usando a eq. (2.11) para a entropia S, a energia livre tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{Z}{2} \{w_{AA} P_{AA} + w_{BB} P_{BB} + (w_{AB} + w_{BA}) P_{AB}\} - \\ & - \beta H(T) (P_A - P_B) - 3 (P_{AA} \ln P_{AA} + P_{BB} \ln P_{BB} + 2 P_{AA} \ln P_{AB}) + \\ & + 2(x \ln x + y \ln y + 3z \ln z + 3v \ln v) + P_A \ln P_A + \\ & + P_B \ln P_B + \beta \lambda (1 - x - y - 3z - 3v) \end{aligned} \quad (I.2)$$

ii) minimiza-se esse funcional  $\Phi$  em relação as probabilidades de ordem maior

$$\frac{d\Phi}{dx} = 0 \quad x = e^{\beta\lambda/2} e^{\beta H/2} e^{-\frac{\beta Z}{4} w_{AA}} (P_{AA}^{3/2} P_A^{-1/2})$$

$$\frac{d\Phi}{dy} = 0 \quad y = e^{\beta\lambda/2} e^{-\beta H/2} e^{-\frac{\beta Z}{4} w_{BB}} (P_{BB}^{3/2} P_B^{-1/2}) \quad (I.3)$$

$$\frac{d\Phi}{dz} = 0 \quad z = e^{\beta\lambda/2} e^{\beta H/6} e^{-\frac{\beta Z}{12} (w_{AA} + 2w_{AB})} (P_{AA}^{1/2} P_{AB} P_A^{-1/3} P_B^{-1/6})$$

$$\frac{d\Phi}{dv} = 0 \quad v = e^{\beta\lambda/2} e^{-\beta H/6} e^{-\frac{\beta Z}{12} (w_{BB} + 2w_{AB})} (P_{BB}^{1/2} P_{AB} P_B^{-1/3} P_A^{-1/6})$$

usando a condição de normalização (2.1) para as probabilidades de triângulo e substituindo x,y,z,v pelas relações acima,



obtemos uma quinta equação:

$$\begin{aligned}
 e^{-\beta\lambda/2} = & e^{\beta H/2} e^{-\frac{\beta Z}{4} W_{AA}} (P_{AA}^{3/2} P_A^{-1/2}) + e^{-\beta H/2} e^{-\frac{\beta Z}{4} W_{BB}} (P_{BB}^{3/2} P_B^{-1/2}) \\
 & + 3 e^{\frac{\beta Z}{6}} e^{-\frac{\beta Z}{12} (W_{AA} + 2W_{AB})} (P_{AA}^{1/2} P_{AB} P_A^{-1/3} P_B^{-1/6}) + \\
 & + 3 e^{-\beta H/6} e^{-\frac{\beta Z}{12} (W_{BB} + 2W_{AB})} (P_{BB}^{1/2} P_{AB} P_B^{-1/3} P_A^{-1/6}) \quad (I.4)
 \end{aligned}$$

iii) o cálculo iterativo inicia-se atribuindo valores para as probabilidades de ordem imediatamente abaixo:  $P_{AA}, P_{BB}, P_{AB} = P_{BA}$ . Os vínculos da eq. (2.2) possibilitam o cálculo das probabilidades de ordem inferior até chegar-se às probabilidades de sítio.

iv) com esses valores acima gerados calcula-se a relação (I.4) e a substituímos nas expressões para  $x, y, z, v$  dadas em (I.3).

v) os novos valores obtidos para as probabilidades de ordem maior  $x, y, z, v$  entram no processo iterativo para recalcular as probabilidades inferiores (pares, sítios) até chegar no limite em que a convergência é satisfeita.

vi) o processo para quando o grau de convergência

$$\Delta n \equiv |P_i^{(n)} - P_i^{(n-1)}|$$

for menor que um certo erro fixado,  $10^{-8}$  por exemplo.

## APÊNDICE II

$$H = 0$$

Vamos considerar o caso ferromagnético  $J = |J| < 0$  e

$$M_{\alpha} = -M_{\beta} \equiv M \quad (\text{II.1})$$

$$P_{\alpha A}^{\alpha} = P_{\alpha A}^{\beta} = \frac{1+\Delta}{2} \equiv p \quad (\text{II.2})$$

$$P_{\alpha B}^{\alpha} = P_{\alpha B}^{\beta} = \frac{1-\Delta}{2} \equiv q \quad (\text{II.3})$$

Das equações (3.10 - 15):

$$P_{\alpha B}^{\alpha\beta} = P_{\alpha B}^{\beta\alpha} = (1-\eta)pq \equiv a \quad (\text{II.4})$$

$$P_{\alpha A}^{\alpha\beta} = \frac{(1+\Delta)}{2} - a \quad (\text{II.5})$$

$$P_{\alpha B}^{\alpha\beta} = \frac{(1-\Delta)}{2} - a \quad (\text{II.6})$$

A relação (3.24) é identicamente satisfeita e (3.23) resulta em:

$$\frac{\left[ \frac{1+\Delta}{2} - a \right] \left[ \frac{1-\Delta}{2} - a \right]}{a^2} = e^{4|J|/k_B T} \equiv K^2 \quad (\text{II.7})$$

De modo semelhante, (3.25) torna-se:

$$\left[ \frac{(1+\Delta)^2}{(1-\Delta)^2} \right]^{Z-1} = \left[ \frac{1/2(1+\Delta)-a}{1/2(1-\Delta)-a} \right]^Z \quad (\text{II.8})$$

denominando:

$$R \equiv \left[ \frac{1-\Delta}{1+\Delta} \right]^{z-1/2} \quad (\text{II.9})$$

Podemos reescrever (II.7) como:

$$1 = R^2 \left[ \frac{1/2(1+\Delta) - a}{1/2(1-\Delta) - a} \right] \quad (\text{II.10})$$

da equação (II.7) vem:

$$a^2(K^2-1) + a - \frac{1}{4}(1-\Delta^2) = 0$$

cuja solução correta é:

$$a = \frac{\sqrt{1 + (K^2-1)(1-\Delta^2)} - 1}{2(K^2-1)} \quad (\text{II.11})$$

substituindo na relação (II.10) ficamos então com uma equação básica à ser resolvida:

$$(1-R^2) - \Delta(1+R^2) - 2a(1-R^2) = 0 \quad (\text{II.12})$$

i) cadeia linear  $Z = 2$  e  $H = 0$

A solução paramagnética para  $T > 0$  é obtida lembrando que

$$\Delta = \frac{M\alpha - M\beta}{2} = M = 0. \text{ Então de (II.11)}$$

$$a = \frac{K-1}{2(K^2-1)}$$

$$\eta = P_{AA}^{\alpha\beta} + P_{BB}^{\alpha\beta} - 2P_{AB}^{\alpha\beta} = \frac{1+\Delta}{2} - a + \frac{1-\Delta}{2} - a - 2a = 1-4a$$

$$\eta = 1 - \frac{2K-2}{K^2-1} = \frac{K-1}{K+1} \quad \text{pela eq. (II.7)} \quad \eta = \tanh\left(\frac{|J|}{k_B T}\right)$$

(II.13)

ii) A temperatura de transição é decorrência direta desses cálculos lembrando que na região crítica temos  $\Delta \ll 1$ . Fazendo a expansão da relação (II.9) para  $\Delta \ll 1$  obtemos:

$$R = (1-\Delta)^{Z-1/Z} \cdot (1+\Delta)^{-(Z-1)/Z}$$

$$\cong \left[1 - \left(\frac{Z-1}{Z}\right)\Delta\right] \cdot \left[1 - \left(\frac{Z-1}{Z}\right)\Delta\right] \cong 1 - 2\left(\frac{Z-1}{Z}\right)\Delta$$

Em primeira ordem em  $\Delta$  podemos escrever que:

$$1-R^2 = \frac{4(Z-1)\Delta}{Z}, \quad 1+R^2 = 2 - \frac{4(Z-1)\Delta}{Z}$$

Na expressão (II.11), expandindo  $a$  para ordem zero:

$$a \cong \frac{K_c - 1}{2(K_c^2 - 1)} = \frac{1}{2(K_c + 1)} \quad \text{(II.15)}$$

onde

$$K_c = e^{2|J|/k_B T_c}$$

Usando as relações (II.14) e (II.15) na expressão (II.12) obtemos a temperatura de transição em função apenas da energia de troca  $J$  e do número de primeiros vizinhos  $Z$

$$K_c = e^{2|J|/k_B T_c} = \frac{Z}{Z-2}$$

logo:

$$k_B T_c = \frac{2|J|}{\ln\left(\frac{Z}{Z-2}\right)}$$

(II.16)

## APÊNDICE III

As probabilidades de sítio, pares e triângulos são aqui escritos em termos dos parâmetros de longo e curto alcance e graficadas como função da temperatura reduzida.

a) probabilidades de sítio

$$P_A = \frac{1+M}{2} \quad (\text{III.1})$$

$$P_B = \frac{1-M}{2} \quad (\text{III.2})$$

b) probabilidades de pares

$$P_{AA} = \frac{M}{2} + \frac{1}{4} (1+\eta) \quad (\text{III.3})$$

$$P_{BB} = -\frac{M}{2} + \frac{1}{4} (1+\eta) \quad (\text{III.4})$$

$$P_{AB} = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} (1+\eta) \quad (\text{III.5})$$

c) probabilidades de triângulo

$$P_{AAA} = \frac{t}{2} - \frac{1}{4} + \frac{3}{8} (1+\eta) \quad (\text{III.6})$$

$$P_{BBB} = -\frac{t}{2} - \frac{1}{4} + \frac{3}{8} (1+\eta) \quad (\text{III.7})$$

$$P_{AAB} = \frac{M}{2} - \frac{t}{2} + \frac{1}{4} - \frac{1}{8} (1+\eta) \quad (\text{III.8})$$

$$P_{BBA} = \frac{1}{4} - \frac{M}{2} + \frac{t}{2} - \frac{1}{8} (1+\eta)$$

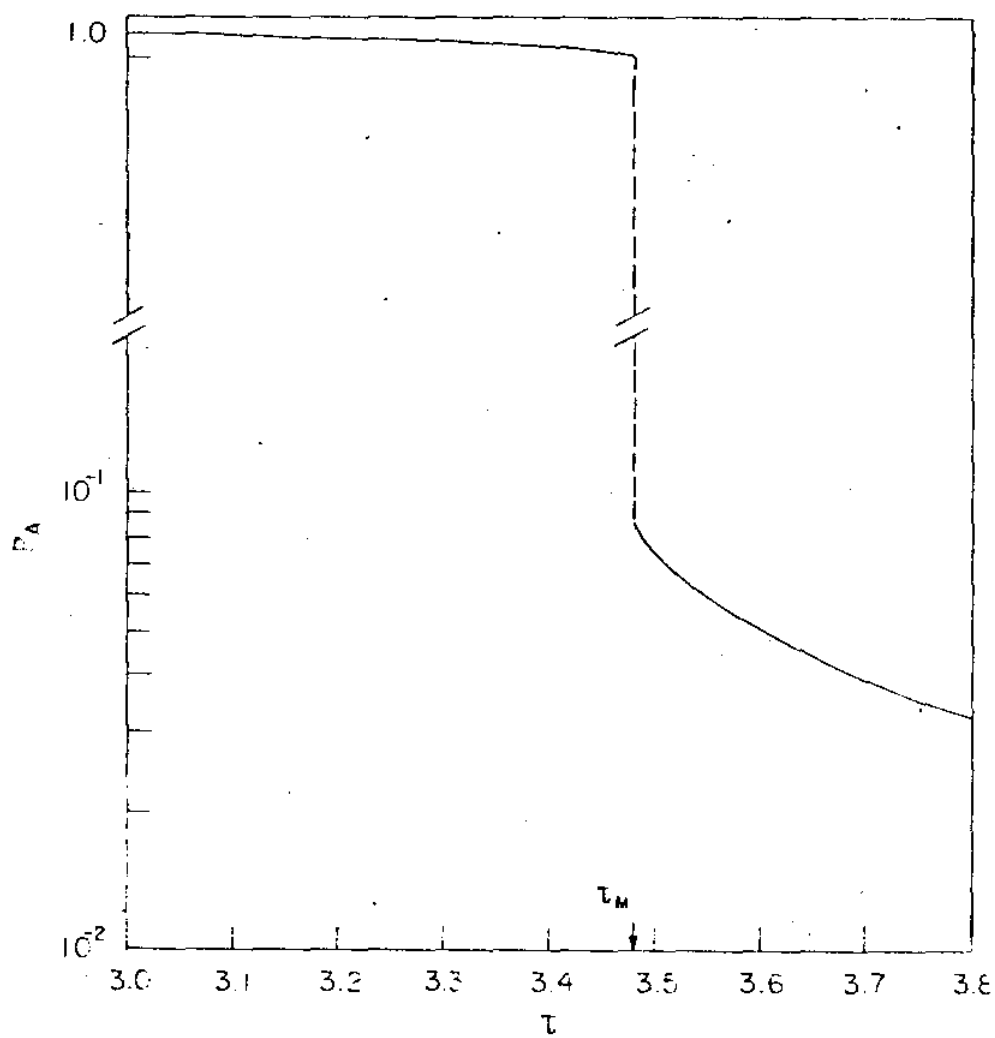


Figura 3.1: Probabilidade de encontrar os sítios do sistema no estado A



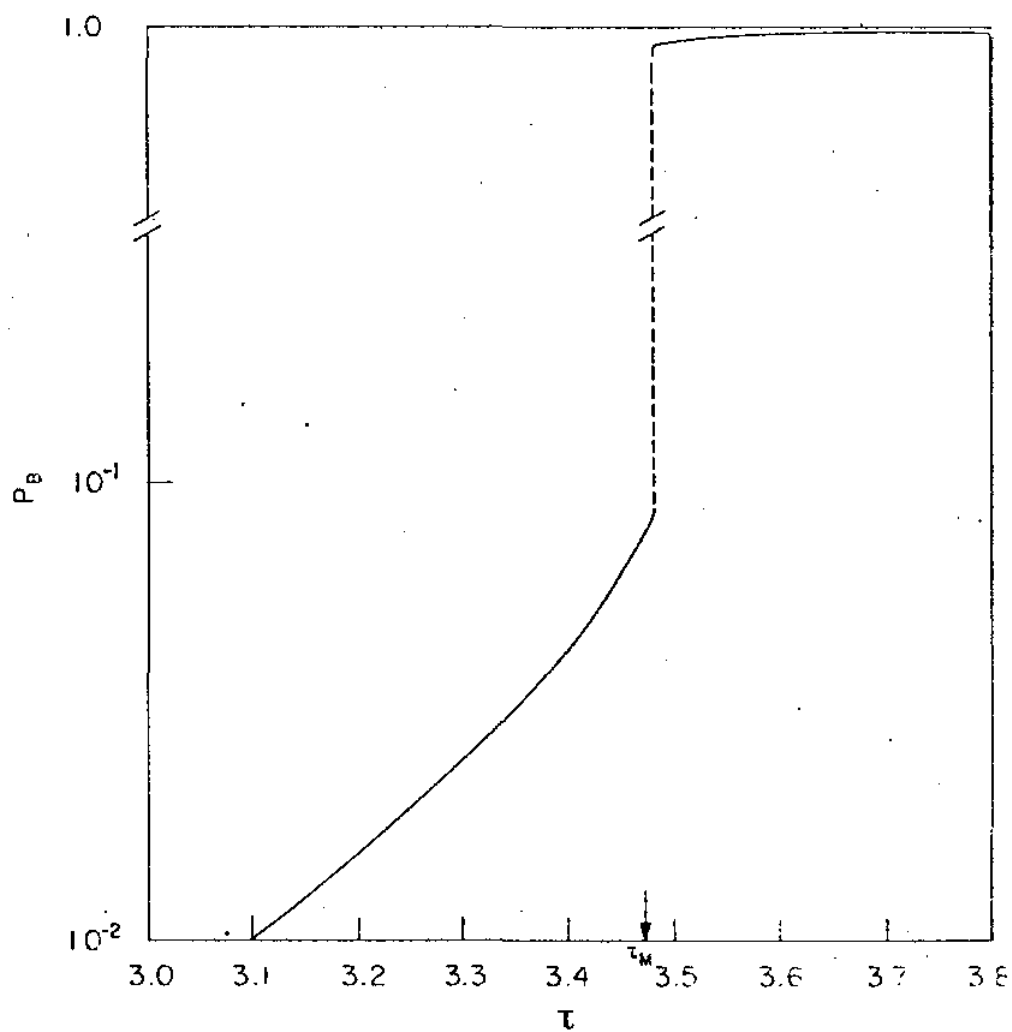


Figura 3.2: Probabilidade de sítio  $P_B$

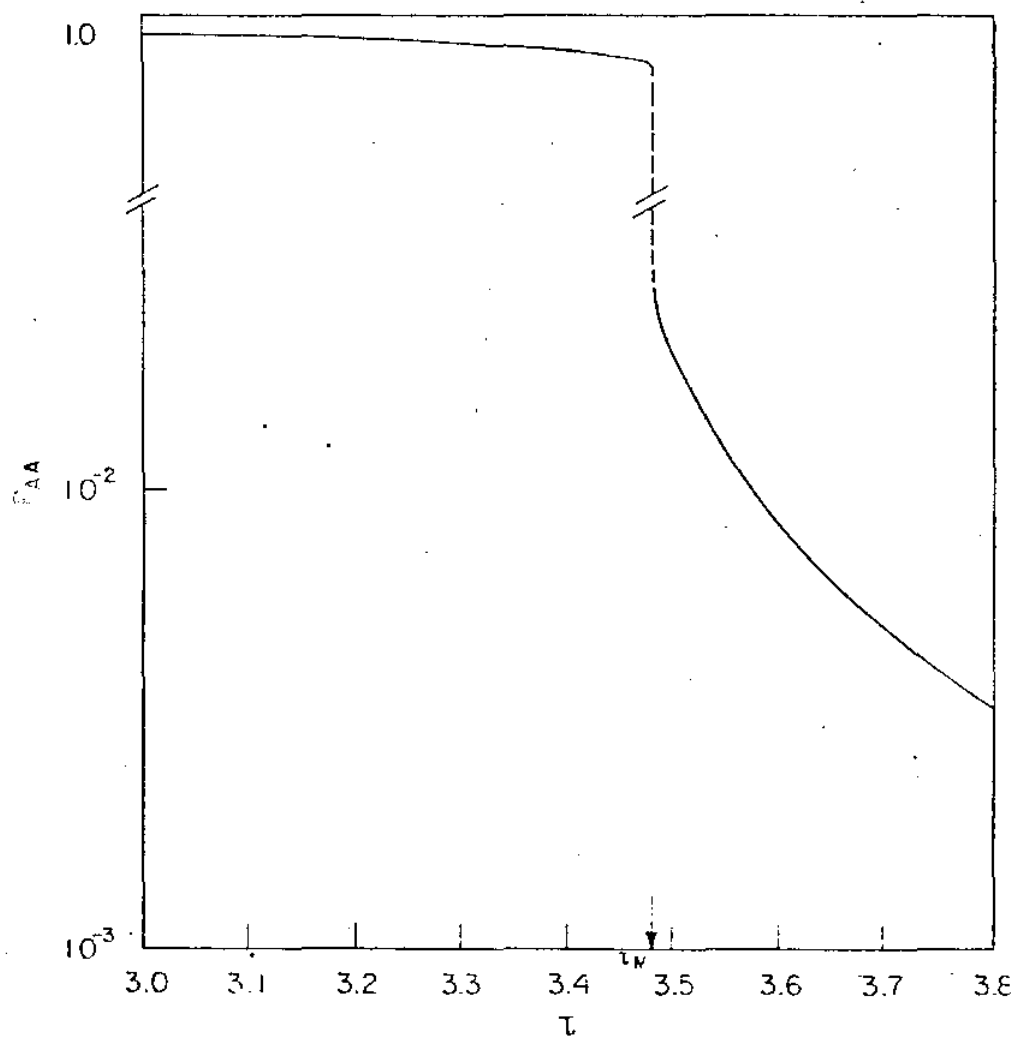


Figura 3.3: Probabilidade de encontrar pares correlacionados do tipo (AA)

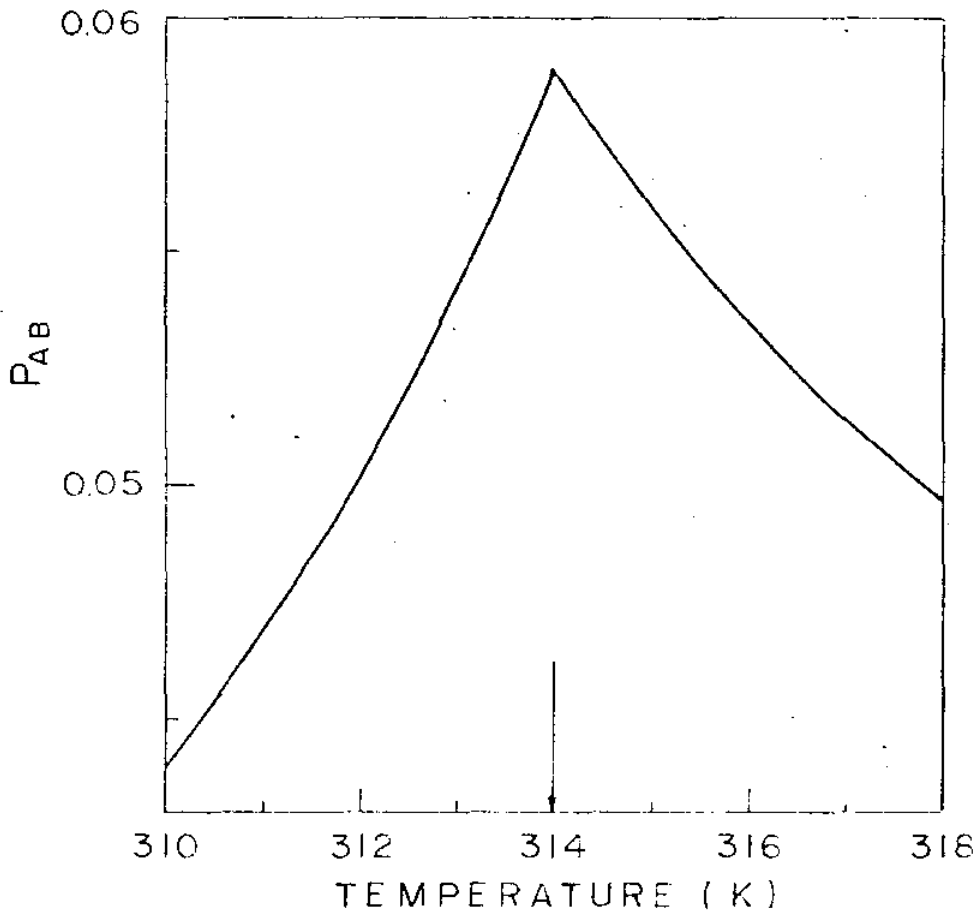


Figura 3.4: Probabilidade de ocorrência de pares AB

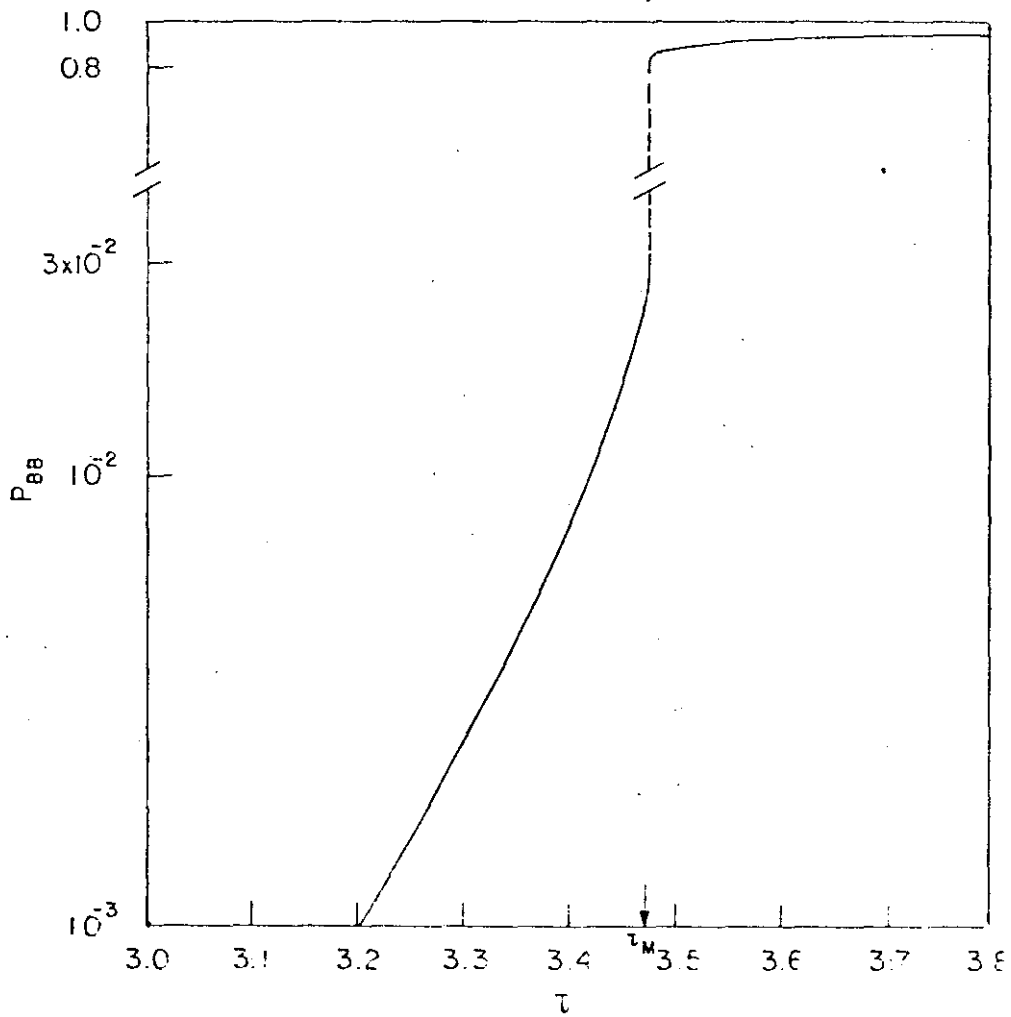


Figura 3.5: Probabilidade de pares correlacionados BB

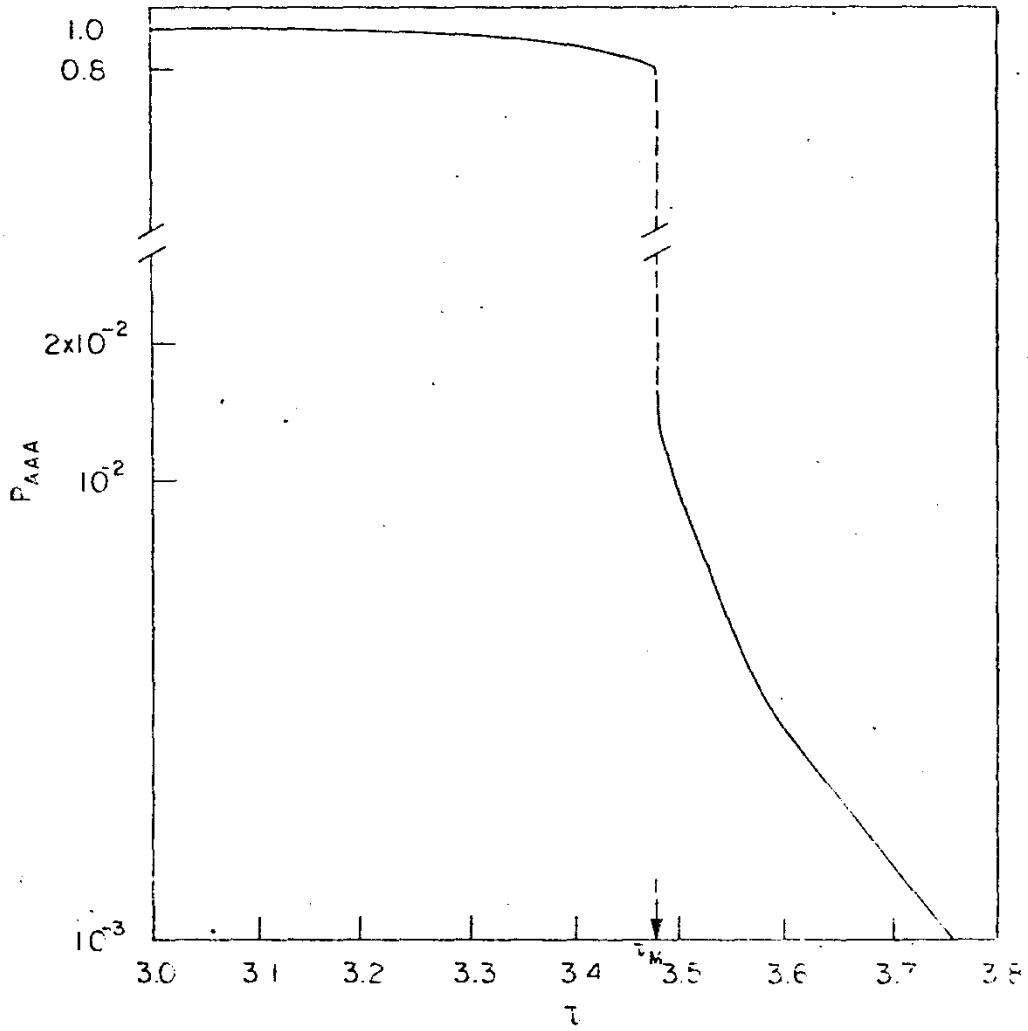


Figura 3.6: Probabilidade de ocorrência de correlações de triângulo tipo AAA

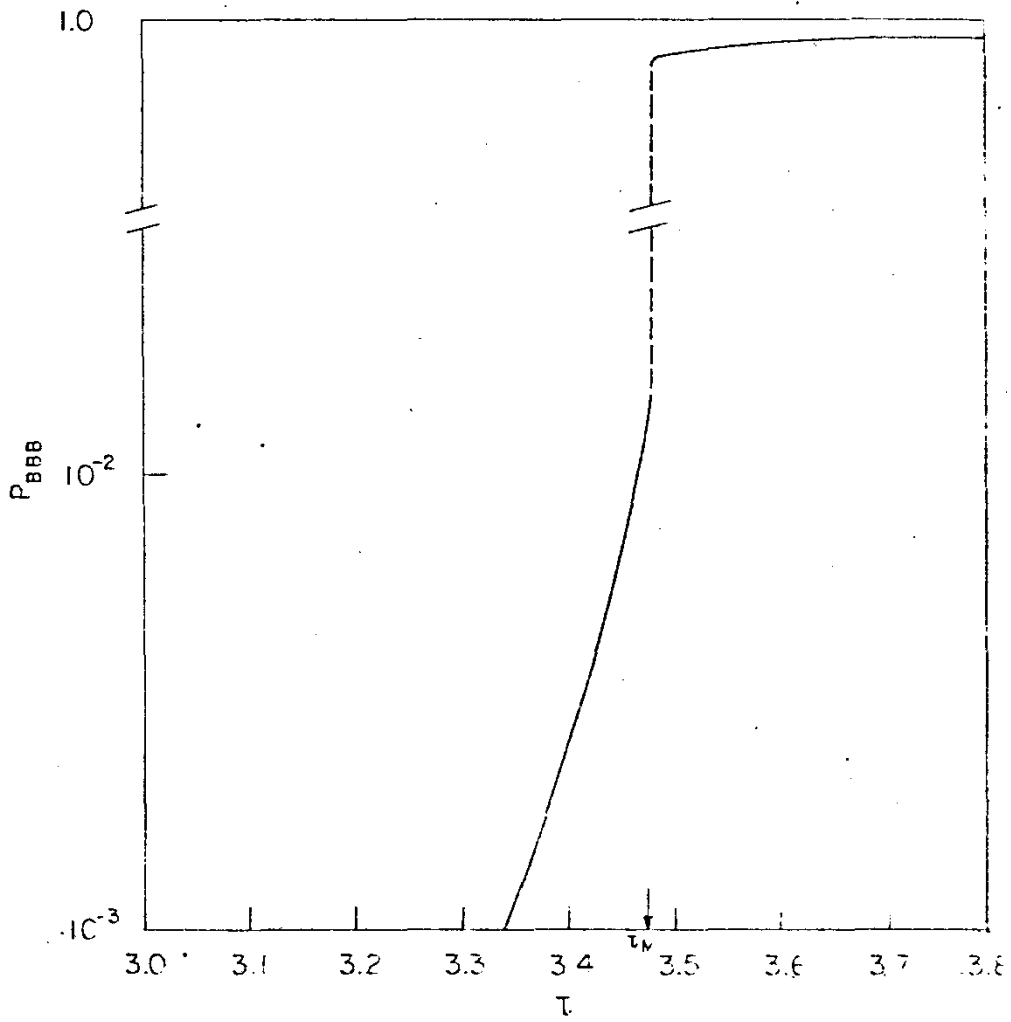


Figura 3.7: Probabilidade de triângulos correlacionados nos estados BBB

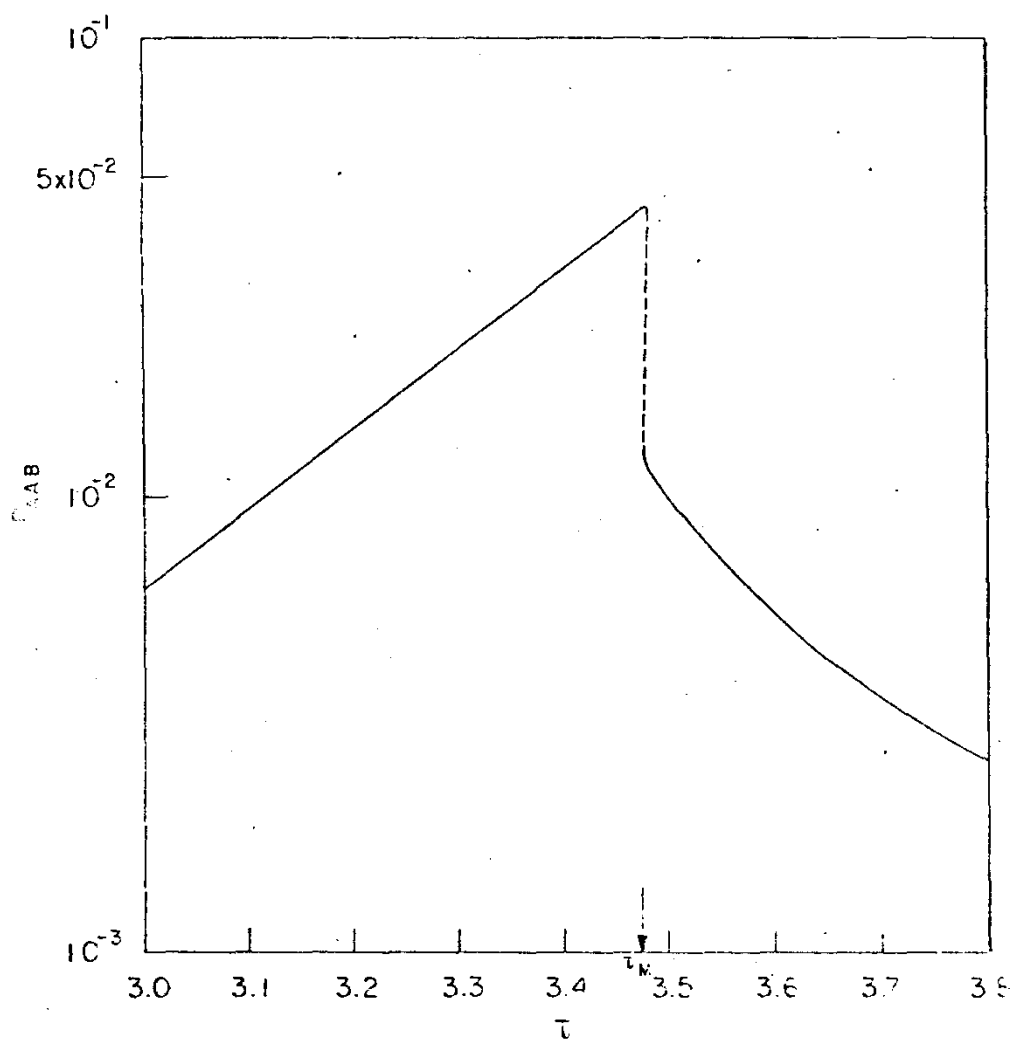


Figura 3.8: Probabilidade de triângulos tipo AAB

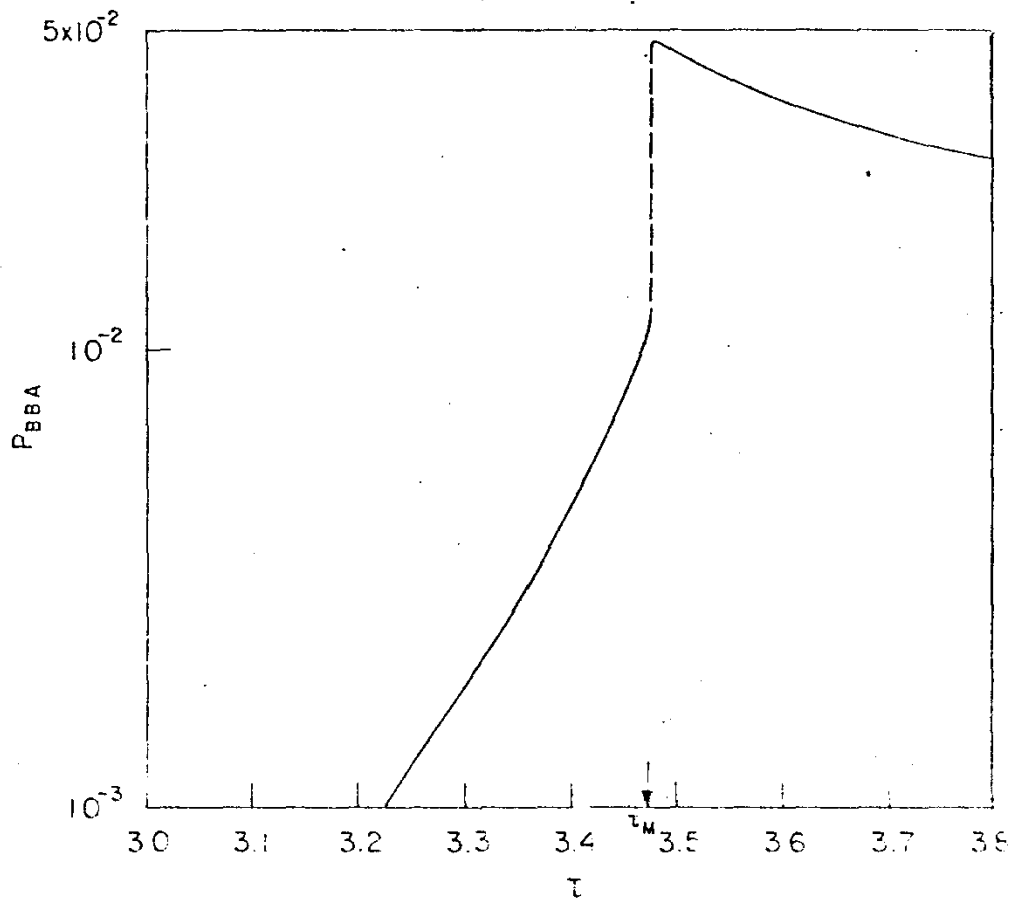


Figura 3.9: Probabilidade de triângulos tipo BBA



## BIBLIOGRAFIA

1. J.S. Smart, "Effective Field Theories of Magnetism", (Saunders, Philadelphia, 1966).
2. K. Huang, "Statistical Mechanics", (Wiley, New York, 1963).
3. W. Heisenberg, Z. Physik, 38, 411 (1926).
4. C. Domb, Adv. Phys. 9, 245 (1960).
5. T.D. Lee, C.N. Yang, Phys. Rev. 78, n° 3 (1952).
6. L.J. de Jongh, A.R. Miedema - Adv. Phys. 23, n° 1 (1974).
7. R.F. Woelinga e outros - Physica 34, 223 (1967).
8. J.C. Wright e outros - Phys. Rev. B3, 843 (1971).
9. L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944).
10. H.A. Bethe, Proc. Royal Soc. (London), A150, 552 (1935).
11. R.E. Peierls, Proc. Cambridge Phil. Soc. 32, 477 (1936).
12. J.L. Mórán Lopez, L.M. Falicov, Phys. Rev. B18, 2542 (1978).
13. J.L. Mórán Lopez, L.M. Falicov, Phys. Rev. B18, 2549 (1978).
14. R. Kikuchi, Phys. Rev. 81, 988 (1951).
15. R. Kikuchi, Journ. Chem. Phys. 60, n° 3 (1974), 1071.
16. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, "Statistical Physics" (1956).
17. S.K. Ma, "Modern Theory of Critical Phenomena" (Benjamin, Reading Mass., 1976).
18. J.F. Suassuna, C. Rettori, H. Vargas, G. Barberis, G.E. Hennie - J. Phys. Chem. Solids 38, 1075 (1977).
19. C. Rettori, G.E. Barberis, J.F. Suassuna (comunicação privada).
20. M. Motokawa, M. Date, J. Phys. Soc. London 20, 465 (1965).
21. M. Date, M. Motokawa, Phys. Rev. Letters 16, 1111 (1966).
22. A.M. Stein, G. Cabrera, L.M. Falicov, Phys. Rev. B23, n° 9 4391, (1981).

23. H.E. Stanley, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", Oxford University Press, New York, Oxford, 1971 - Cap. 6.
24. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957).
25. L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1986 (1936).  
R. Brout, H. Thomas, Physics 3, 317 (1967).  
C. Scherer, J. Aveline, Phys. Stat. Sol. B75, 465 (1976).
26. R.A. Tahir-Kheli, D. Ter Haar, Phys. Rev. 127, 98 (1962).
27. G.G. Cabrera, Am. J. Phys. 46, 1062 (1978).
28. T.P. Eggarter, Phys. Rev. B9, 2989 (1974).  
H. Matsuda, Prog. Theoret. Phys. 51, 1053 (1974).  
E. Müller-Hartmann, J. Zittartz, Phys. Rev. Letters 33, 893 (1974).
29. U. Firgau, Ann. Phys., Lpz, 40, 295 (1941).
30. T. Oguchi, I. Ono, Prog. Theoret. Phys. 35, 998 (1968).
31. D.N. Zubarev, Soviet Phys. Upekhi 3, 320 (1960).
32. G. Cabrera, A. Stein, Phys. Rev. B28, n° 7 (1983).
33. H.F. Gorter, F. Grendel, J. Exp. Med. 41, 439 (1925).
34. S. Doniach, J. Chem. Phys. 68, 4912 (1978).
35. B.D. Ladbroke, R.M. Burton, J. Am. Oil Chemist's Soc. 45, 202 (1968).
36. H.J. Hinz, J.M. Sturtivant, J. Biol. Chem. 247, 6071 (1972).
37. K. Jacobin, D. Paphad'jopoulos, Biochemistry 14, 152 (1975).
38. A.G. Lee, B.B.A., 472, 237 (1977).