

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

*Verde*

**MODELOS DE DÍMEROS COM MÚLTIPLAS  
TRANSIÇÕES DE FASE**



**Carlos Seihti Orii Yokoi**

---

Tese apresentada ao Instituto  
de Física da Universidade de  
São Paulo para a obtenção do  
título de Livre-Docente

---

*Defesa: 06/12/90*

SÃO PAULO

1990

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos professores Sílvia R. Salinas e John F. Nagle, com os quais desenvolvi parte dos trabalhos desta tese.

Agradeço o apoio financeiro e institucional do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

## RESUMO

Nesta tese investigamos alguns modelos de dímeros bidimensionais para demonstrar que eles podem apresentar um comportamento termodinâmico e crítico bastante rico. Um dos modelos estudados chega a exibir uma sequência de cinco transições de fase. Essas transições podem ser interpretadas fisicamente examinando-se as cadeias de dímeros excitados nesses modelos.

## ÍNDICE

CAPÍTULO	PÁGINA
A INTRODUÇÃO.....	1
B O MÉTODO DAS PFAFFIANAS.....	12
C MODELO K.....	23
D MODELO SCD.....	35
E MODELO 4-8/2/1.....	43
F MODELOS 4-8/4/i.....	62
G CONCLUSÃO.....	89
H REFERÊNCIAS.....	90

## A. INTRODUÇÃO

O problema de monômeros e dímeros foi introduzido por Fowler e Rushbrooke (1937) ao tentar explicar teoricamente as propriedades termodinâmicas de adesão (adsorção) de gases formados por moléculas diatômicas (dímeros) numa superfície. A superfície é imaginada como formando uma rede regular que atrai os dímeros de tal maneira que eles se localizem ao longo das arestas da rede com os átomos terminais sobre os vértices. Os vértices não ocupados representam, convencionalmente, os monômeros. Proíbe-se a ocupação de arestas adjacentes por dímeros, não podendo um vértice acomodar dois ou mais átomos simultaneamente, impondo-se dessa forma uma interação de volume excluído entre os dímeros. A Fig. A-1 mostra uma possível configuração de monômeros e dímeros

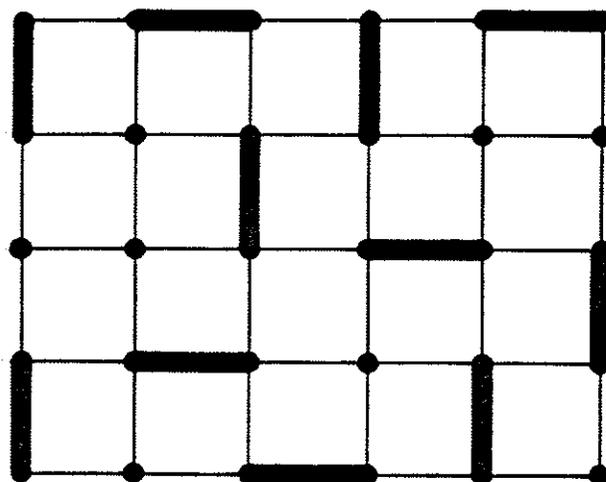


Fig. A-1: Uma possível configuração de monômeros e dímeros.

numa rede quadrada. A energia de interação de um dímero com a rede depende em geral da aresta por ele ocupada. Da mesma forma a energia associada a um monômero depende em geral do vértice. Denotemos pelo índice  $\alpha$  as arestas na rede com energia  $\varepsilon_\alpha$  e pelo índice  $\gamma$  os vértices com energia  $\varepsilon_\gamma$ . Então a função de partição do modelo de monômeros e dímeros pode ser expressa sob a forma

$$Z = \sum_C \prod_\alpha z_\alpha^{N_\alpha} \prod_\gamma w_\gamma^{N_\gamma}, \quad (\text{A.1})$$

onde o primeiro produto é sobre todos os tipos de arestas, o segundo produto sobre todos os tipos de vértices,  $N_\alpha$  e  $N_\gamma$  são, respectivamente, o número de dímeros e monômeros em cada um dos tipos de arestas ou vértices, e a soma deve ser feita sobre todas as possíveis configurações de monômeros e dímeros. As atividades dos dímeros e dos monômeros são os fatores de Boltzmann

$$z_\alpha = e^{-\beta \varepsilon_\alpha}, \quad w_\gamma = e^{-\beta \varepsilon_\gamma}, \quad (\text{A.2})$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ .

Diversos métodos foram empregados no estudo do problema de monômeros e dímeros. Os primeiros trabalhos [Chang (1939), Miller (1942), Orr (1944), Rushbrooke *et al.* (1953), Cohen *et al.* (1955)] baseiam-se em aproximações tipo Bethe. Mais tarde surgiram estudos baseados em expansões em série [Nagle (1966), Gaunt (1969)] e trabalhos que extrapolam resultados exatos obtidos em redes pequenas para redes infinitas [Baxter (1968), Runnels (1970)]. Todos estes trabalhos indicam que se a atividade dos monômeros é não nula não ocorre nenhum comportamento anômalo das funções termodinâmicas, sugerindo a inexistência de transição de fase neste caso. Este fato foi provado de uma forma rigorosa e bastante geral por Heilmann e Lieb (1970).

Como acontece com muitos problemas de fenômenos cooperativos, é simples encontrar a solução exata do problema de monômeros e dímeros em uma dimensão [Cohen *et al.* (1955)]. Green e Leipnik (1960) pensaram ter encontrado a solução exata do problema de monômeros e dímeros em duas dimensões, mas Fisher e Temperley (1960) e Katsura e Inawashiro (1960) logo demonstraram que o resultado deles era incorreto. Entretanto, certamente estimulados pelo trabalho de Green e Leipnik, Temperley e Fisher (1961) e Kasteleyn (1961) encontraram independentemente a solução exata numa rede quadrada para um caso limite do problema de monômeros e dímeros, conhecido como o problema de dímeros *puro* ou simplesmente como o problema de dímeros, quando não existem vértices desocupados, isto é, monômeros, sendo a rede preenchida completamente por dímeros. A função de partição neste caso será dada pela Eq. (A.1) com  $\varepsilon_\gamma = \infty$  ou  $w_\gamma = 0$ . A Fig. A-2 mostra uma possível configuração para o problema de dímeros puro.

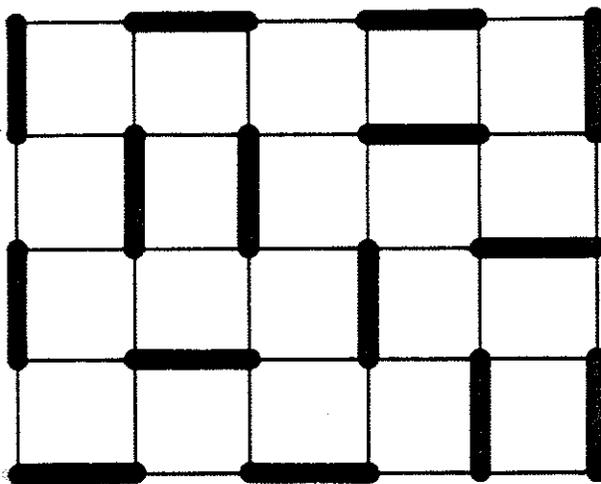


Fig. A-2: Uma possível configuração de dímeros para o problema de dímeros puro.

O método por eles empregado baseia-se nas propriedades algébricas das pfaffianas, algo similar aos determinantes, sobre as quais faremos uma breve discussão no capítulo seguinte devido ao papel central desempenhado pelo método das pfaffianas nesta tese. Mais tarde Kasteleyn (1963) mostrou como qualquer modelo de dímeros em redes planares pode ser resolvido através do emprego das pfaffianas. O método não é aplicável às redes tridimensionais, como aliás parece ser remota a possibilidade de se obter solução exata para modelos de dímeros em três dimensões.

Existe uma relação bastante estreita entre o modelo de monômeros e dímeros e o modelo de Ising. Kasteleyn (1963) mostrou como o problema de Ising na rede quadrada pode ser mapeado ao problema de dímeros numa certa rede não planar, embora solúvel. Este resultado foi aperfeiçoado por Fisher (1966) que mostrou como o problema de Ising numa rede planar  $L$  pode ser mapeado ao problema de dímeros numa outra rede planar  $L'$  construída segundo algumas regras simples. Incidentalmente, este é talvez o modo mais simples de resolver modelos de Ising bidimensionais. O problema inverso, expressar os modelos de dímeros em termos dos modelos de Ising, parece não admitir nenhuma solução geral. Entretanto todos os métodos que se aplicam à solução do modelo de Ising parecem se aplicar igualmente bem ao modelo de dímeros. Lieb (1967), por exemplo, formulou o problema de monômeros e dímeros em termos de matriz de transferência. Nesta formulação fica claro que a atividade dos monômeros desempenha um papel análogo ao campo magnético do modelo de Ising, mostrando dessa forma que o problema de monômeros e dímeros em duas dimensões apresenta o mesmo grau de dificuldade do modelo de Ising bidimensional na presença de um campo magnético. Recentemente o problema de dímeros numa rede quadrada foi também resolvido usando-se o método de Vdovichenko [Morita (1986)].

Os modelos de dímeros são caracterizados pela geometria da rede subjacente e pela escolha das atividades nas arestas dessa rede. O modelo de dímeros na rede quadrada resolvido por Temperley e Fisher (1961) e por Kasteleyn (1961) está mostrado na Fig .A-3,

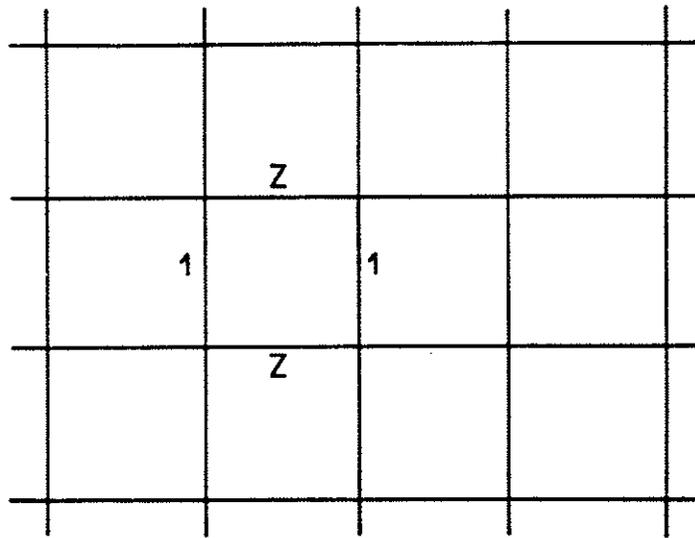


Fig. A-3: Modelo de dímeros na rede quadrada resolvido por Temperley e Fisher (1961) e por Kasteleyn (1961).

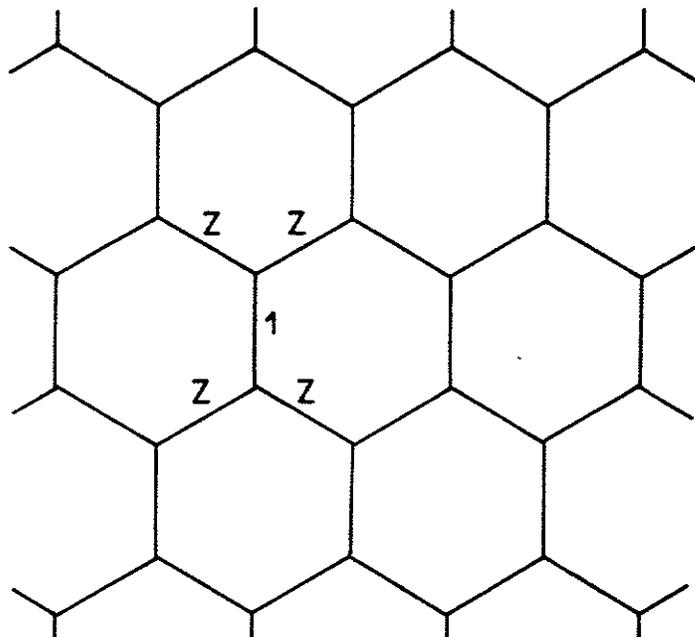


Fig. A-4: Modelo de dímeros na rede hexagonal estudado por Kasteleyn (1963).

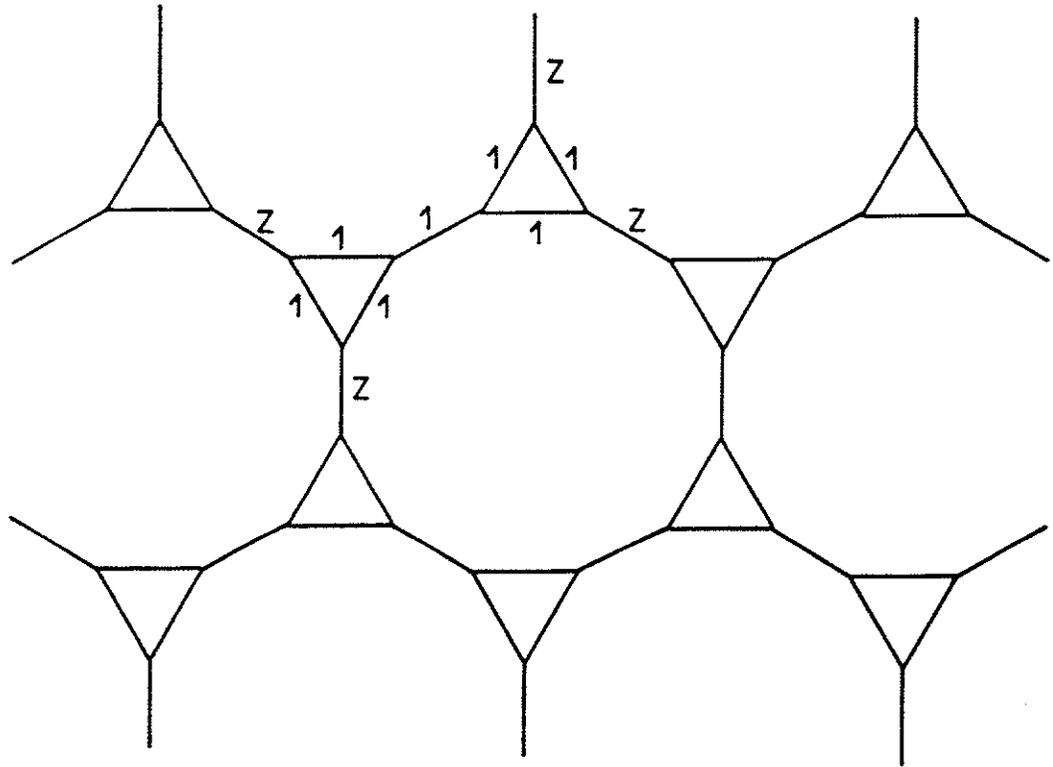


Fig. A-5: Modelo de dímeros na rede 3-12 estudado por Fisher (1966).

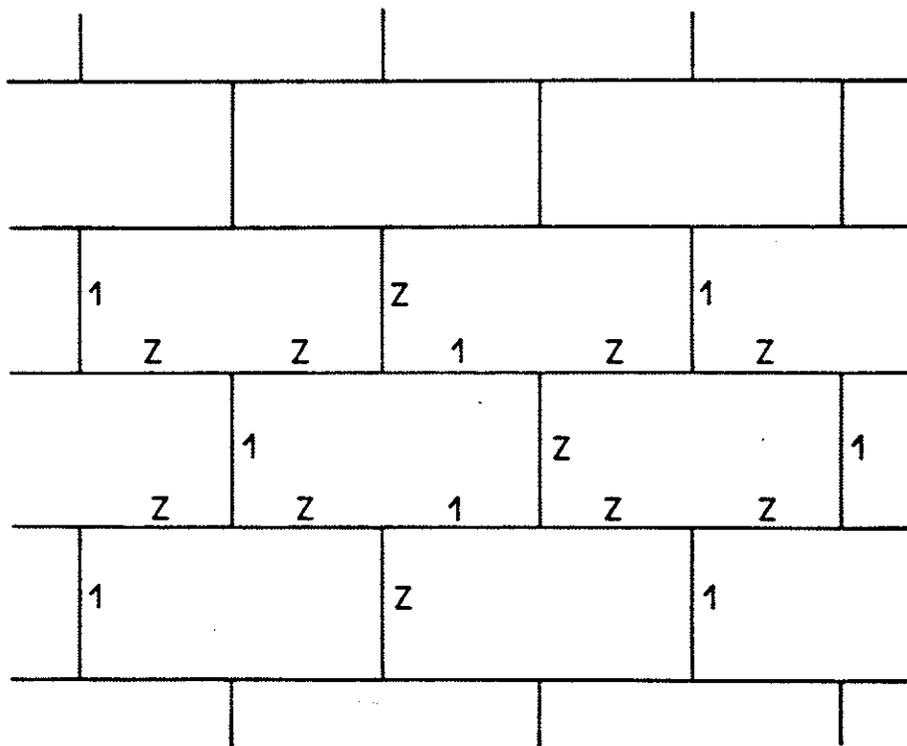


Fig. A-6: Um outro modelo de dímeros na rede hexagonal, o modelo STS considerado por Nagle e Allen (1971).

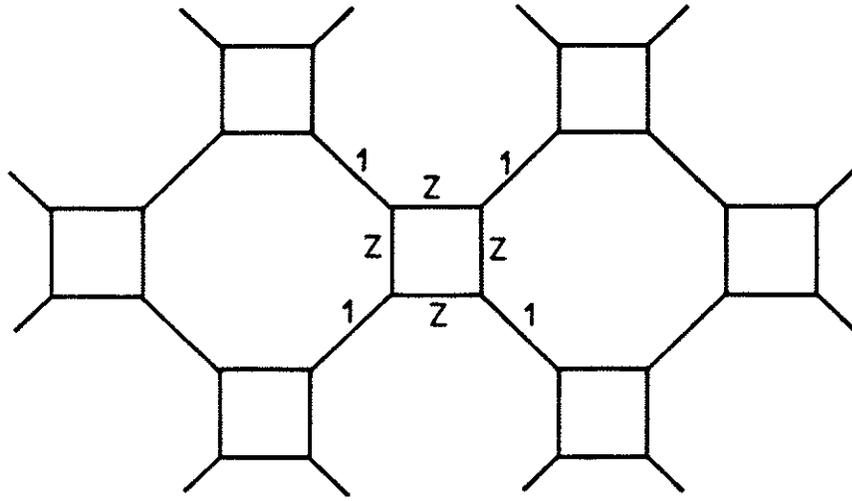


Fig. A-7: Um modelo de dímeros na rede 4-8, modelo SCD, considerado por Salinas e Nagle (1973).

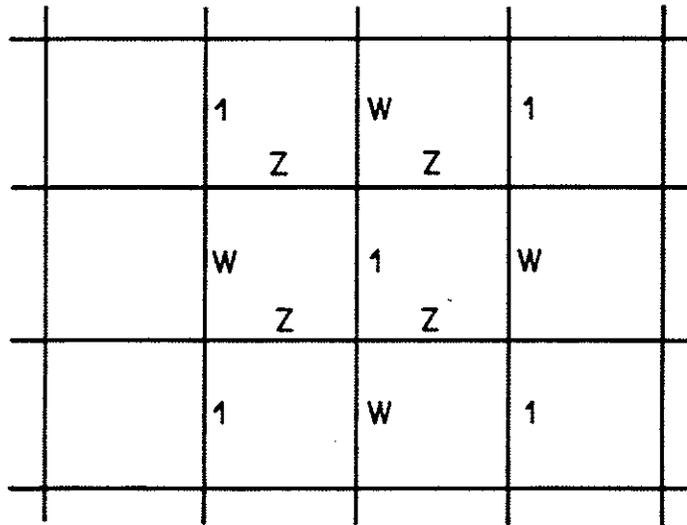


Fig. A-8: Um outro modelo de dímeros na rede quadrada, estudado por Bhattacharjee (1984).

onde estão indicadas as atividades das arestas. Os dímeros nas arestas verticais têm energia zero (atividade 1) enquanto os dímeros nas arestas horizontais têm energia  $\epsilon > 0$  (atividade  $z = e^{-\beta\epsilon}$ ). Este modelo não apresenta transição de fase. Kasteleyn (1963), no seu artigo sobre a solução do problema de dímeros em redes planares gerais, discute em poucas linhas as propriedades termodinâmicas do modelo de dímeros numa rede hexagonal mostrada na Fig. A-4, chegando a uma conclusão interessante: os dímeros permanecem "congelados" na configuração do estado fundamental, todos os dímeros ocupando as arestas verticais, até uma certa temperatura crítica quando ocorre a transição de fase. O calor específico diverge acima da temperatura crítica com expoente  $1/2$ . Os expoentes críticos do modelo são portanto  $\alpha' = 0$  e  $\alpha = 1/2$ . O modelo de dímeros na rede 3-12 usado por Fisher (1966) para resolver o modelo de Ising está mostrado na Fig. A-5. Este modelo apresenta, como seria de se esperar, uma transição de fase tipo Ising com o calor específico divergindo logaritmicamente. Com o passar dos anos outros modelos de dímeros foram estudados em conexão com diferentes problemas físicos, mas todos eles se encaixavam numa das três possibilidades já apresentadas, a saber: a) Nenhuma transição de fase, b) Transição de fase tipo Ising com  $\alpha = \alpha' = 0$  (log) e c) Transição de fase tipo Kasteleyn com  $\alpha' = 0$  (desc.) e  $\alpha = 1/2$ . O modelo STS de Nagle e Allen (1971) definido numa rede hexagonal ("brick lattice") mostrado na Fig. A-6 foi proposto para explicar a transição de fase no composto  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  ("Sodium Trihydrogen Selenite"). Este modelo exhibe transição tipo Kasteleyn, mas difere do modelo de Kasteleyn (1963) pois a fase de baixas temperaturas não é completamente "congelada". O modelo SCD considerado por Salinas e Nagle (1973) em conexão com o material ferroelétrico  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ("Stannous Chloride Dihydrate") e definido numa rede 4-8 está mostrado na Fig. A-7. Este modelo apresenta uma transição de fase tipo Ising. Para enfatizar que o comportamento crítico de um modelo de dímeros não é determinado unicamente pela geometria da rede mostramos na Fig. A-8 um modelo de dímeros na rede quadrada que exhibe uma transição de fase tipo Kasteleyn para qualquer valor das atividades

$w = e^{\beta\delta} > 0$ , sendo que quando  $w = 0$  recaímos no modelo de dímeros da rede hexagonal [Bhattacharjee (1984)].

Os resultados acima sugerem naturalmente muitas questões, tais como: O que faz com que haja diversidade nos comportamentos críticos dos modelos de dímeros em contraposição aos modelos de Ising? Qual é o mecanismo físico responsável pelas transições de fase nos modelos de dímeros? Os três tipos de comportamentos críticos mencionados antes esgotam realmente todas as possibilidades, isto é, formam as classes de universalidade dos modelos de dímeros? É possível distinguir a classe de universalidade de um modelo de dímeros conhecendo-se apenas a geometria da rede e as atividades das arestas sem antes resolver exatamente o modelo? Existem modelos de dímeros com múltiplas transições ou com pontos multicríticos? Está claro que essas questões não são todas independentes, e a resposta mesmo que parcial a uma delas poderia ajudar a responder as demais questões.

Recentemente houve um progresso considerável na compreensão do mecanismo físico responsável pelas transições de fase nos modelos de dímeros. Este progresso deveu-se, ainda que indiretamente, ao trabalho de Pokrovsky e Talapov (1979). Neste trabalho introduz-se um modelo para a descrição da transição comensurável-incomensurável em certos tipos de monocamadas absorvidas [Bak (1982)]. No modelo de Pokrovsky e Talapov existe uma série de "interfaces" (também chamadas "paredes de domínio" ou "descomensurações", ou menos aptamente "sólitons" ou "kinks") que atravessam o sistema de cima a baixo sem se cruzarem entre si. Tratando as interfaces como férmions ideais movendo-se em uma dimensão Pokrovsky e Talapov conseguiram calcular o modelo exatamente. Mais tarde Fisher e Fisher (1982) foram capazes de interpretar os resultados de Pokrovsky e Talapov de uma forma qualitativa com base na representação das interfaces como caminhantes aleatórios. A notável semelhança entre os comportamentos do modelo de Pokrovsky e Talapov e o modelo de dímeros na rede hexagonal não poderia passar despercebido a Fisher, que pouco depois mostra como o modelo de dímeros na rede hexagonal pode ser considerado um modelo com paredes de domínio em muito semelhante

ao modelo de Pokrovsky e Talapov [Fisher (1984)]. Discutiremos este ponto em maior detalhe no capítulo C. A transição comensurável–incomensurável do tipo descoberto por Pokrovsky e Talapov é chamada muitas vezes de transição de Pokrovsky–Talapov. A transição de Kasteleyn, por outro lado, já foi denominada transição de "ordem 3/2" por Nagle (1975). Sobre a nomenclatura adequada Fisher (1989) tem o seguinte a dizer: "Sadly, there is little sign that Piet Kasteleyn ever attached much special significance to his  $\alpha = 1/2$  (asym.) result. Certainly he did not understand its "origin" or play it up. You, of course, remember my own feelings as to its interest and importance. However I maintain that it is only with the work of Pokrovsky and Talapov and developments that the meaning and significance of this type of criticality became apparent. (...) why not call the criticality "KPT" or "PTK" – that would be both conceptually helpful and fair to the various authors." Assim chamaremos nesta tese a transição desse tipo de transição de Kasteleyn–Pokrovsky–Talapov, ou transição KPT.

Dessa forma ficou claro que a existência de interações de volume excluído no modelo de dímeros faz com que as excitações relevantes sejam formadas por cadeias de dímeros, muitas vezes de comprimento infinito, que são análogas às interfaces na teoria das transições comensuráveis–incomensuráveis. A diversidade dos modelos de dímeros está relacionada à diversidade dos tipos de excitações que podem existir nos diferentes modelos. Para melhor compreender essas inter–relações fizemos há pouco uma investigação de um conjunto bastante variado de modelos de dímeros anisotrópicos [Nagle *et al.* (1989)]. Infelizmente não é simples descobrir as excitações relevantes num dado modelo para prever o seu possível comportamento crítico, embora seja relativamente simples identificar as excitações após o *fait accompli* do cálculo exato. A nossa experiência com esse tipo de modelo mostra que pequenas modificações nas atividades são suficientes para alterar a natureza da transição ou mesmo eliminá-la completamente, o que explica a nossa incapacidade de determinar através de uma análise meramente qualitativa o comportamento crítico do modelo. Não obstante, fomos capazes de descobrir modelos de

dímeros que apresentam comportamentos bastante complexos, exibindo múltiplas transições e pontos multicríticos. O objetivo da nossa tese será a de discutir alguns desses modelos e mostrar dessa forma que os modelos de dímeros podem exibir comportamentos muito mais complexos do que se supunha possível até há poucos anos.

## B. O MÉTODO DAS PFAFFIANAS

Como dissemos na introdução, a solução exata do modelo de dímeros através do uso das pfaffianas foi descoberta independentemente por Temperley e Fisher (1961) e por Kasteleyn (1961). Mais tarde Kasteleyn (1963) desenvolveu o método de tal forma a torná-lo aplicável a qualquer rede planar. Seria uma ociosidade fazer uma apresentação detalhada desse método já que existe uma excelente exposição sobre o assunto por Montroll (1964), podendo também ser encontrada nos livros de Thompson (1972) e McCoy e Wu (1973). Entretanto parece ser desejável recordar alguns resultados básicos do método com vista às aplicações que faremos em modelos específicos nos capítulos seguintes.

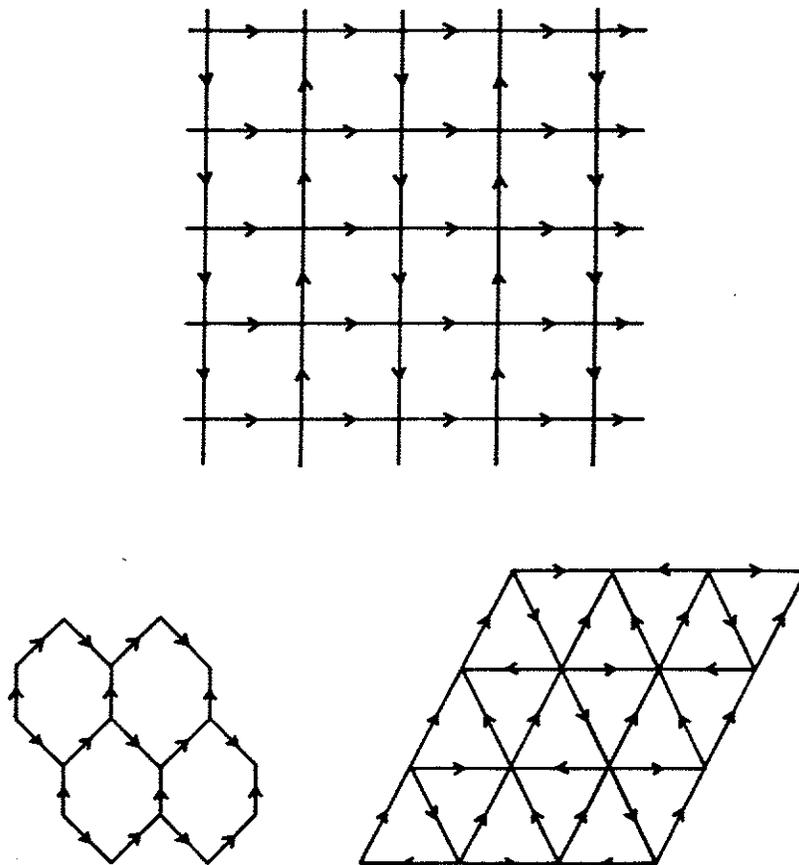


Fig. B-1: Alguns exemplos de redes orientadas segundo a prescrição de Kasteleyn.

O primeiro passo na aplicação do método consiste em orientar a rede, isto é, associar flechas a cada uma das arestas, de tal forma que o número de flechas orientadas no sentido anti-horário em cada um dos polígonos elementares da rede seja ímpar, como está mostrado na Fig. B-1. Em seguida definimos os elementos  $A_{ij}$  de uma matriz anti-simétrica  $A$  de ordem  $n$ , onde  $n$  é o número de vértices da rede, de tal forma que  $A_{ij}$  seja igual em valor absoluto à atividade da aresta conectando os vértices  $i$  e  $j$  (ou zero se não houver uma aresta conectando estes vértices) e o sinal seja positivo se a aresta é orientada de  $i$  para  $j$  e negativo caso contrário. Então, como foi demonstrado por Kasteleyn (1963), a função de partição do modelo de dímeros é igual ao valor absoluto da pfaffiana da matriz  $A$ ,

$$Z = |\text{pf}(A)| \quad . \quad (\text{B.1})$$

A pfaffiana de uma matriz anti-simétrica  $A$  é por definição

$$\text{pf}(A) = \sum_P \delta_P A_{p_1 p_2} A_{p_3 p_4} \cdots A_{p_{n-1} p_n} \quad , \quad (\text{B.2})$$

onde a soma se estende a todas as permutações  $P = (p_1, p_2, \cdots, p_n)$  de inteiros  $(1, 2, 3, \cdots, n)$  tais que

$$p_1 < p_2, \quad p_3 < p_4, \quad \cdots, \quad p_{n-1} < p_n \quad , \quad (\text{B.3})$$

$$p_1 < p_3 < \cdots < p_{n-1} \quad . \quad (\text{B.4})$$

O fator  $\delta_P$  é 1 ou  $-1$  conforme a permutação  $P$  seja par ou ímpar, respectivamente.

Por exemplo, a pfaffiana de uma matriz anti-simétrica  $A$  de ordem  $n = 4$  é

$$\text{pf}(A) = \begin{vmatrix} A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ & A_{23} & A_{24} \\ & & A_{34} \end{vmatrix} = A_{12} A_{34} - A_{13} A_{24} + A_{14} A_{23} . \quad (\text{B.5})$$

Como ilustração vamos considerar o problema de dímeros na rede da Fig. B-2.

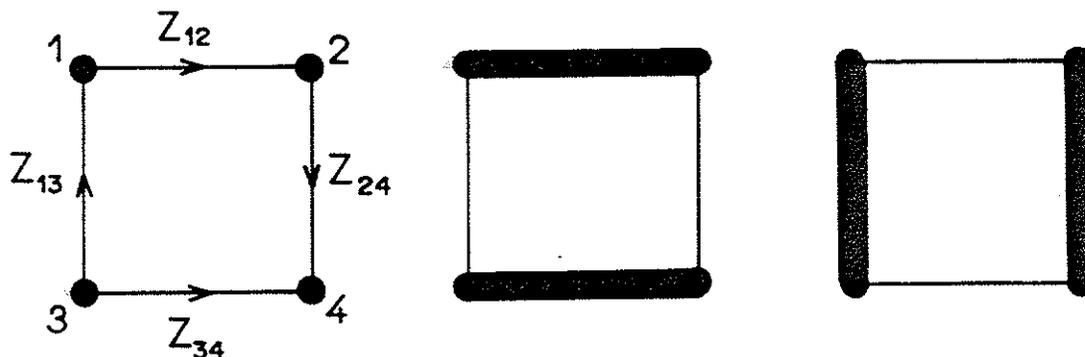


Fig. B-2: Uma rede orientada com quatro vértices e as possíveis configurações de dímeros.

Seguindo a prescrição para a construção da matriz  $A$  e usando a Eq. (B.5) obtemos

$$Z = \begin{vmatrix} z_{12} & -z_{13} & 0 \\ 0 & z_{24} & \\ & & z_{34} \end{vmatrix} = z_{12} z_{34} - (-z_{13}) z_{24} + 0 \cdot 0 \quad . \quad (\text{B.6})$$

Este exemplo simples mostra que cada um dos termos não nulos na expansão da pfaffiana corresponde a uma possível configuração de dímeros na rede, e que a prescrição de sinais conforme a orientação da rede garante que todos os termos da expansão da pfaffiana tenham o mesmo sinal.

Escrever a função de partição como uma pfaffiana é útil devido à existência da relação  $\det(A) = \text{pf}(A)^2$ , de forma que o cálculo da pfaffiana reduz-se ao cálculo do determinante, um problema bem mais familiar. Assim temos

$$Z = |\text{pf}(A)| = |\det(A)|^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (\text{B.7})$$

O cálculo do determinante da matriz  $A$  fica simplificado se a matriz é cíclica, o que se consegue impondo-se condições periódicas de contorno na rede. Diagonalizando-se a matriz  $A$  da forma usual e tomando-se o limite termodinâmico  $N \rightarrow \infty$ , onde  $N$  é o número de células unitárias da rede, obtemos

$$N^{-1} \ln Z = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \ln g(\theta, \phi) \quad , \quad (\text{B.8})$$

com

$$g(\theta, \phi) = |\det \mathbf{M}| \quad , \quad (\text{B.9})$$

onde  $\mathbf{M}$  é uma matriz anti-hermitiana de ordem igual ao número de vértices da célula unitária e com elementos  $M_{ij}$  dados como um produto de quatro fatores simples, a saber:

- a atividade da aresta  $ij$ ,
- 1 ou  $-1$  conforme a aresta seja orientada no sentido de  $i$  para  $j$  ou vice-versa,
- $u$  elevada à diferença das abscissas das células unitárias dos vértices  $j$  e  $i$ ,
- $v$  elevada à diferença das ordenadas das células unitárias dos vértices  $j$  e  $i$ .

$u$  e  $v$  são números complexos no círculo unitário com argumentos  $\theta$  e  $\phi$ , respectivamente:

$$u = e^{i\theta} \quad , \quad v = e^{i\phi} \quad . \quad (\text{B.10})$$

Além de ser periódica com período  $2\pi$  nas variáveis  $\theta$  e  $\phi$ , a função  $g(\theta, \phi)$  satisfaz em muitos modelos a relação

$$g(\theta, \phi) = g(-\theta, \phi) \quad , \quad (\text{B.11})$$

ou ainda simultaneamente as relações

$$g(\theta, \phi) = g(-\theta, \phi) = g(\theta + \pi, \phi + \pi) \quad . \quad (\text{B.12})$$

É útil verificar nestes casos que podemos restringir a integração em  $\theta$  na Eq. (B.8) ao intervalo  $[0, 2\pi/m]$  obtendo-se

$$N^{-1} \ln Z = \frac{m}{8\pi^2} \int_0^{2\pi/m} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \ln g(\theta, \phi) \quad , \quad (\text{B.13})$$

onde  $m = 2$  quando vale a relação (B.11) e  $m = 4$  quando valem as relações (B.12).

Uma quantidade termodinâmica que fornece importantes informações sobre as excitações do modelo é o número médio de dímeros em arestas de um dado tipo  $\alpha$  na célula unitária,

$$\rho_\alpha = \frac{\langle N_\alpha \rangle}{N} = z_\alpha \frac{\partial}{\partial z_\alpha} (N^{-1} \ln Z) \quad , \quad (\text{B.14})$$

que chamaremos de densidade dos dímeros  $\alpha$ . Substituindo-se a função de partição dada pela Eq. (B.13) na Eq. (B.14) obtemos

$$\rho_\alpha = \frac{m}{8\pi^2} \int_0^{2\pi/m} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{z_\alpha}{g} \frac{\partial g}{\partial z_\alpha} \quad . \quad (\text{B.15})$$

Transformando-se a integração em  $\phi$  numa integração ao longo do círculo unitário no plano complexo  $v$  utilizando-se a relação (B.10) teremos

$$\rho_\alpha = \frac{m}{4\pi} \int_0^{2\pi/m} d\theta \left[ \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dv}{v} \frac{z_\alpha}{g} \frac{\partial g}{\partial z_\alpha} \right] \quad . \quad (\text{B.16})$$

Finalmente, aplicando-se o teorema dos resíduos podemos escrever

$$\rho_\alpha = \frac{m}{4\pi} \int_0^{2\pi/m} d\theta \left[ \sum_i' R(v_i) \right] , \quad (\text{B.17})$$

onde  $v_i$  denotam os pólos da função

$$f_\alpha(v) = \frac{z_\alpha}{vg} \frac{\partial g}{\partial z_\alpha} , \quad (\text{B.18})$$

a soma deve ser feita sobre todos os pólos no interior do círculo unitário no plano  $v$  e  $R(v)$  é o resíduo da função  $f_\alpha(v)$  ,

$$R(v_i) = \text{res}_{v=v_i} f_\alpha(v) . \quad (\text{B.19})$$

Os pólos  $v_i$  são funções do ângulo  $\theta$  e se movimentam no plano complexo  $v$  conforme  $\theta$  varia de 0 a  $2\pi/m$  no intervalo de integração. A Eq. (B.17) mostra então que o movimento desses pólos determina em última análise o comportamento termodinâmico do modelo, e conseqüentemente o seu comportamento crítico. Nos capítulos seguintes descrevemos em detalhe para os diversos modelos o movimento desses pólos.

Uma vez determinadas as densidades dos dímeros  $\rho_\alpha$  , a energia interna e o calor específico podem ser calculados a partir delas. A energia interna é dada por

$$N^{-1} E = -\frac{\partial}{\partial \beta} N^{-1} \ln Z = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \rho_\alpha , \quad (\text{B.20})$$

e o calor específico

$$c = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial T} . \quad (\text{B.21})$$

Em vários dos modelos considerados nesta tese os cálculos ficam mais simples se observamos que a matriz  $M$  tem uma estrutura de blocos, consistindo de quatro blocos de mesmo tamanho, os dois blocos diagonais sendo nulos,

$$M = \begin{bmatrix} 0 & M_1 \\ -M_1^{\dagger} & 0 \end{bmatrix} . \quad (\text{B.22})$$

Chamando

$$h(\theta, \phi) = \det M_1 , \quad (\text{B.23})$$

teremos evidentemente

$$g(\theta, \phi) = h(\theta, \phi) h^*(\theta, \phi) = |h(\theta, \phi)|^2 . \quad (\text{B.24})$$

Substituindo-se a relação acima na Eq. (B.15) obtemos para a densidade dos dímeros tipo  $\alpha$  a equação

$$\rho_{\alpha} = \frac{m}{2\pi} \int_0^{2\pi/m} d\theta \operatorname{Re} \left\{ \sum_i R(v_i) \right\} , \quad (\text{B.25})$$

onde  $\operatorname{Re}\{\dots\}$  denota a parte real,  $v_i$  são os pólos da função

$$f_{\alpha}(v) = \frac{z_{\alpha}}{v h} \frac{\partial h}{\partial z_{\alpha}} , \quad (\text{B.26})$$

a soma se estende a todos os pólos no interior do círculo unitário no plano complexo  $v$  e  $R(v)$  é o resíduo da função (B.26).

As equações acima são as equações básicas com que trabalharemos. Embora possa parecer simples analisar essas expressões, na realidade a função  $g(\theta, \phi)$  pode se tornar bastante complicada para os modelos de dímeros mais complexos, tornando a análise e mesmo os cálculos numéricos bastante envolvidos.

Para encerrar este capítulo alertamos para uma peculiaridade dos modelos de dímeros, e em geral de todos os modelos que apresentam interações de volume excluído. Estes modelos são muito sensíveis às condições de contorno. Por exemplo, Temperley e Fisher (1961) calcularam o número de possíveis configurações de dímeros numa rede quadrada aberta  $8 \times 8$ , mostrada na Fig. B-3(a). Este número é igual a  $12\,988\,816 = 16(901)^2$ , e é igual ao número de modos de se cobrir um tabuleiro de xadrez

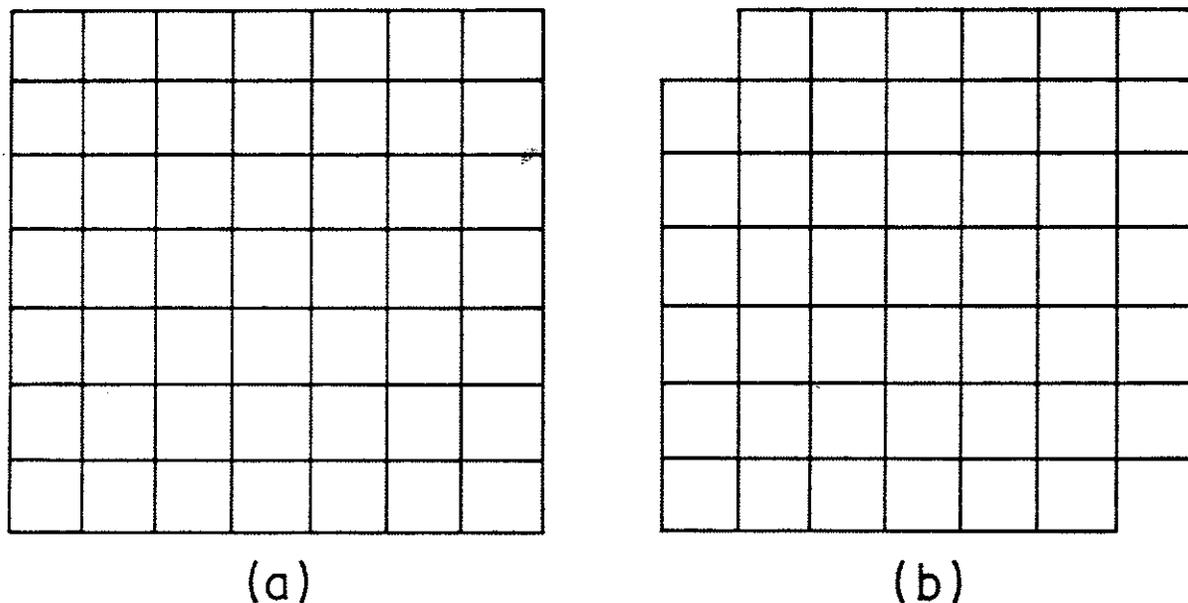


Fig. B-3: (a) rede quadrada  $8 \times 8$ . (b) rede quadrada  $8 \times 8$  com vértices dos cantos removidos.

com 32 dominós, cada dominó tendo o tamanho necessário para cobrir exatamente dois quadrados adjacentes do tabuleiro. Consideremos agora a rede quadrada mostrada na Fig. B-3(b) onde foram eliminados dois vértices de cantos opostos. Qual é o número de modos de se cobrir essa rede com 31 dímeros? Algo surpreendentemente a resposta é zero. De fato, este problema de dímeros corresponde ao bem conhecido quebra-cabeça [Gardner (1959)] em que se eliminam dois quadrados dos cantos opostos de um tabuleiro de xadrez, como mostrado na Fig. B-4. Não é possível cobri-lo com 31 dominós, e a prova é simples.

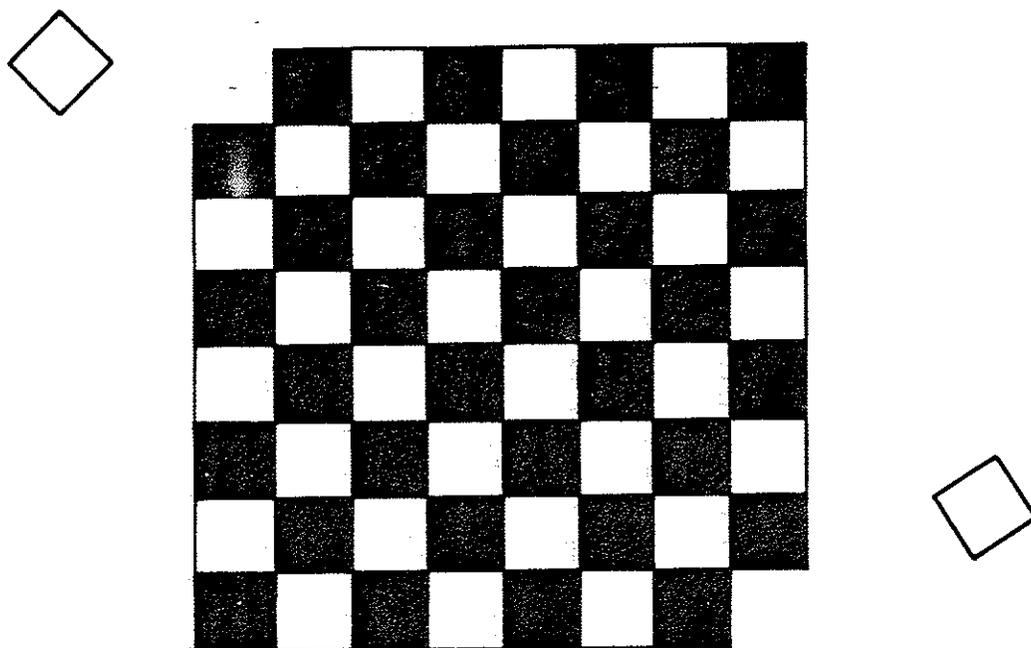


Fig. B-4: Quebra-cabeça do tabuleiro com cantos eliminados, equivalentes ao problema de dímeros na rede da Fig. B-3(b).

Os quadrados dos cantos opostos são da mesma cor. Se dois quadrados brancos foram removidos, restam 30 quadrados brancos e 32 quadrados pretos. Visto que cada dominó

cobre duas casas de cores opostas, é possível cobrir apenas 30 casas pretas, e a impossibilidade fica demonstrada. Assim uma modificação aparentemente insignificante nas condições de contorno pode alterar radicalmente as propriedades do "bulk".

Em geral é mais difícil calcular a função de partição de uma rede aberta do que com condições periódicas de contorno. Por exemplo, não existe solução conhecida para o modelo de Ising numa rede quadrada aberta, embora nesse caso não esperemos que as propriedades do "bulk" sejam afetadas. Um exemplo não trivial de modelo de dímeros numa rede aberta foi estudado por Elser (1984), e os cálculos mostram que o número de possíveis configurações de dímeros depende da forma da rede.

Nesta tese suporemos sempre que as redes obedecem condições periódicas de contorno nas duas direções espaciais, isto é, condições de contorno toroidais. Nesse caso, a função de partição deve ser expressa como uma combinação linear de quatro pfaffianas, e não mais em termos de uma única pfaffiana como na Eq. (B.1) válida para redes abertas [Kasteleyn (1961), McCoy e Wu (1973)]. Entretanto, o resultado no limite termodinâmico é dado ainda pela Eq. (B.8).

### C. MODELO K

O modelo de dímeros na rede hexagonal ou "brick lattice" mostrada na Fig. C-1 foi calculado pela primeira vez por Kasteleyn (1963), e denominado modelo K por Nagle (1975). Neste modelo distinguimos as arestas verticais das arestas horizontais. Os dímeros nas arestas verticais têm energias iguais a zero (atividades iguais a um), enquanto os dímeros nas arestas horizontais têm energias  $\varepsilon > 0$  (atividades  $z = e^{-\beta\varepsilon}$ ). A Fig. C-2 mostra a orientação da rede e a célula unitária.

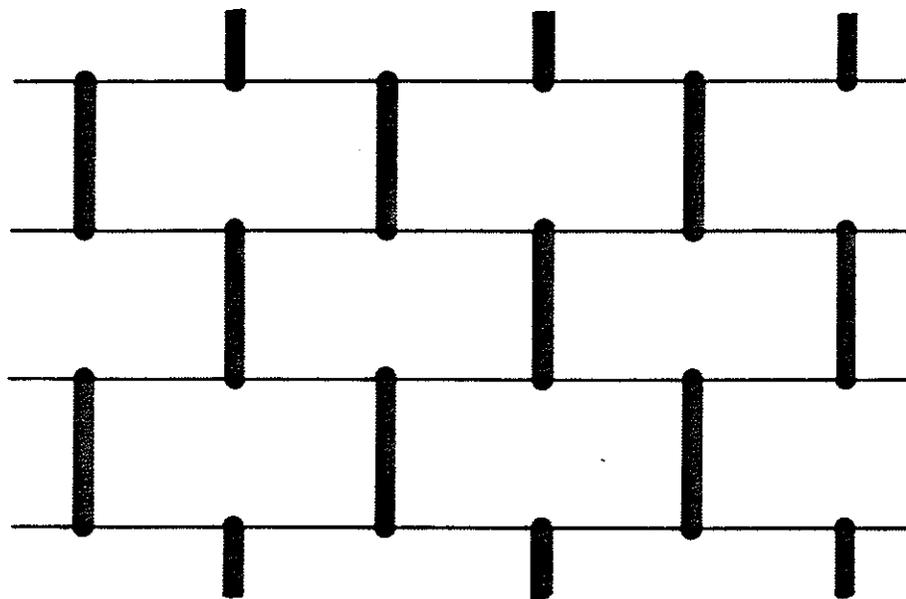


Fig. C-1: O modelo K. Os dímeros ocupam as arestas de energia zero, correspondendo ao estado fundamental. A colocação de um dímero em qualquer outra aresta custa energia  $\varepsilon > 0$ .

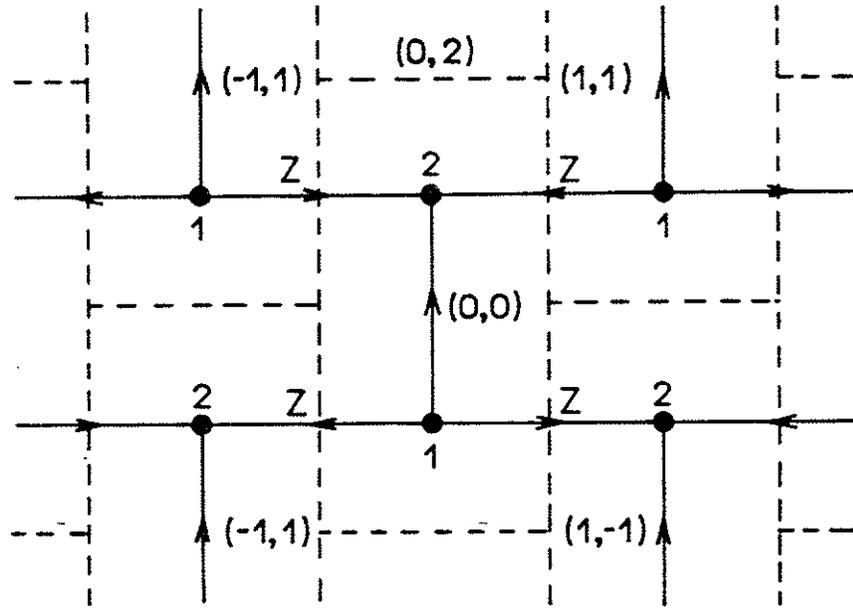


Fig. C-2: A orientação da rede e a célula unitária do modelo K.

Seguindo as prescrições dadas no capítulo anterior obtemos para a matriz  $\mathbf{M}$  o resultado

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} 0 & 1+zv^{-1}(u+u^{-1}) \\ -1-zv(u^{-1}+u) & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{C.1})$$

Portanto a matriz  $\mathbf{M}$  tem estrutura de blocos como na Eq. (B.22), os blocos sendo de ordem um neste caso. As funções  $g(\theta, \phi)$  e  $h(\theta, \phi)$  são dadas por

$$g(\theta, \phi) = |1 + 2z \cos \theta v^{-1}|^2 , \quad (C.2)$$

$$h(\theta, \phi) = 1 + 2z \cos \theta v^{-1} .$$

Observamos que a função  $g(\theta, \phi)$  satisfaz as relações (B.12), de modo que a densidade dos dímeros será dada pela Eq. (B.25) com  $m = 4$ . A densidade dos dímeros horizontais será então

$$\rho = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\theta \operatorname{Re} \left\{ \sum_i R(v_i) \right\} , \quad (C.3)$$

onde  $R(v)$  são os resíduos da função

$$f(v) = \frac{z}{vh} \frac{\partial h}{\partial z} = \frac{2z \cos \theta}{v(v + 2z \cos \theta)} , \quad (C.4)$$

e a soma se estende a todos os pólos no interior do círculo unitário no plano  $v$ .

Os pólos da função  $f(v)$  dada pela Eq. (C.4) são

$$v_0 = 0 , \quad (C.5)$$

$$v_1 = -2z \cos \theta ,$$

e os respectivos resíduos são

$$R(v_0) = 1 \quad , \quad (C.6)$$

$$R(v_1) = -1 \quad .$$

O pólo  $v_0$  localizado na origem está evidentemente sempre no interior do círculo unitário. Já a localização do pólo  $v_1$  depende da atividade  $z$  e do ângulo  $\theta$ .

Para atividades  $z$  menores que  $1/2$  o pólo  $v_1$  está localizado sempre no interior do círculo unitário independentemente do ângulo  $\theta$ , como está mostrado na Fig. C-3. Portanto na Eq. (C.3) devemos somar os dois resíduos (C.6) que se cancelam resultando em

$$\rho = 0 \quad (C.7)$$

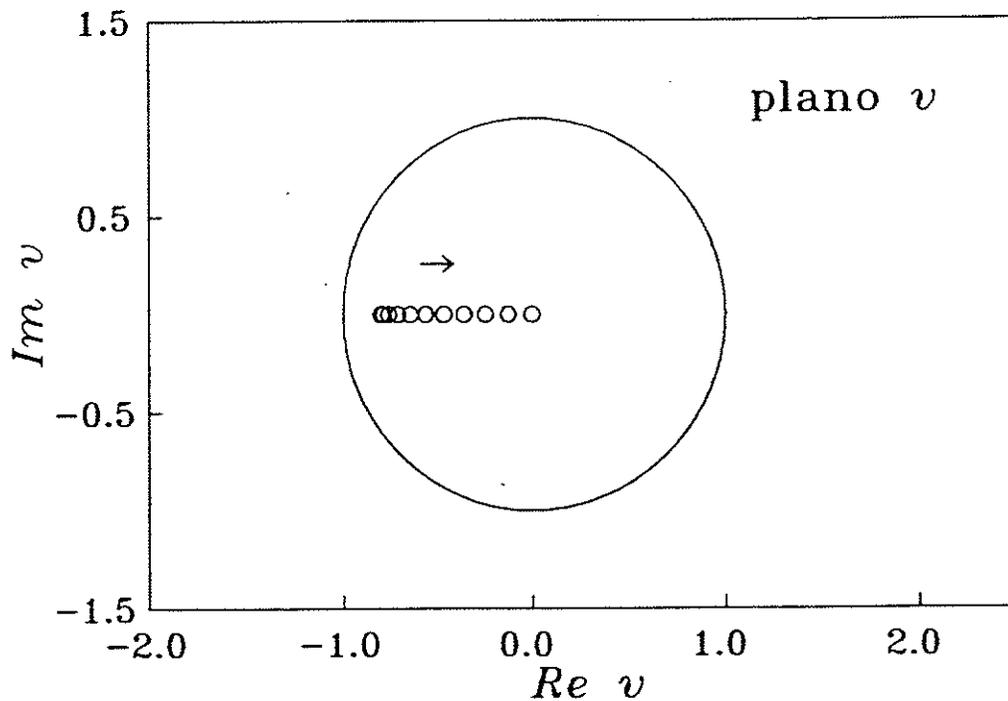


Fig. C-3: O pólo  $v_1$  para  $z = 0,4$ . A flecha indica o sentido do movimento do pólo conforme  $\theta$  varia de  $0$  a  $\pi/2$ .

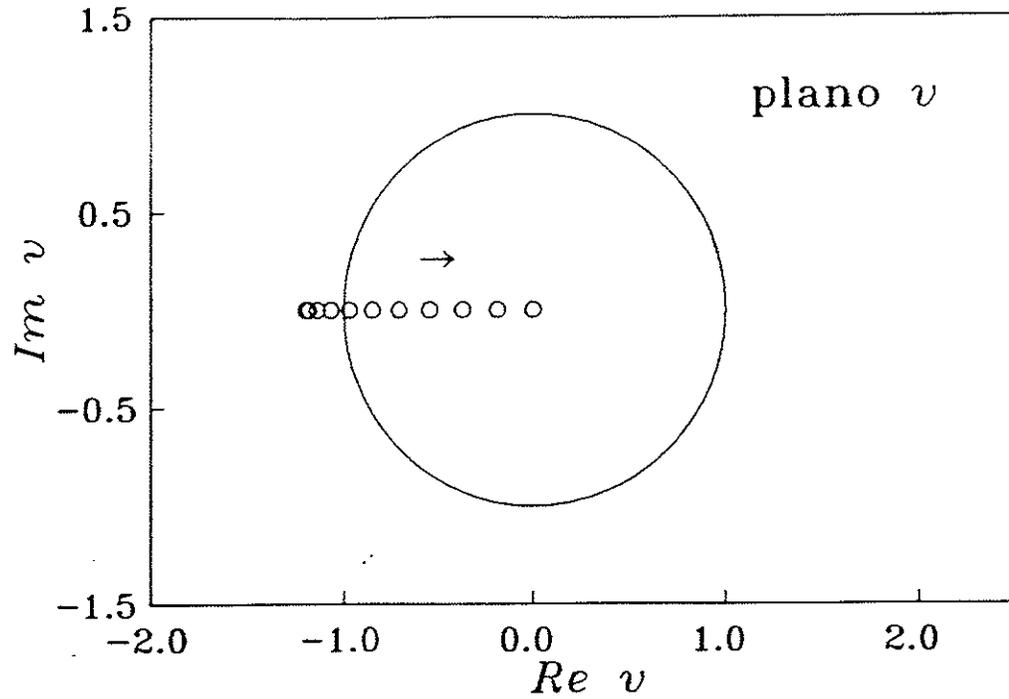


Fig. C-4: O movimento do pólo  $v_1$  para  $z = 0,6$ , que corresponde a uma temperatura maior que a temperatura crítica.

para atividades  $z < 1/2$ . Por outro lado, para atividades  $z > 1/2$  o pólo  $v_1$  está localizado no interior do círculo unitário apenas para ângulos

$$\theta > \Theta = \cos^{-1} \left[ \frac{1}{2z} \right] , \quad (\text{C.8})$$

como está mostrado na Fig. C-4. Logo a Eq. (C.3) fornece

$$\rho = \frac{2}{\pi} \Theta = \frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left[ \frac{1}{2z} \right] . \quad (\text{C.9})$$

A energia interna e o calor específico neste modelo são dados por

$$N^{-1} E = \varepsilon \rho \quad , \quad c = \varepsilon \frac{\partial \rho}{\partial T} . \quad (\text{C.10})$$

Portanto, para atividades  $z < 1/2$ , tanto a energia interna quanto o calor específico são nulos,

$$E = 0 \quad , \quad c = 0 \quad , \quad (C.11)$$

enquanto, para atividades  $z > 1/2$ , teremos

$$N^{-1} E = \epsilon \frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left[ \frac{1}{2z} \right] \quad , \quad (C.12)$$

$$c = k_B \frac{2}{\pi} \left[ \frac{\epsilon}{k_B T} \right]^2 (4z^2 - 1)^{-\frac{1}{2}} \quad .$$

Os comportamentos da densidade dos dímeros  $\rho$  e do calor específico  $c$  como funções da temperatura estão mostrados nas Figs. C-5 e C-6, respectivamente.

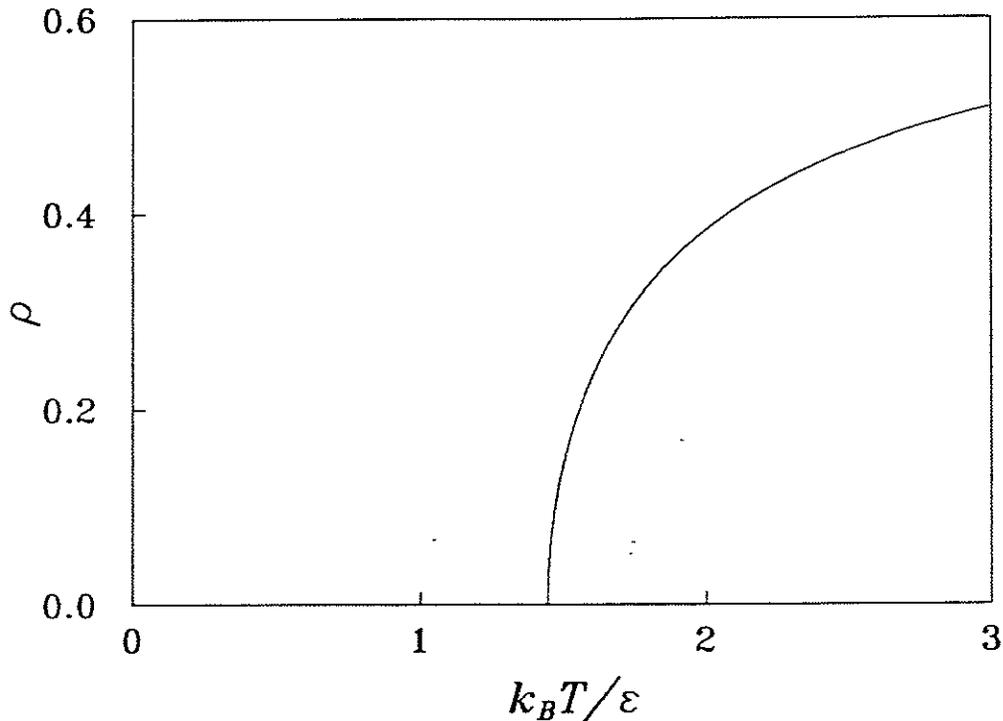


Fig. C-5: Número médio de dímeros  $z$  por célula unitária  $\rho$  como função  $k_B T / \epsilon$ .

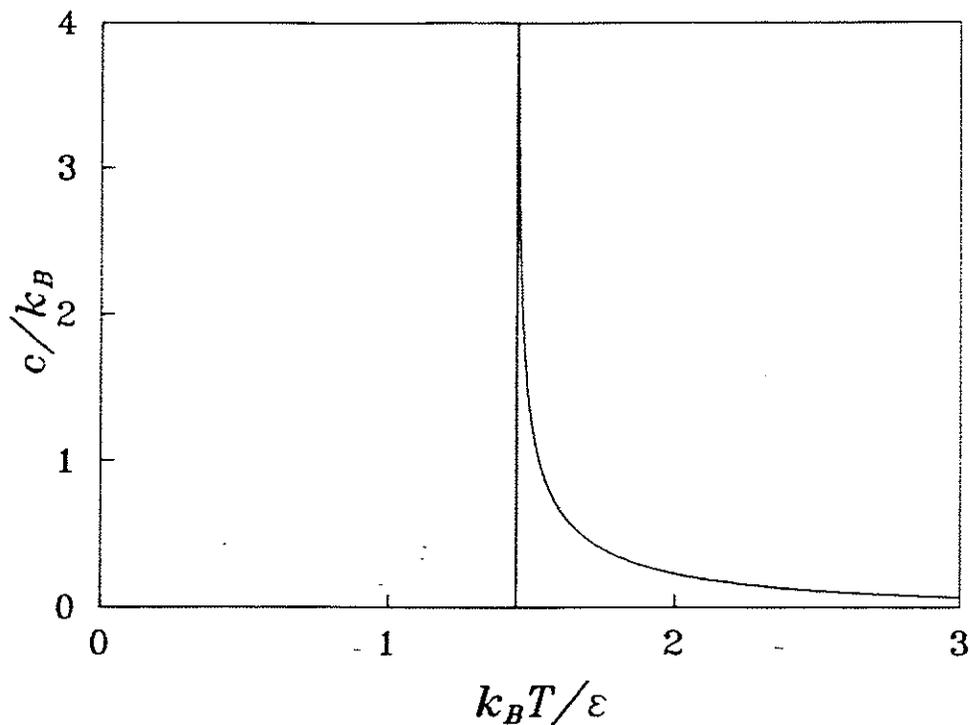


Fig. C-6: Calor específico como função de  $k_B T/\epsilon$ .

Esses resultados mostram que o modelo exibe uma transição de fase para o valor da atividade  $z = 1/2$ , correspondente à temperatura

$$T_c = \frac{\epsilon}{k_B} \frac{1}{\ln 2} = \frac{\epsilon}{k_B} (1,44269\dots) \quad (\text{C.13})$$

O comportamento assintótico da densidade dos dímeros horizontais para  $t = (T - T_c)/T_c \rightarrow 0$  é

$$\rho \approx \frac{2}{\pi} (2 \ln 2)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{C.14})$$

e a divergência do calor específico é dada por

$$c \approx k_B \frac{2^{\frac{1}{2}} (\ln 2)^{\frac{3}{2}}}{\pi} t^{-\frac{1}{2}} . \quad (\text{C.15})$$

Os cálculos exatos mostram que a densidade dos dímeros horizontais abaixo da temperatura crítica é nula, ou seja, a fase de baixas temperaturas está "congelada" numa configuração idêntica ao estado fundamental onde todos os dímeros se encontram nas arestas verticais. Não é difícil compreender esta propriedade do modelo K de forma mais intuitiva. Começemos por considerar perturbações ao estado fundamental. Tomando-se qualquer dos dímeros verticais e girando-o em torno de uma das extremidades para uma

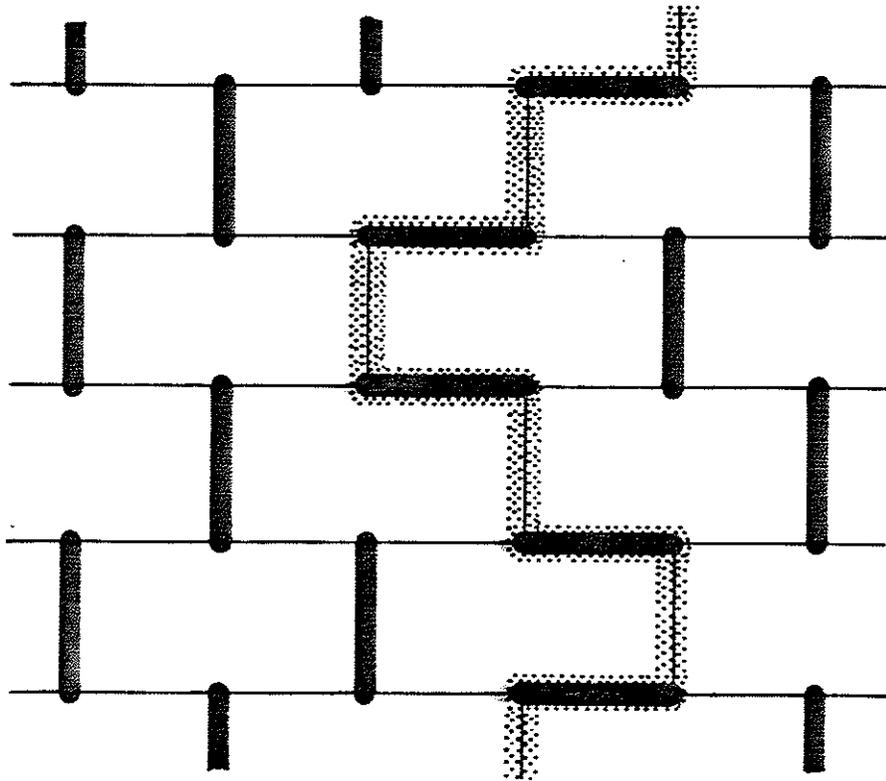


Fig. C-7: Uma cadeia de dímeros excitados indicada pela faixa pontilhada.

aresta horizontal criamos uma sobreposição proibida com um outro dímero vertical. Para evitar esta sobreposição devemos girar esse novo dímero vertical para uma aresta horizontal. A repetição desse processo gera uma cadeia de dímeros horizontais como mostrado na Fig. C-7. Esta cadeia de dímeros horizontais representa a excitação elementar do modelo. A energia a ela associada é

$$E = L \epsilon \quad , \quad (C.16)$$

onde  $L$  é o comprimento da cadeia, igual à largura da rede na direção vertical. Como ao girarmos um dímero vertical podemos fazê-lo para a esquerda ou para a direita, a degenerescência associada à cadeia é  $\Omega = 2^L$ , correspondendo à entropia

$$S = k_B \ln \Omega = k_B L \ln 2 \quad . \quad (C.17)$$

A energia livre do modelo com uma excitação elementar é portanto

$$F = E - TS = L (\epsilon - k_B T \ln 2) \quad , \quad (C.18)$$

enquanto a energia livre do modelo sem a cadeia é  $F = 0$ . O surgimento da excitação elementar fica favorecido desde que a energia livre (C.18) fique negativa, ou seja, para temperaturas  $T > \epsilon / (k_B \ln 2) = T_c$ . Portanto este argumento localiza a temperatura crítica do modelo exatamente.

Para temperaturas acima da temperatura crítica o sistema tende a gerar várias cadeias, como está mostrado na Fig. C-8, e é preciso levar em consideração a interação entre elas. Denotemos por  $l$  a distância média entre as cadeias. É útil pensar nas cadeias como representando caminhantes aleatórios [Fisher e Fisher (1982)], a direção vertical

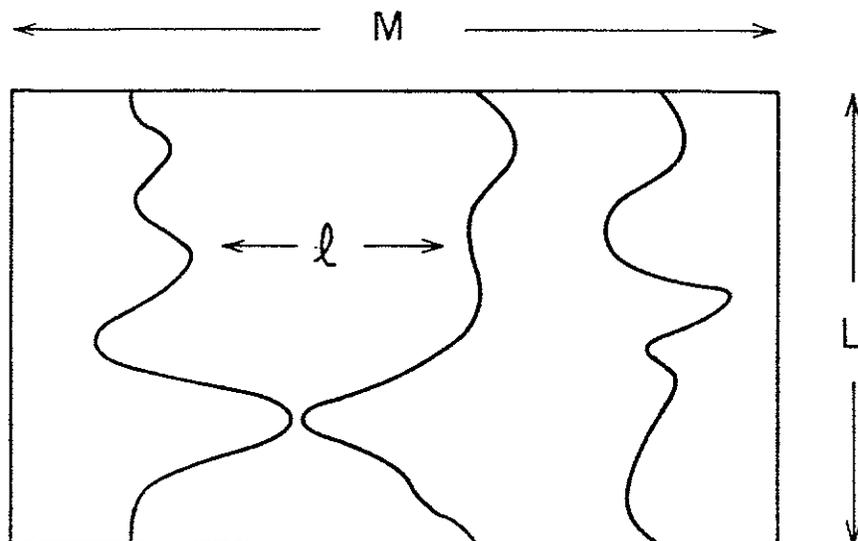


Fig. C-8: Representação esquemática de uma série de cadeias excitadas separadas por uma distância média  $l$ .

correspondendo ao eixo temporal. É um fato elementar da teoria dos caminhantes aleatórios que a dispersão do caminhante em relação ao ponto de partida é igual à raiz quadrada do número de passos. Portanto, se existirem caminhantes espaçados em média de uma distância  $l$ , esperamos que eles sofram colisões a cada intervalo de tempo da ordem de  $l^2$ . Traduzindo na linguagem das cadeias, isto significa que o número de colisões que sofre uma cadeia ao atravessar a rede de cima a baixo é da ordem de

$$N_{\text{col}} \sim L/l^2 . \quad (\text{C.19})$$

Estas colisões diminuem a entropia da cadeia, pois onde há colisão há apenas uma escolha possível para o próximo dímero horizontal. A degenerescência da cadeia é então dada por

$$\Omega = 2^{L-N_{\text{col}}} \sim 2^{L-L/l^2} . \quad (\text{C.20})$$

Denotando por  $M$  a largura da rede na direção horizontal, e visto que existem  $M/l$  cadeias, a entropia do sistema será

$$S = \left[ \frac{M}{l} \right] k_B \ln \Omega , \quad (\text{C.21})$$

e a energia interna

$$E = \left[ \frac{M}{l} \right] L \varepsilon . \quad (\text{C.22})$$

Logo a energia livre será dada por

$$F = E - TS \sim \frac{ML}{l} \left[ \varepsilon - k_B T \ln 2 \left[ 1 - \frac{1}{l^2} \right] \right] , \quad (\text{C.23})$$

ou, com  $t = (T - T_c)/T_c$ ,

$$F \sim \frac{ML}{l} \varepsilon \left[ -t + \frac{1}{l^3} \right] . \quad (\text{C.24})$$

Minimizando-se a energia livre relativamente a  $l$  obtemos para a distância média entre as cadeias

$$l \sim \sqrt{3} t^{-\bar{\beta}} \quad , \quad \bar{\beta} = \frac{1}{2} \quad . \quad (\text{C.25})$$

Como a densidade dos dímeros horizontais  $\rho$  é inversamente proporcional a  $l$ , o resultado acima está consistente com a Eq. (C.14). Da mesma forma, obtemos para a energia livre o resultado

$$F \sim -ML \varepsilon \left[ \frac{2}{3\sqrt{3}} \right] t^{3/2} \quad , \quad (\text{C.26})$$

de forma que o calor específico é

$$c = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \sim t^{-\alpha} \quad , \quad \alpha = \frac{1}{2} \quad , \quad (\text{C.27})$$

o que concorda com a Eq. (C.15).

Os argumentos acima servem para todos os modelos onde existem cadeias que atravessam o sistema de cima a baixo sem se cruzarem entre si. Os expoentes  $\alpha = 1/2$  e  $\bar{\beta} = 1/2$  caracterizam as transições de Kasteleyn–Pokrovsky–Talapov.

As interações entre as cadeias de dímeros excitados no modelo K foram analisadas em maior detalhe por Yokoi *et al.* (1986) através do cálculo das funções de correlação dímero–dímero nesse modelo. Entre outros fatos, demonstra-se o decaimento algébrico das correlações acima da temperatura crítica e a existência de comprimentos de correlação diferentes nas direções horizontal e vertical, confirmando-se a forte correlação e anisotropia causadas pela presença das cadeias infinitas.

## D. MODELO SCD

Salinas e Nagle (1974) introduziram um modelo de dímeros na rede 4-8, mostrada na Fig. D-1, em conexão com o estudo da transição de fase no composto  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Este modelo, chamado por vezes de modelo SCD, acrônimo do nome do composto em inglês – "Stannous Chloride Dihydrate" – tem dois tipos de arestas. As arestas unindo os quadrados elementares têm energia zero, e portanto atividades iguais a um, enquanto as arestas que formam os quadrados elementares têm energia  $\epsilon > 0$  e atividades  $z = e^{-\beta\epsilon}$ .

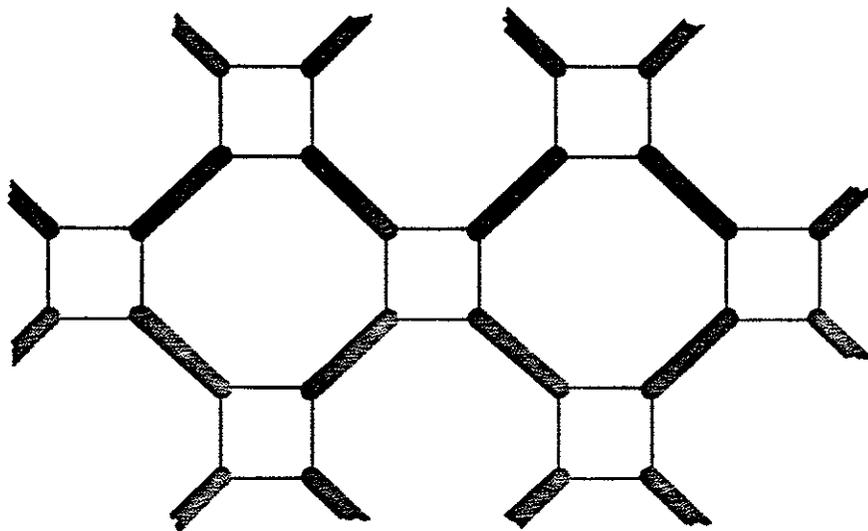


Fig. D-1: O modelo SCD. Está mostrando o estado fundamental, com todos os dímeros nas arestas de energia zero. As arestas desocupadas custam energia  $\epsilon > 0$ .

Esta escolha das energias foi determinada pelas propriedades físicas do composto em questão. A Fig. D-2 mostra a célula unitária para esta escolha das atividades juntamente com a orientação da rede.

A matriz  $M$  para este problema é de ordem quatro e não se decompõe em blocos,

$$M = \begin{bmatrix} 0 & -v & -z & z \\ v^{-1} & 0 & -z & -z \\ z & z & 0 & -u^{-1} \\ -z & z & u & 0 \end{bmatrix} . \quad (D.1)$$

O determinante da matriz  $M$  é

$$g(\theta, \phi) = \det M = 1 + 4z^4 - 2z^2 \cos \theta (v + v^{-1}) . \quad (D.2)$$

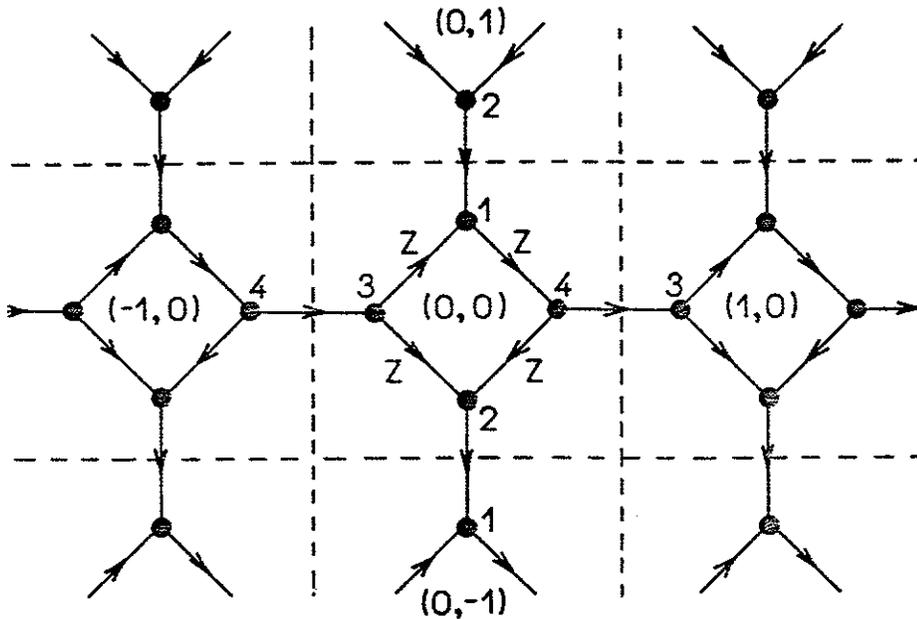


Fig. D-2: A orientação da rede e a célula unitária do modelo SCD.

Observando que a função  $g(\theta, \phi)$  satisfaz as relações (B.12), segue-se da Eq. (B.17) com  $m = 4$  a seguinte expressão para o número médio de dímeros nas arestas dos quadrados elementares por célula unitária,

$$\rho = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\theta \left[ \sum_i R(v_i) \right], \quad (D.3)$$

onde  $R(v)$  é o resíduo da função

$$f(v) = \frac{z}{vg} \frac{\partial g}{\partial z} = \frac{2(v^2 - 2Av + 1)}{v(v^2 - 2Bv + 1)}, \quad (D.4)$$

com

$$A = 2z^2 \sec \theta, \quad (D.5)$$

$$B = \left[ \frac{1 + 4z^4}{4z^2} \right] \sec \theta. \quad (D.6)$$

Os pólos da função  $f(v)$ , Eq. (D.4), são

$$v_0 = 0, \quad (D.7)$$

$$\left. \begin{array}{l} v_1 \\ v_2 \end{array} \right\} = B \pm \sqrt{B^2 - 1}.$$

É fácil verificar que  $v_1$  e  $v_2$  são reais e que satisfazem as relações  $0 \leq v_2 \leq 1 \leq v_1$ . O movimento desses pólos no plano complexo  $v$  conforme o ângulo  $\theta$  varia de 0 a  $\pi/2$  está mostrado na Fig. D-3. Esta figura é típica, não havendo diferenças qualitativas acima e abaixo da temperatura crítica.

Na Eq. (D.3) devemos somar os resíduos dos pólos  $v_0$  e  $v_2$  que são sempre interiores ao círculo unitário. Estes resíduos valem

$$R(v_0) = 2 \quad , \quad (D.8)$$

$$R(v_2) = -\frac{k'}{\sqrt{1 - k^2 \cos^2 \theta}} \quad .$$

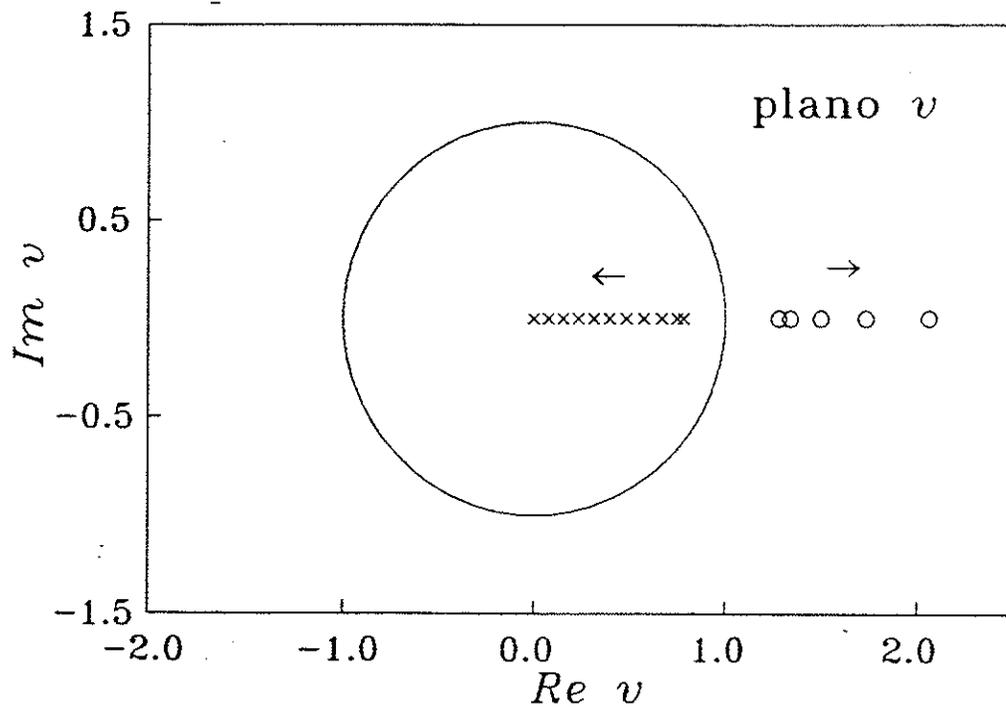


Fig. D-3: O movimento dos pólos  $v_1(o)$  e  $v_2(x)$  no plano complexo  $v$  para  $z = 0,8$ . As flechas indicam o sentido do movimento conforme o ângulo  $\theta$  varia de  $0$  a  $\pi/2$ .

onde definimos

$$k' = \frac{1 - 4z^4}{1 + 4z^4} \quad \text{e} \quad k = \sqrt{1 - k'^2} = \frac{4z^2}{1 + 4z^4} . \quad (\text{D.9})$$

Substituindo os resultados acima na Eq. (D.3) obtemos

$$\rho = 1 - \frac{2}{\pi} k' K(k) , \quad (\text{D.10})$$

onde  $K(k)$  é a integral elíptica completa da primeira espécie. A Eq. (D.10) mostra que no zero absoluto  $T = 0$  tem-se  $\rho = 0$ , demonstrando que no estado fundamental todos os dímeros ocupam as arestas unindo os quadrados elementares.

A energia interna do modelo, Eq. (B.20), fica neste caso

$$N^{-1} E = \varepsilon \rho = \varepsilon \left[ 1 - \frac{2}{\pi} k' K(k) \right] . \quad (\text{D.11})$$

Após alguns cálculos obtemos para o calor específico o resultado

$$c = k_B \frac{4}{\pi} \left[ \frac{\varepsilon}{k_B T} \right]^2 [K(k) - E(k)] , \quad (\text{D.12})$$

onde  $E(k)$  é a integral elíptica completa da segunda espécie. Os comportamentos de  $\rho$  e de  $c$  estão representados nos gráficos das Figs. D-4 e D-5.

As funções termodinâmicas tornam-se singulares para o módulo das integrais elípticas  $k \rightarrow 1$ , quando a integral elíptica  $K(k)$  diverge logaritmicamente. As atividades e temperaturas críticas do modelo correspondem a  $k = 1$  na Eq. (D.9),

$$z_c = \frac{1}{\sqrt{2}} , \quad T_c = \frac{\varepsilon}{k_B} \frac{2}{\ln 2} = \frac{\varepsilon}{k_B} (2,885 \dots) . \quad (\text{D.13})$$

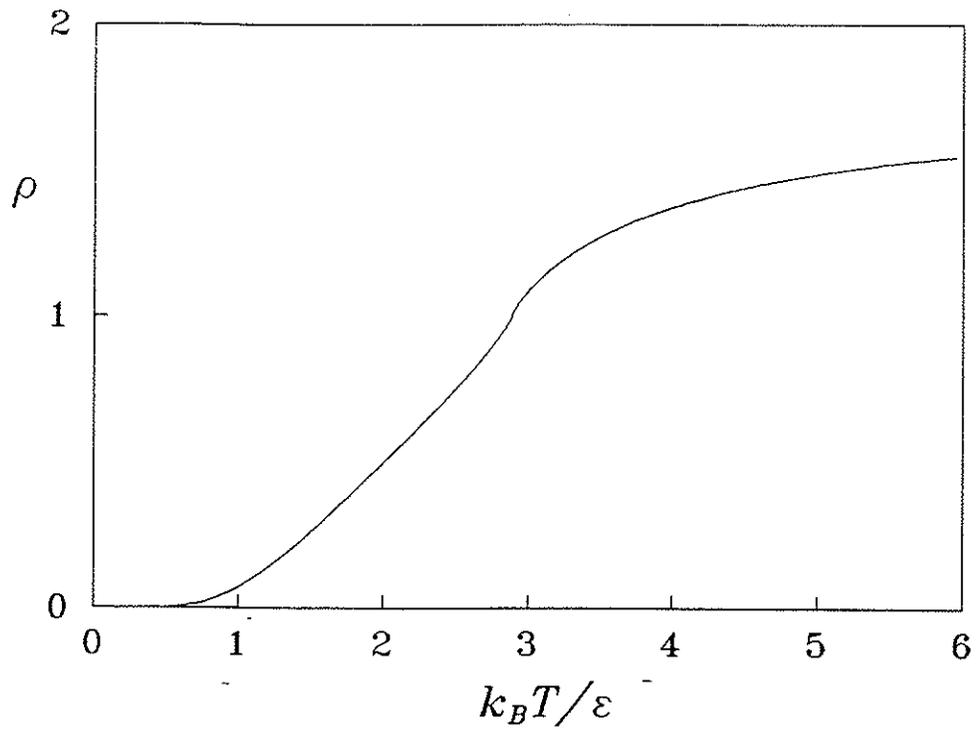


Fig. D-4: O número médio de dímeros  $z$  por célula unitária no modelo SCD como função de  $k_B T / \epsilon$ .

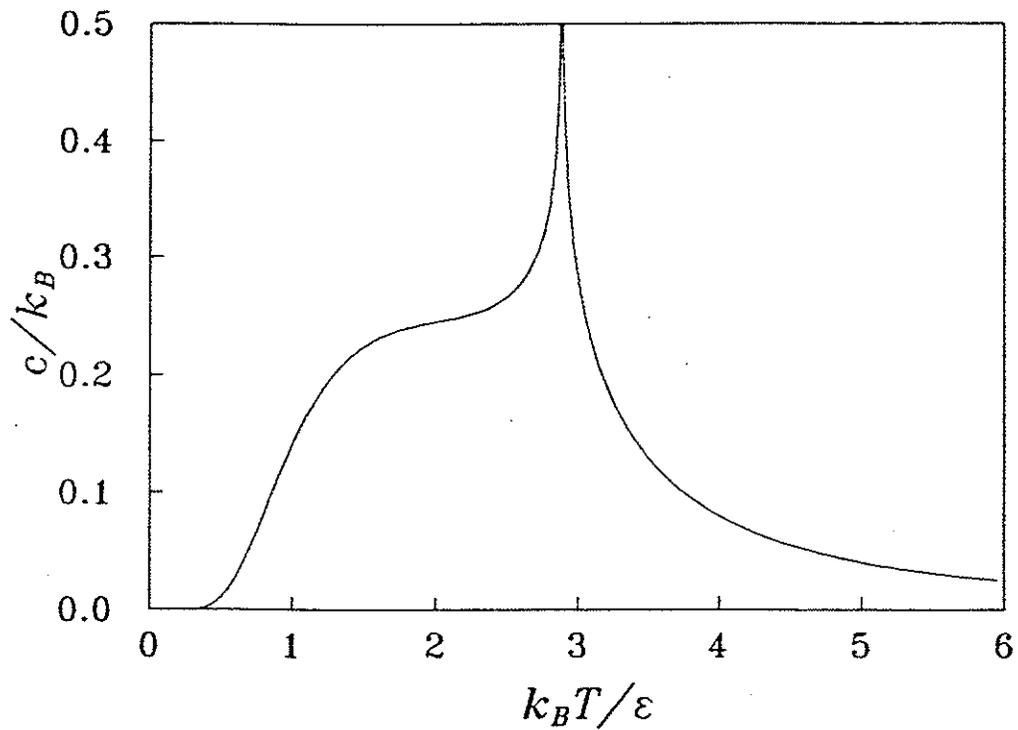


Fig. D-5: Calor específico do modelo SCD como função de  $k_B T / \epsilon$ .

Utilizando a expansão assintótica para  $K(k)$  dada pela Eq. 8.113.3 de Gradshteyn e Ryzhik (1980), obtemos para o termo divergente do calor específico o resultado

$$c \approx -k_B \frac{(\ln 2)^2}{\pi} \ln \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| , \quad (\text{D.14})$$

o que demonstra que para esse modelo a transição é do tipo Ising.

Do ponto de vista matemático a diferença entre os comportamentos críticos dos modelos K e SCD pode ser caracterizada pela diferença no movimento dos pólos desses modelos no plano complexo  $v$ . No modelo K a transição de fase ocorre quando um único pólo toca o círculo unitário pela primeira vez, enquanto no modelo SCD a transição ocorre quando dois pólos, um interior e outro exterior ao círculo unitário, tocam-no simultaneamente.

Do ponto de vista físico, podemos tentar compreender a diferença no comportamento termodinâmico entre os modelos K e SCD examinando as diferenças entre as cadeias de dímeros excitados nesses modelos. No modelo SCD as cadeias de dímeros excitados são formadas pelos dímeros nas arestas dos quadrados elementares. Contrariamente ao modelo K, as cadeias não precisam ser infinitas. Uma excitação elementar envolvendo apenas quatro dímeros excitados com energia  $4\varepsilon$  está mostrada no canto superior direito da Fig. D-6. Isso explica porque no modelo SCD a fase de baixas temperaturas não é "congelada" como no modelo K. Uma cadeia excitada infinita atravessando a rede de cima a baixo está mostrada no lado esquerdo da Fig. D-6. Mas as cadeias não precisam necessariamente atravessar toda a rede, podendo-se aniquilar mutuamente, ou equivalentemente reverter de sentido, como ilustramos na cadeia do lado direito inferior da Fig. D-6. Foi mostrado através de um cálculo explícito por Bohr (1982) que se no modelo de Pokrovsky-Talapov permitimos a aniquilação mútua das interfaces a transição deixa de ser do tipo KPT tornando-se do tipo Ising. Assim podemos

compreender a transição tipo Ising no modelo SCD como sendo devido à existência de cadeias de dímeros excitados que podem se aniquilar mutuamente.

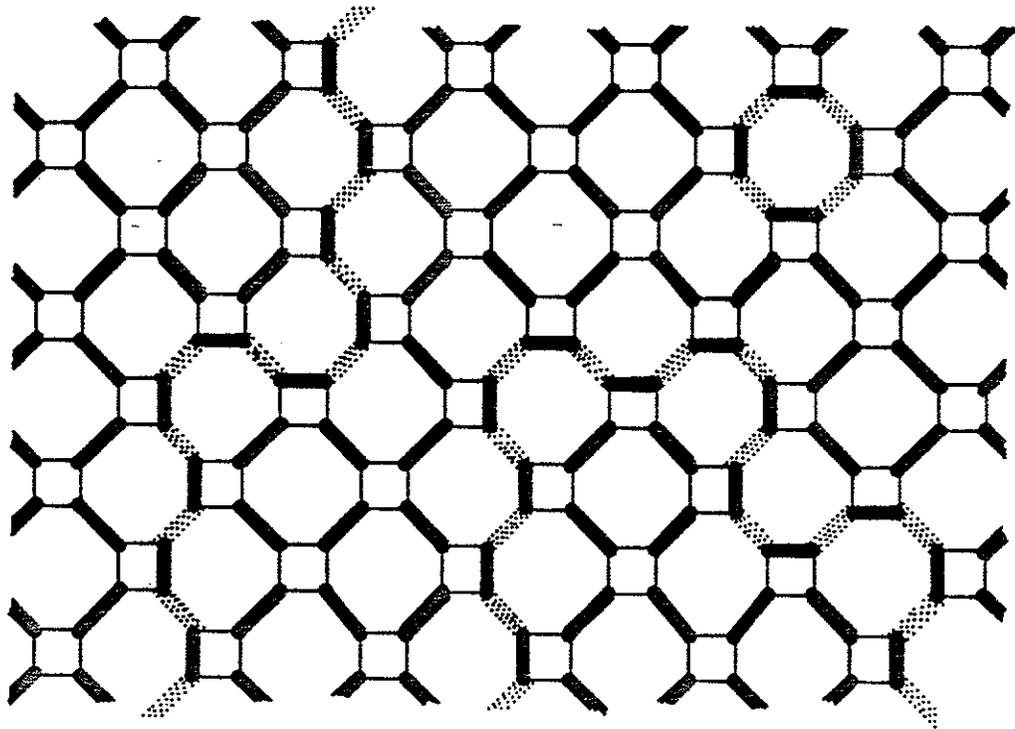


Fig. D-6: Exemplos de cadeias formadas por dímeros excitados no modelo SCD. As arestas de energia zero desocupadas foram indicadas por faixas pontilhadas.

## E. MODELO 4-8/2/1

Recentemente estudamos [Nagle e Yokoi (1987)] um modelo de dímeros na rede 4-8 que pode ser considerado uma generalização do modelo SCD visto no capítulo anterior. Neste modelo distinguimos três tipos de arestas. As arestas unindo os quadrados elementares têm, como no modelo SCD, energias iguais a zero e atividades iguais a um. Duas das arestas dos quadrados elementares têm energia  $\varepsilon > 0$  e atividade  $z = e^{-\beta\varepsilon}$ , enquanto as outras duas têm energia  $\delta > 0$  e atividade  $w = e^{-\beta\delta}$ . Entretanto os quadrados elementares não são todos equivalentes, mas formam duas subredes que denotamos por A e B na Fig. E-1. A denominação 4-8/2/1 dada ao modelo seguiu a notação 4-8/p/i, onde p é o número de tipos de quadrados elementares distintos e i é um índice arbitrário que distingue modelos diferentes com o mesmo valor de p. É claro

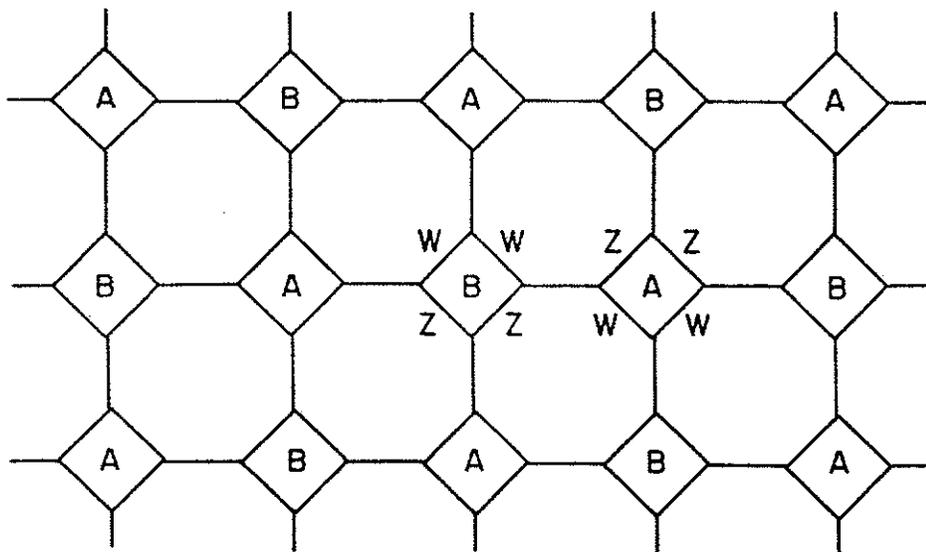


Fig. E-1: O modelo 4-8/2/1. Os quadrados elementares A e B diferem por uma rotação de 180°. As arestas unindo os quadrados têm energia zero.

que para  $\varepsilon = \delta$  recaímos no modelo SCD visto no capítulo anterior. A introdução de dois tipos de arestas com energias diferentes tem por objetivo possibilitar ao sistema a formação de mais de um tipo de cadeia de dímeros excitados, o que induz um comportamento mais complexo.

A partir da célula unitária mostrada na Fig. E-2 podemos construir a matriz  $M$  seguindo a prescrição vista no capítulo B. A matriz  $M$  é neste caso bloco diagonal, como

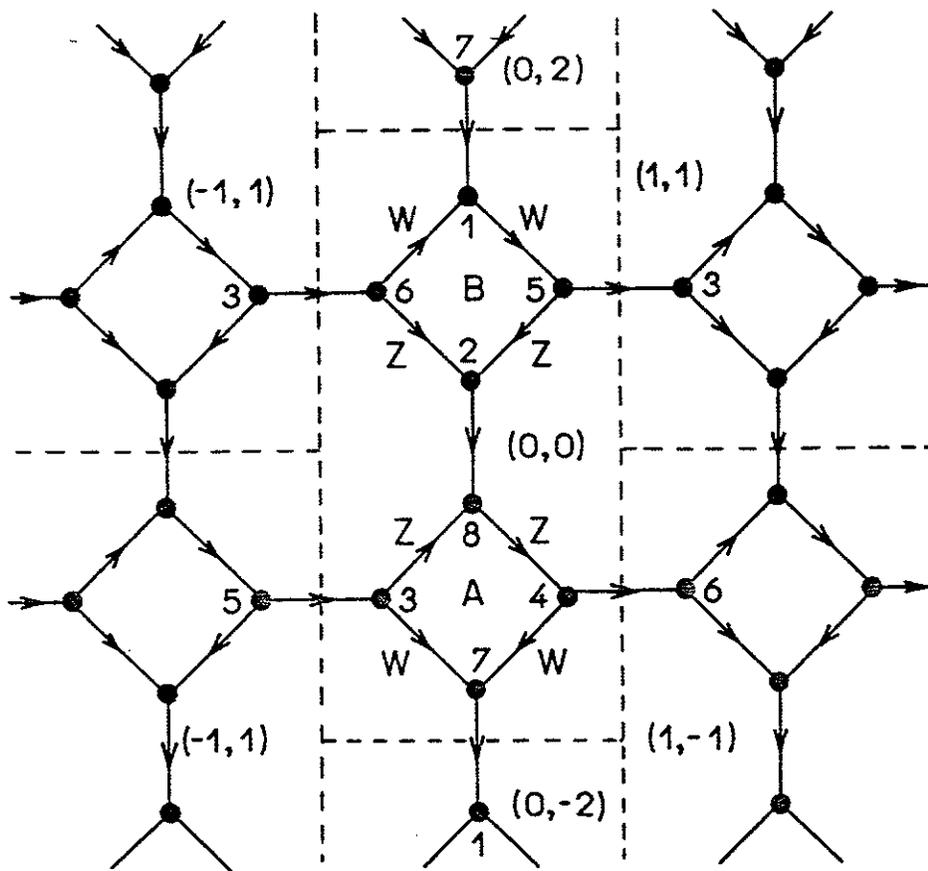


Fig. E-2: A célula unitária do modelo 4-8/2/1.

na Eq. (B.22), com a matriz  $M_1$  dada por

$$M_1 = \begin{bmatrix} w & -w & -v^2 & 0 \\ -z & -z & 0 & 1 \\ -u^{-1}v^{-1} & 0 & w & z \\ 0 & uv^{-1} & w & -z \end{bmatrix} . \quad (E.1)$$

O determinante da matriz  $M_1$  é

$$h(\theta, \phi) = \det M_1 = 1 + 4z^2 w^2 - 2(z^2 v + w^2 v^{-1}) \cos \theta . \quad (E.2)$$

Como a função  $g(\theta, \phi) = |h(\theta, \phi)|^2$  satisfaz as relações (B.12), a densidade dos dímeros  $z$  será dada pela Eq. (B.25) com  $m = 4$ , ou seja

$$\rho_z = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\theta \operatorname{Re} \left\{ \sum_i' R(v_i) \right\} , \quad (E.3)$$

onde  $R(v)$  é o resíduo da função

$$f(v) = \frac{z}{v h} \frac{\partial h}{\partial z} = \frac{2(v - A)}{v^2 - 2Bv + C^2} , \quad (E.4)$$

com

$$A = 2w^2 \sec \theta ,$$

$$B = \left[ \frac{1 + 4z^2 w^2}{4z^2} \right] \sec \theta , \quad (E.5)$$

$$C = \frac{w}{z} .$$

Os pólos da função  $f(v)$ , Eq. (E.4), são

$$\left. \begin{array}{l} v_1 \\ v_2 \end{array} \right\} = B \pm \sqrt{B^2 - C^2} , \quad (\text{E.6})$$

e os resíduos correspondentes

$$\left. \begin{array}{l} R(v_1) \\ R(v_2) \end{array} \right\} = 1 \pm \frac{B - A}{\sqrt{B^2 - C^2}} . \quad (\text{E.7})$$

Verificamos sem dificuldades que os pólos (E.6) são reais e que satisfazem as desigualdades  $v_1 \geq v_2 \geq 0$ . Se admitirmos que a transição de fase ocorre quando os pólos tocam o círculo unitário, isso só pode ocorrer nesse caso para  $v = 1$  ( $\theta = 0$ ). As atividades devem satisfazer então a equação

$$1 - 2B + C^2 = \frac{(2z^2 - 1)(1 - 2w^2)}{2z^2} = 0 . \quad (\text{E.8})$$

Portanto, ao menos um dos pólos toca o círculo unitário para  $\theta = 0$  para o valor das atividades

$$z = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{ou} \quad w = \frac{1}{\sqrt{2}} , \quad (\text{E.9})$$

o que significa que para  $\varepsilon \neq \delta$  o modelo exhibe em geral duas transições de fase com temperaturas críticas dadas por

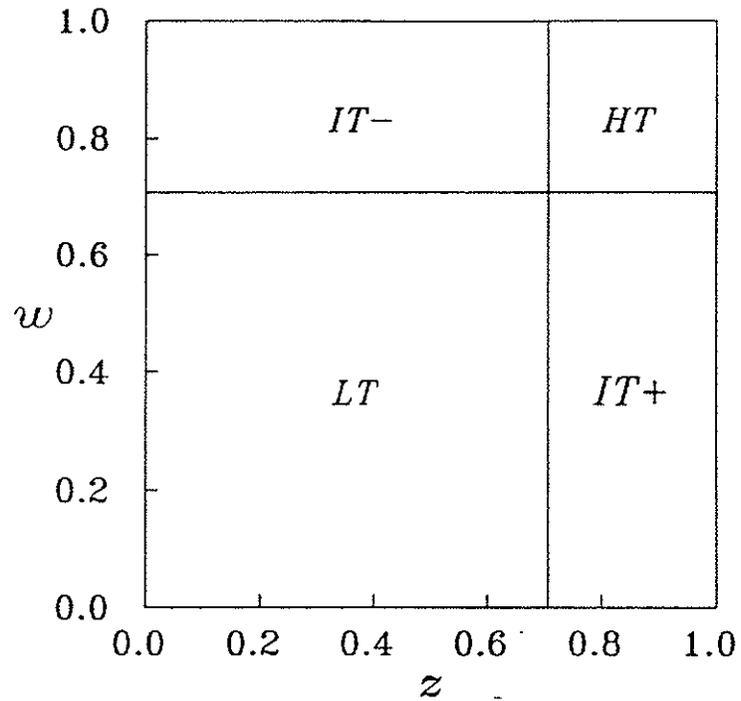


Fig. E-3: Plano  $z$ - $w$  das atividades, mostrando as quatro regiões da Eq. (E.11).

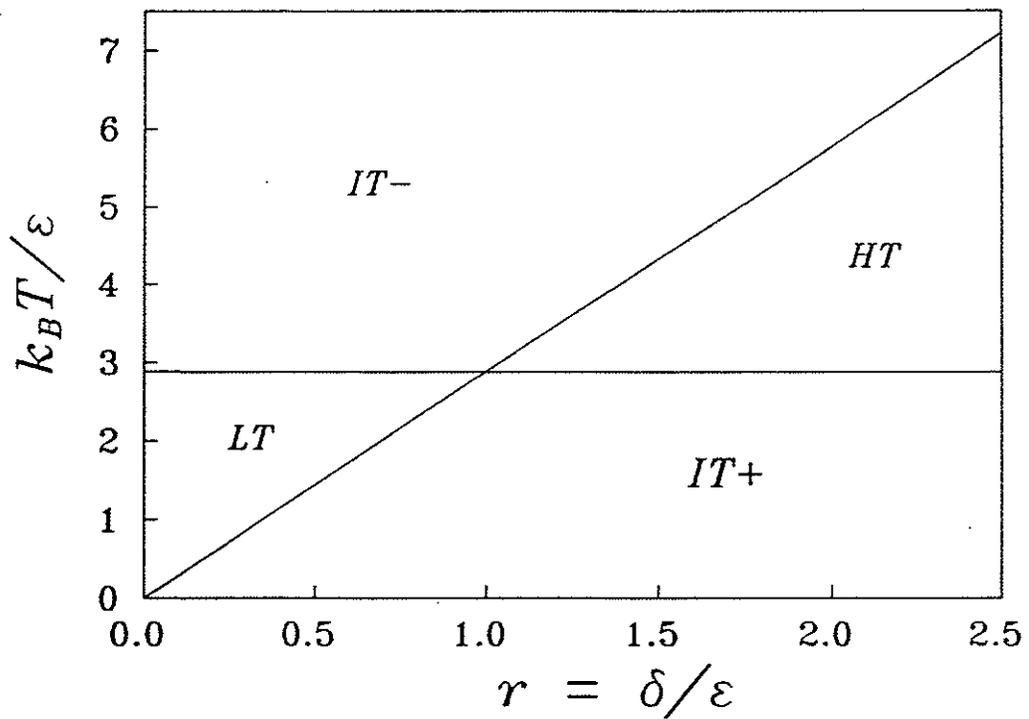


Fig. E-4: Diagrama de fases no plano  $T$ - $r$ , onde  $r = \delta / \varepsilon$ .

$$T_c^1 = \frac{\varepsilon}{k_B} \frac{2}{\ln 2} \quad \text{e} \quad T_c^2 = \frac{\delta}{k_B} \frac{2}{\ln 2} . \quad (\text{E.10})$$

Na Fig. E-3 representamos o plano  $z$ - $w$  das atividades dividido pelas linhas críticas (E.9) em quatro regiões que denotamos

$$\begin{aligned} \text{HT} : z &> \frac{1}{\sqrt{2}} & \text{e} & \quad w > \frac{1}{\sqrt{2}} , \\ \text{LT} : z &< \frac{1}{\sqrt{2}} & \text{e} & \quad w < \frac{1}{\sqrt{2}} , \\ \text{IT+} : z &> \frac{1}{\sqrt{2}} & \text{e} & \quad w < \frac{1}{\sqrt{2}} , \\ \text{IT-} : z &< \frac{1}{\sqrt{2}} & \text{e} & \quad w > \frac{1}{\sqrt{2}} . \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

HT, LT e IT são, respectivamente, os acrônimos de "High Temperature", "Low Temperature" e "Intermediate Temperature". O diagrama de fases no plano  $T$ - $r$ , temperatura *versus* o parâmetro  $r = \delta/\varepsilon$ , está mostrado na Fig. E-4.

Os movimentos dos pólos (E.6) em cada uma das regiões (E.11) conforme o ângulo  $\theta$  varia de 0 a  $\pi/2$  estão mostrados nas Figs. E-5 a E-8.

Tanto na região HT quanto na região LT, o pólo  $v_1$  é sempre exterior ao círculo unitário, enquanto o pólo  $v_2$  é sempre interior a ele. Substituindo-se o resíduo em  $v_2$  dado pela Eq. (E.7) na Eq. (E.3) obtemos

$$\rho_z = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{B - A}{\sqrt{B^2 - C^2}} . \quad (\text{E.12})$$

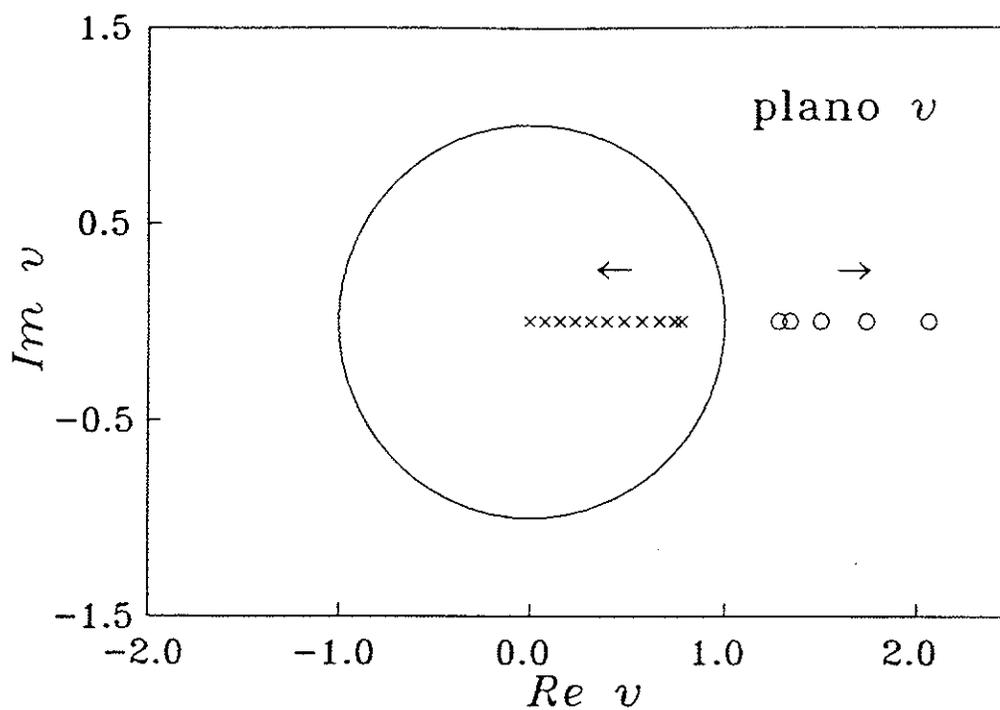


Fig. E-5: Movimento dos pólos  $v_1(\circ)$  e  $v_2(\times)$  na região HT ( $z = w = 0,8$ ) conforme o ângulo  $\theta$  varia de 0 a  $\pi/2$ .

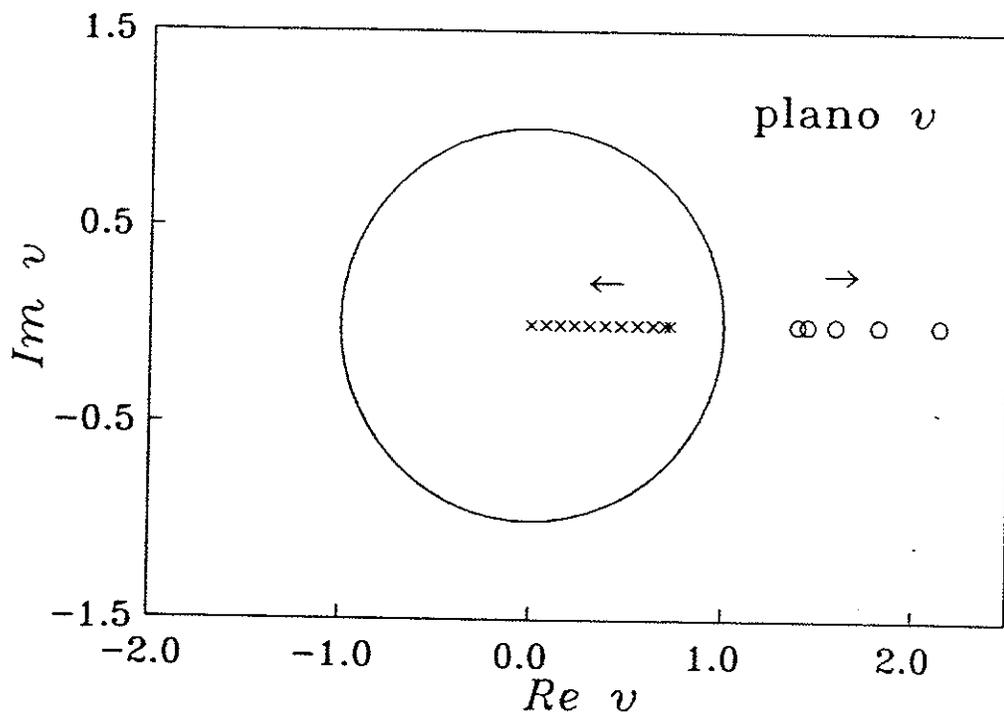


Fig. E-6: Movimento dos pólos  $v_1(\circ)$  e  $v_2(\times)$  na região LT ( $z = w = 0,6$ ) conforme o ângulo  $\theta$  varia de 0 a  $\pi/2$ .

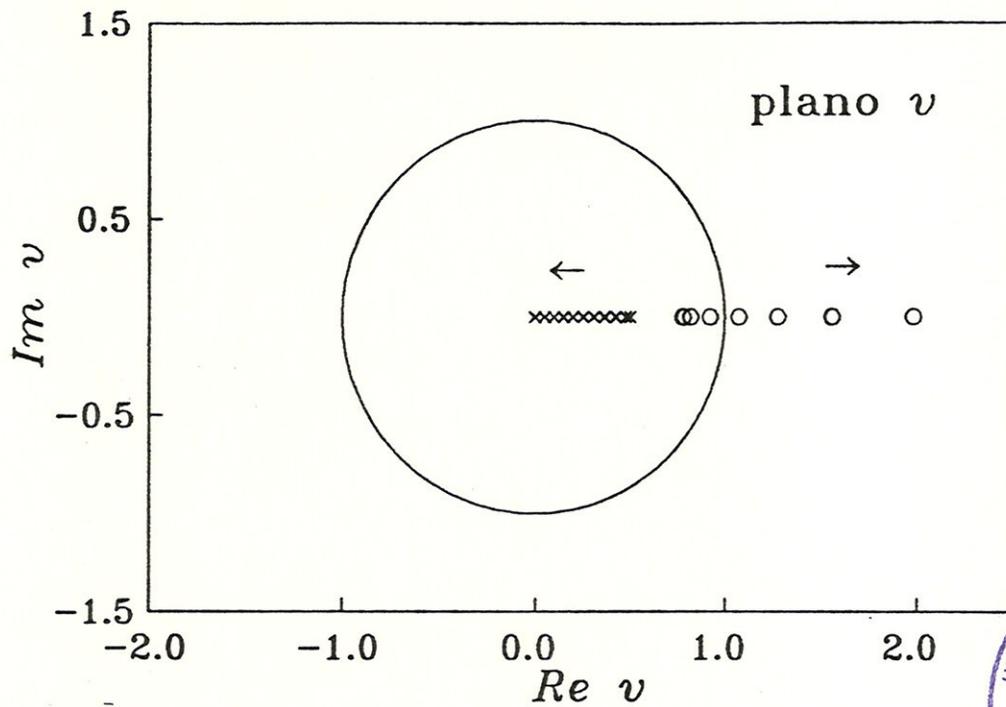


Fig. E-7: Movimento dos pólos  $v_1(o)$  e  $v_2(x)$  na região  $IT+$  ( $z = 0,8$  e  $w = 0,5$ ).

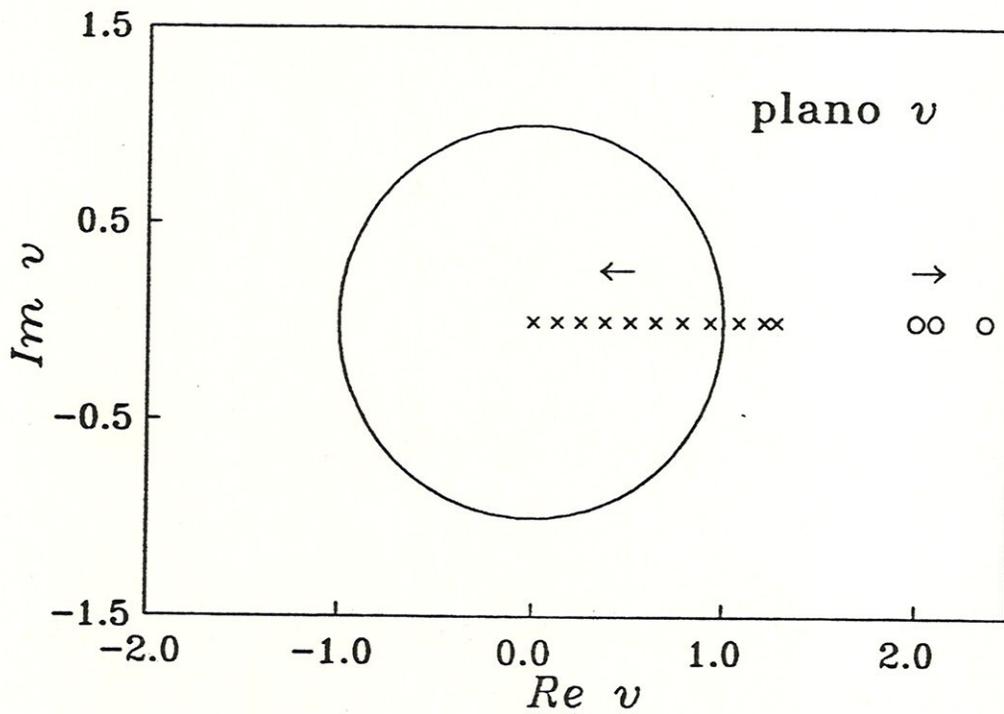


Fig. E-8: Movimento dos pólos  $v_1(o)$  e  $v_2(x)$  na região  $IT-$  ( $z = 0,5$  e  $w = 0,8$ ).

Introduzindo-se os parâmetros

$$k = \frac{4zw}{1 + 4z^2 w^2} , \quad k' = \frac{1 - 4z^2 w^2}{1 + 4z^2 w^2} , \quad (\text{E.13})$$

que satisfazem as relações

$$0 \leq k , \quad |k'| \leq 1 , \quad k^2 + k'^2 = 1 , \quad (\text{E.14})$$

obtemos

$$\rho_z = 1 - \frac{2}{\pi} k' K(k) , \quad (\text{E.15})$$

onde  $K(k)$  é a integral elíptica completa da primeira espécie.

Na região  $\text{IT}^+$  o pólo  $v_2$  é sempre interior ao círculo unitário, enquanto o pólo  $v_1$  é interior a ele apenas para ângulos  $\theta < \Theta$ , onde

$$\Theta = \cos^{-1} \left[ 1 + \frac{(1 - 2z^2)(1 - 2w^2)}{2(z^2 + w^2)} \right] \quad (\text{E.16})$$

é solução da equação  $1 - 2B + C^2 = 0$  com os parâmetros  $B$  e  $C$  dados na Eq. (E.5).

Logo,

$$\rho_z = 1 + \frac{2}{\pi} \Theta - \frac{2}{\pi} \int_{\Theta}^{\pi/2} d\theta \frac{B - A}{\sqrt{B^2 - C^2}} , \quad (\text{E.17})$$

que podemos escrever sob a forma

$$\rho_z = 1 + \frac{2}{\pi} \Theta - \frac{2}{\pi} k' F(k, \bar{\Theta}) , \quad (\text{E.18})$$

onde  $F(k, \bar{\Theta})$  é integral elíptica da primeira espécie e  $\bar{\Theta}$  é o complemento do ângulo  $\Theta$ ,

$$\bar{\Theta} = \frac{\pi}{2} - \Theta . \quad (\text{E.19})$$

Na região  $IT^-$ , por outro lado, o pólo  $v_1$  é sempre exterior ao círculo unitário, enquanto o pólo  $v_2$  é interior a ele apenas para os ângulos  $\theta > \Theta$ , onde  $\Theta$  é o mesmo ângulo dado pela Eq. (E.16). Resulta então que

$$\rho_z = 1 - \frac{2}{\pi} \Theta - \frac{2}{\pi} k' F(k, \bar{\Theta}) . \quad (\text{E.20})$$

O cálculo da densidade dos dímeros nas arestas tipo  $w$  pode ser feito de forma análoga. Obtemos então nas regiões  $HT$  e  $LT$

$$\rho_w = 1 - \frac{2}{\pi} k' K(k) , \quad (\text{E.21})$$

enquanto nas regiões  $IT^\pm$ ,

$$\rho_w = 1 \mp \frac{2}{\pi} \Theta - \frac{2}{\pi} k' F(k, \bar{\Theta}) . \quad (\text{E.22})$$

É interessante expressar esses resultados em termos da soma e da diferença das densidades dos dímeros,

$$\rho_+ = \frac{1}{2} (\rho_z + \rho_w) , \quad \rho_- = \frac{1}{2} (\rho_z - \rho_w) . \quad (\text{E.23})$$

Teremos então nas regiões  $HT$  e  $LT$

$$\rho_+ = 1 - \frac{2}{\pi} k' K(k) \quad , \quad \rho_- = 0 \quad , \quad (\text{E.24})$$

enquanto nas regiões IT $\pm$  ,

$$\rho_+ = 1 - \frac{2}{\pi} k' F(k, \bar{\Theta}) \quad , \quad \rho_- = \pm \frac{2}{\pi} \Theta \quad . \quad (\text{E.25})$$

A energia interna do modelo é

$$N^{-1} E = \varepsilon \rho_z + \delta \rho_w = (\varepsilon + \delta) \rho_+ + (\varepsilon - \delta) \rho_- \quad . \quad (\text{E.26})$$

Portanto o calor específico é dado pela expressão

$$c = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = (\varepsilon + \delta) \frac{\partial \rho_+}{\partial T} + (\varepsilon - \delta) \frac{\partial \rho_-}{\partial T} \quad . \quad (\text{E.27})$$

Após alguns cálculos obtemos para as regiões HT e LT o resultado

$$c = k_B \frac{2}{\pi} \left[ \frac{\varepsilon + \delta}{k_B T} \right]^2 [K(k) - E(k)] \quad , \quad (\text{E.28})$$

onde  $E(k)$  é a integral elíptica completa da segunda espécie. Por outro lado, nas regiões IT+ e IT- obtemos a expressão mais complicada

$$c = k_B \frac{2}{\pi} \left\{ \left[ \frac{\varepsilon + \delta}{k_B T} \right]^2 \left[ F(k, \bar{\Theta}) - E(k, \bar{\Theta}) + \frac{4z^2 w^2 |(1 - 4z^4)(1 - 4w^4)|^{1/2}}{(1 + 4z^2 w^2) |z^4 - w^4|} \right] + \right. \\ \left. + \left[ \frac{2}{k_B T} \right]^2 \frac{[\varepsilon z^2(1 - 4w^4) + \delta w^2(1 - 4z^4)]^2}{(1 + 4z^2 w^2) |z^4 - w^4| |(1 - 4z^4)(1 - 4w^4)|^{1/2}} \right\} \quad , \quad (\text{E.29})$$

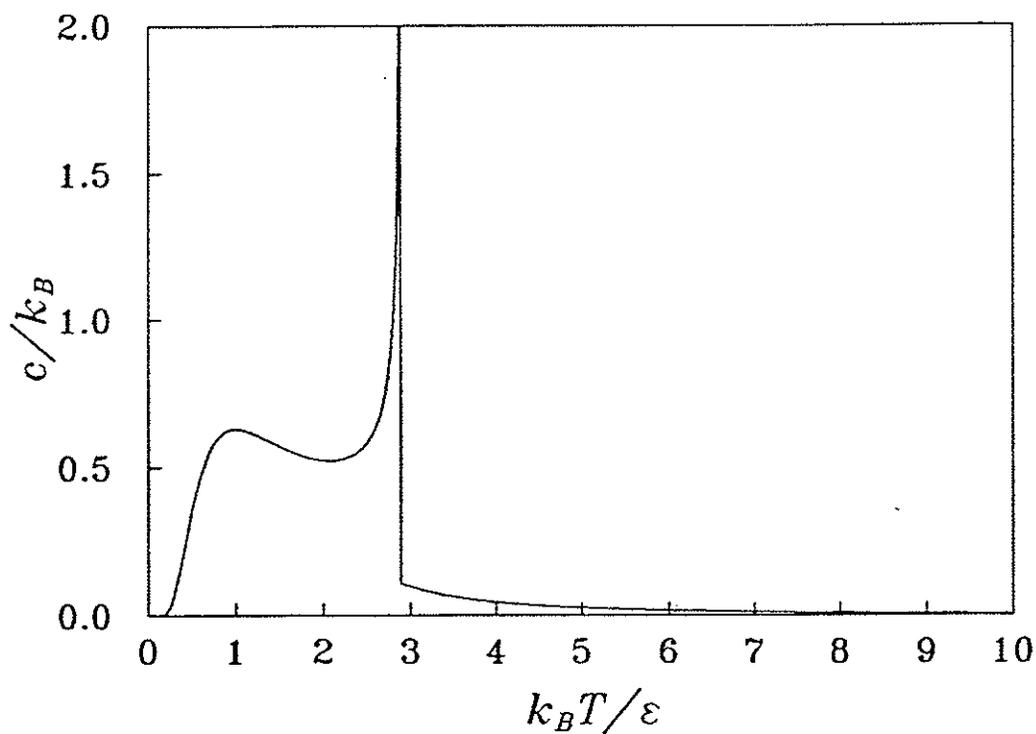
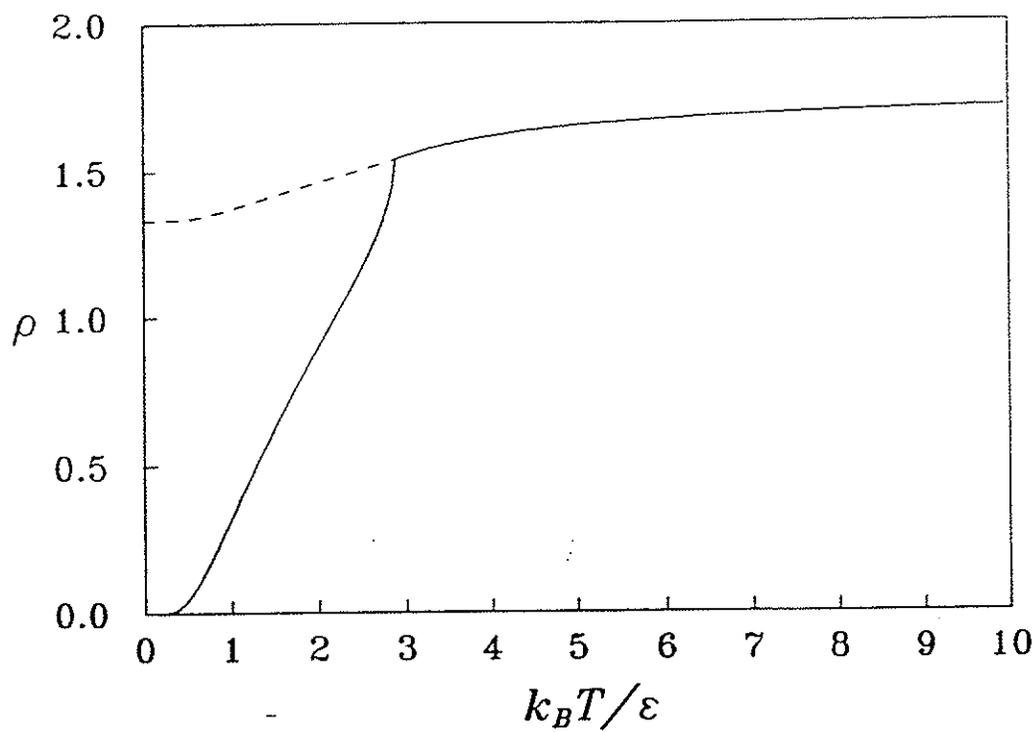


Fig. E-9: Número médio de dímeros por célula unitária  $\rho_z$  (linha cheia) e  $\rho_w$  (linha pontilhada), e o calor específico  $c$  como funções de  $k_B T / \epsilon$  para  $r = \delta / \epsilon = 0$ .

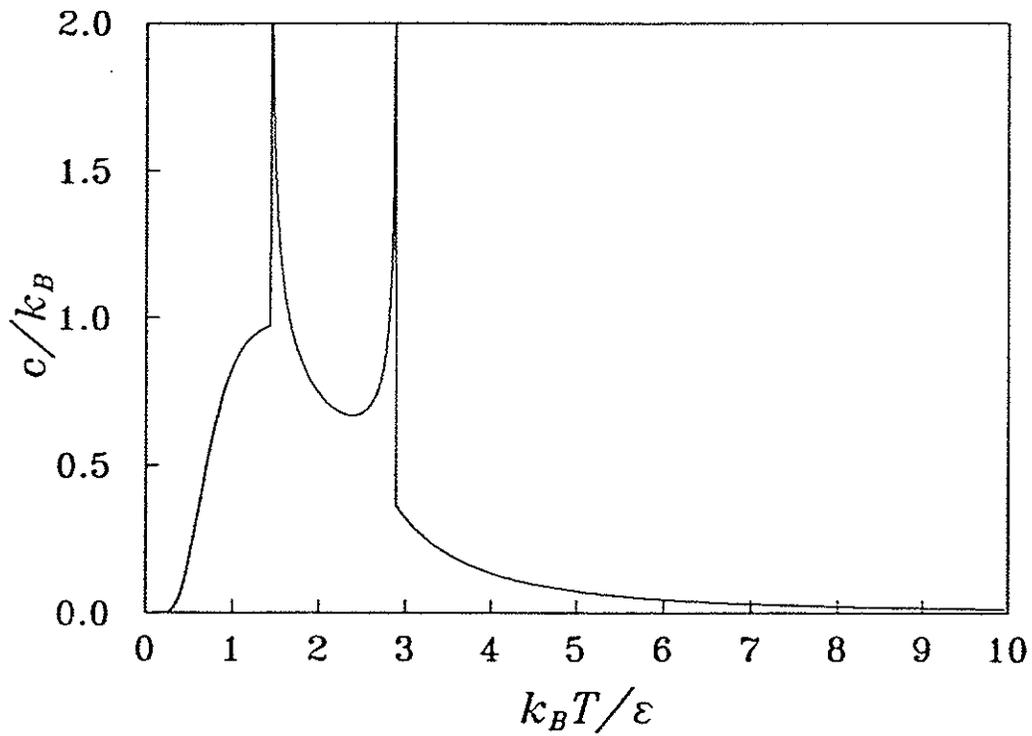
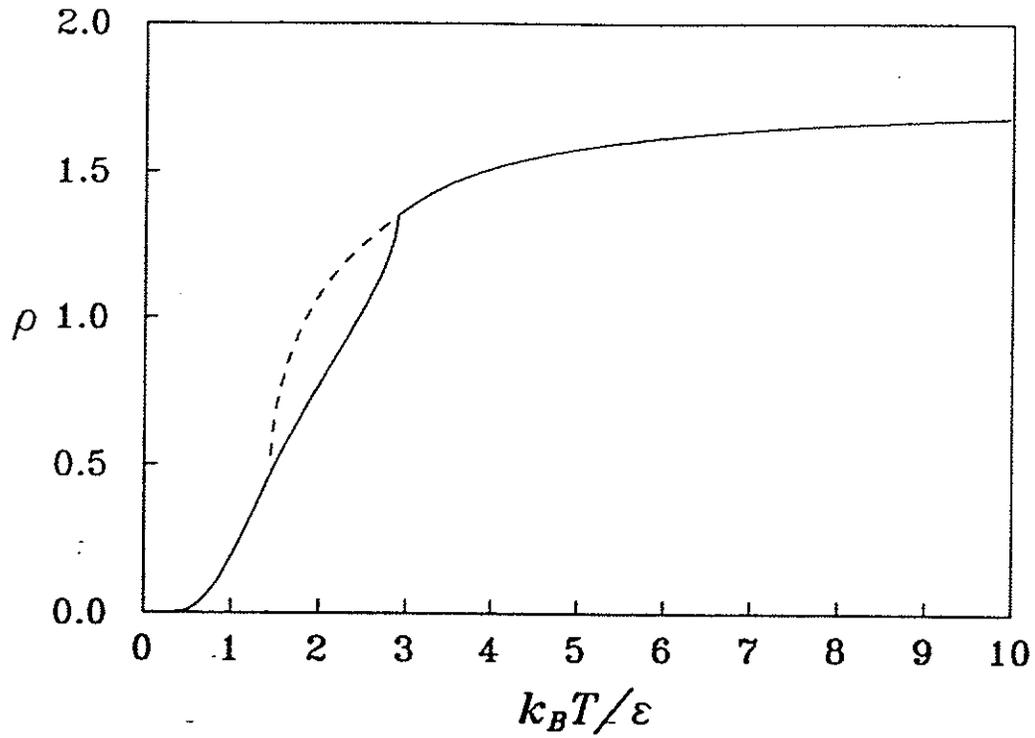


Fig. E-10: Número médio de dímeros por célula unitária  $\rho_z$  (linha cheia) e  $\rho_w$  (linha pontilhada) e o calor específico  $c$  como funções de  $k_B T / \epsilon$  para  $r = \delta / \epsilon = 0,5$ .

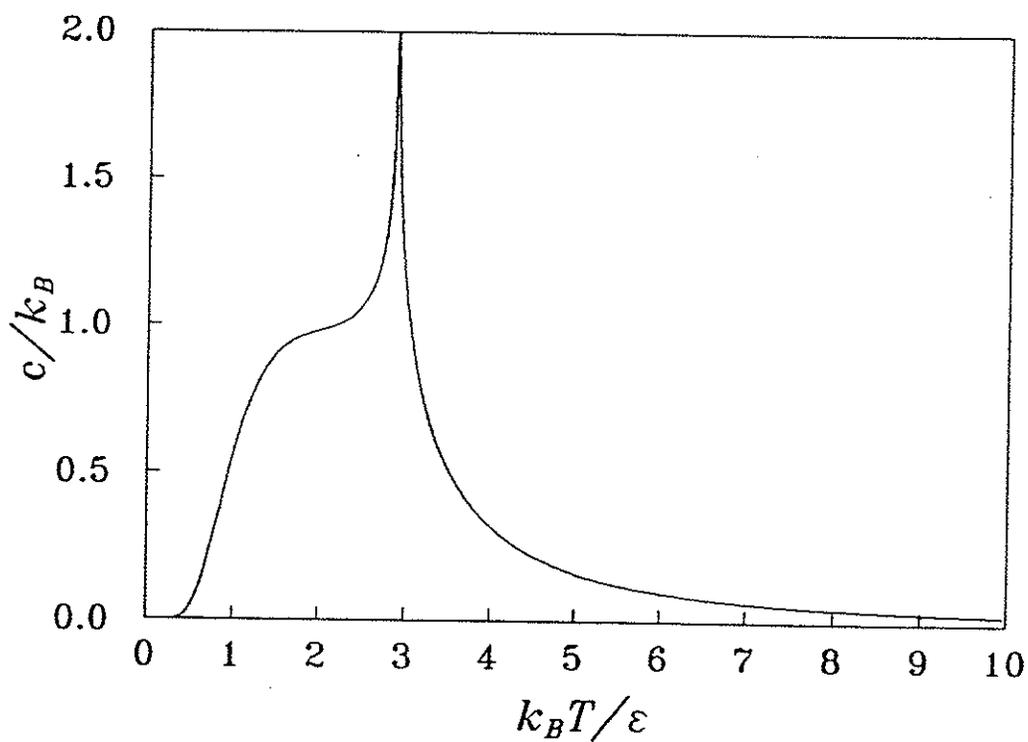
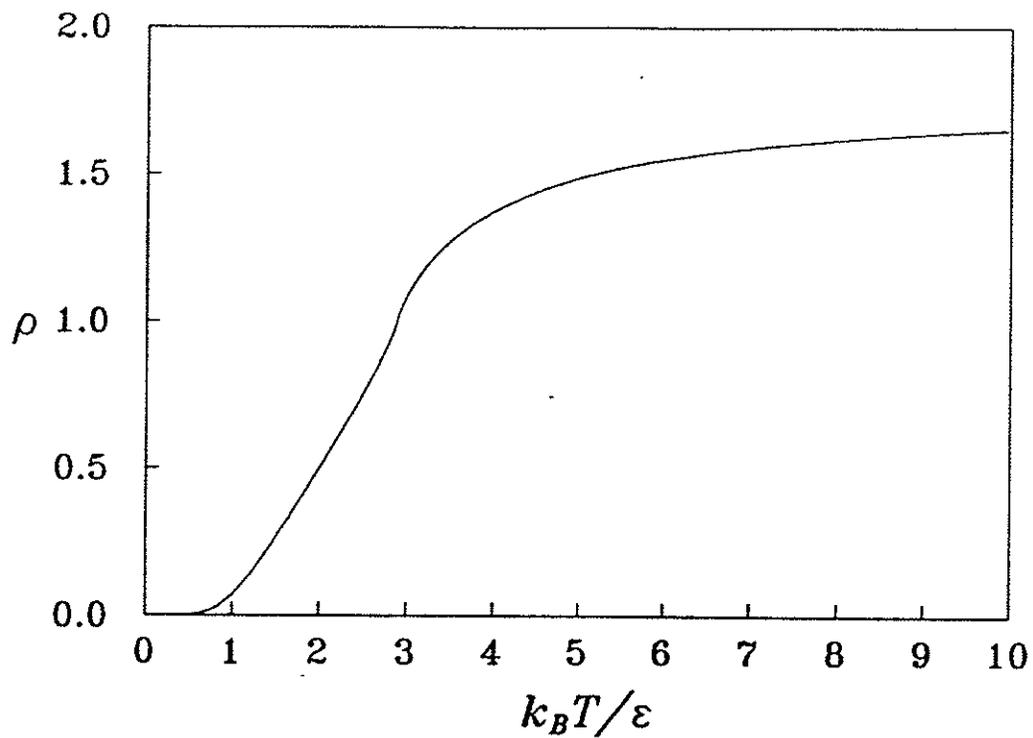


Fig. E-11: Número médio de dímeros por célula unitária  $\rho_z = \rho_w$  e o calor específico  $c$  como funções de  $k_B T / \epsilon$  para  $r = \delta / \epsilon = 1$ .

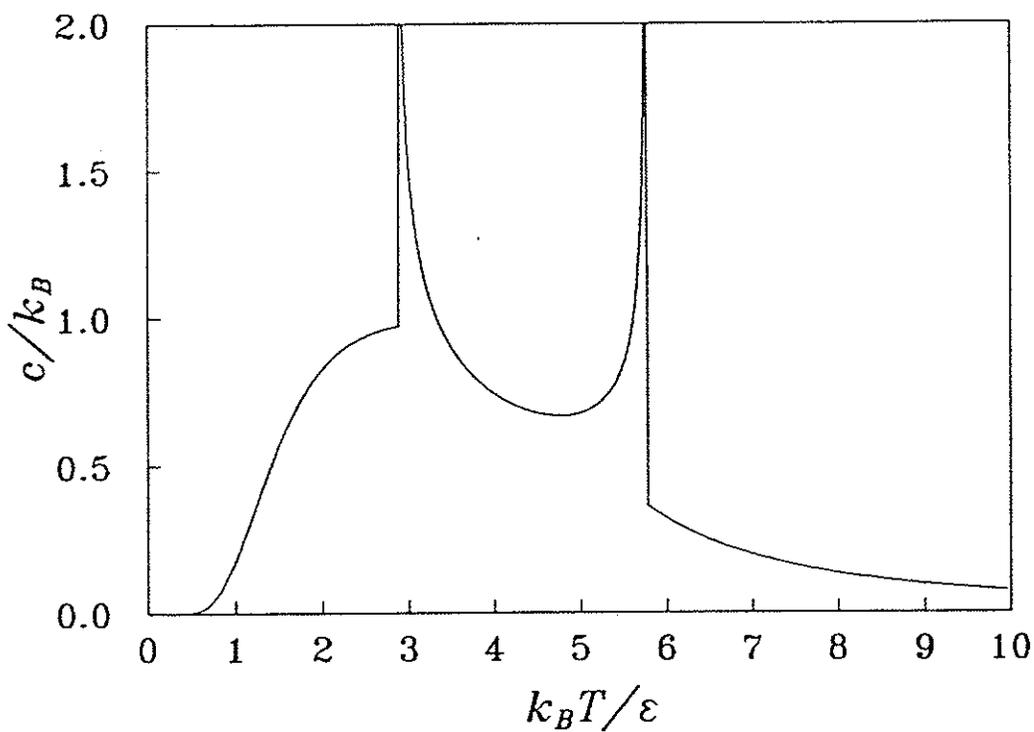
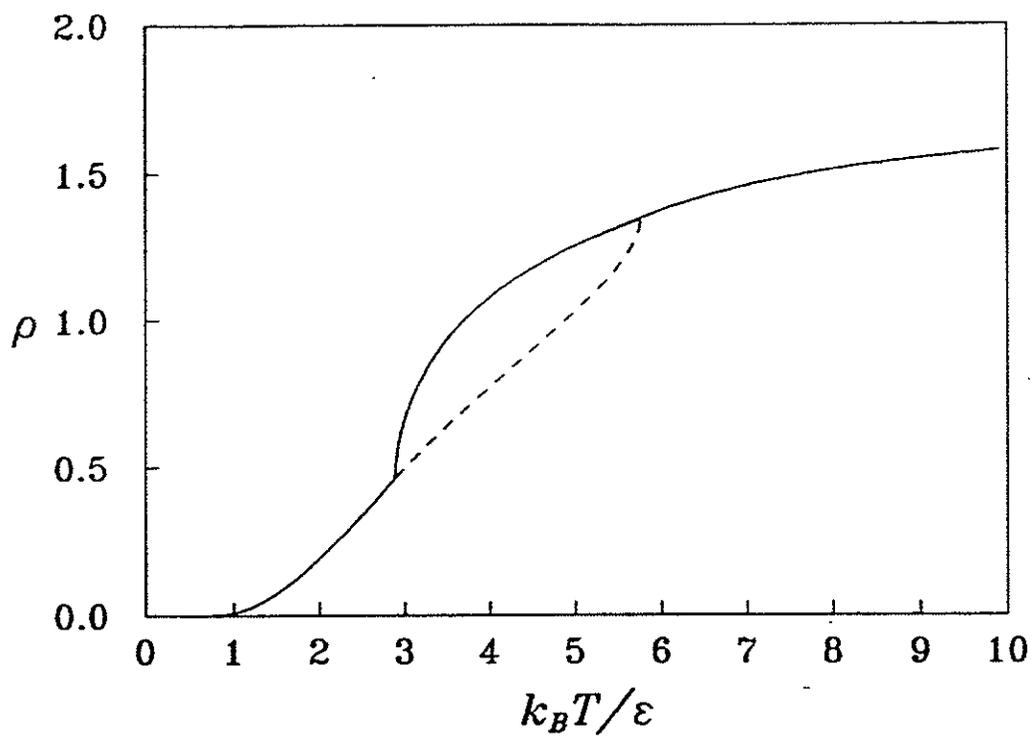


Fig. E-12: Número médio de dímeros por célula unitária  $\rho_z$  (linha cheia) e  $\rho_w$  (linha pontilhada) e o calor específico  $c$  como funções de  $k_B T / \epsilon$  para  $r = \delta / \epsilon = 2$ .

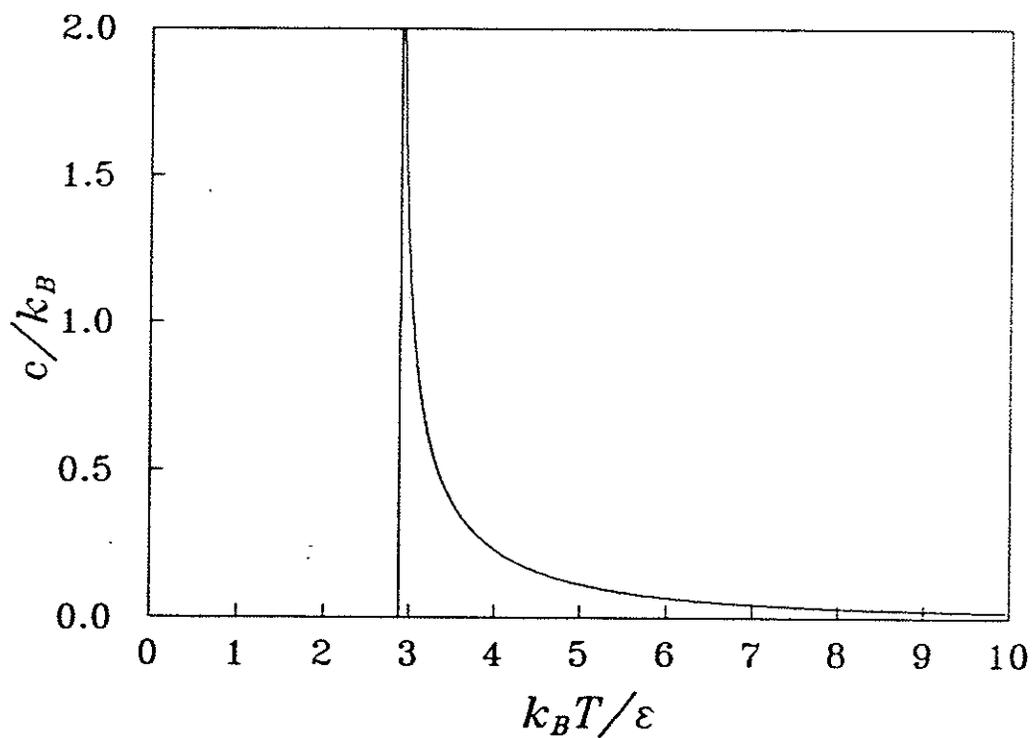
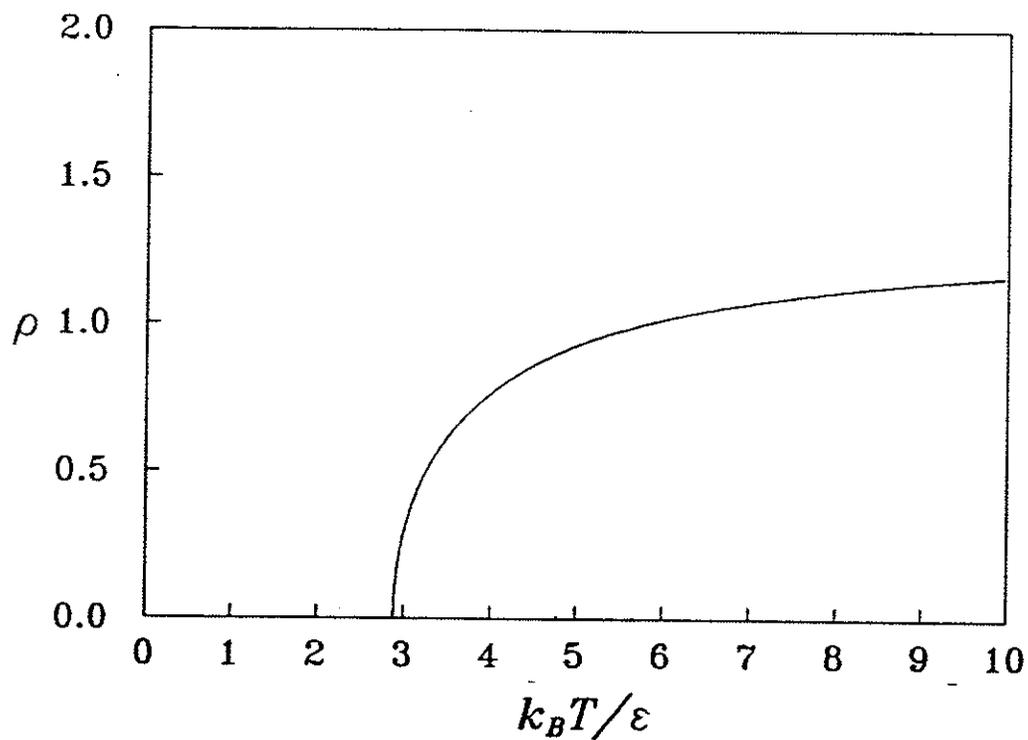


Fig. E-13: Número médio de dímeros por célula unitária  $\rho_z$  e o calor específico  $c$  como funções de  $k_B T / \epsilon$  para  $r = \delta / \epsilon = \infty$ . Neste caso  $\rho_w = 0$ .

onde  $E(k, \bar{\Theta})$  é a integral elíptica da segunda espécie.

O comportamento das densidades dos dímeros bem como o comportamento do calor específico para diferentes valores do parâmetro  $r = \delta/\varepsilon$  estão mostrados nas Figs. E-9 a E-13.

A Eq. (E.28) mostra que nas regiões HT e LT o calor específico diverge logaritmicamente quando o módulo da integral elíptica  $k \rightarrow 1$ . Da Eq. (E.13) concluímos que isso ocorre somente no ponto  $z = w = 1/\sqrt{2}$ , sendo o calor específico finito em todo o restante das regiões HT e LT. Por outro lado, nas regiões IT+ e IT- o calor específico diverge para  $z = 1/\sqrt{2}$  e  $w = 1/\sqrt{2}$  devido ao último termo da Eq. (E.29), os termos anteriores sendo sempre finitos. A divergência é causada pelo fator  $|(1 - 4z^4)(1 - 4w^4)|^{-1/2}$ , e portanto se dá como  $|\bar{T} - T_c|^{-1/2}$ , caracterizando uma transição do tipo KPT. Observamos que a transição que ocorre a temperaturas mais altas é uma transição KPT *invertida*, no sentido em que a divergência ocorre no lado de baixas temperaturas, os expoentes críticos sendo portanto  $\alpha' = 1/2$  e  $\alpha = 0$ . A transição KPT invertida foi também observada em outros modelos bidimensionais na aproximação de férmions livres, como no modelo ANNNI (Axial Next-Nearest Neighbour Ising) por Rujan (1985) e num modelo de monocamadas adsorvidas por Kardar (1985).

Podemos conseguir uma certa compreensão intuitiva do comportamento do modelo examinando as cadeias formadas por dímeros excitados, isto é, aqueles que ocupam os lados dos quadrados elementares. Na Fig. E-14 estão mostradas algumas cadeias de dímeros excitados obtidas a partir da perturbação do estado fundamental. As cadeias estão representadas por linhas cheias passando por arestas ocupadas por dímeros nos lados dos quadrados elementares e por arestas desocupadas unindo os quadrados elementares. Os dímeros não excitados localizados nas arestas unindo os quadrados elementares não estão representados. No canto superior esquerdo está mostrada uma perturbação com energia  $2(\varepsilon + \delta)$ . Como no modelo SCD, a possibilidade de perturbações finitas desse tipo faz com

que o modelo não seja completamente "congelado" a baixas temperaturas como no modelo K. Começando do lado inferior esquerdo da figura existe uma cadeia que atravessa toda a rede. Este tipo de cadeia pode ser chamada de cadeia tipo  $z$ , pois é formada apenas por dímeros  $z$  quando está se dirigindo para cima. Entretanto, existe um trecho mais ou

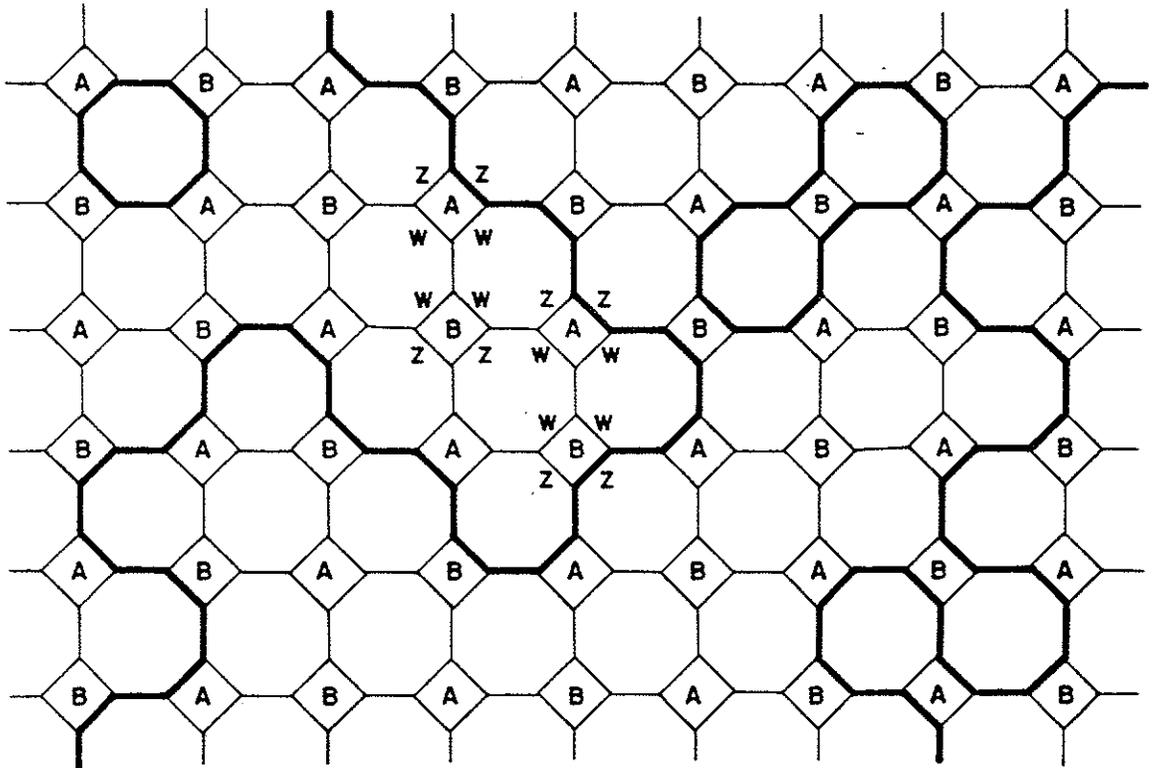


Fig. E-14: Exemplos de cadeias formadas por dímeros excitados no modelo 4-8/2/1. Os dímeros nas arestas de energia zero unindo os quadrados não estão representados. As linhas cheias que representam as cadeias passam pelas arestas dos quadrados ocupados pelos dímeros e pelas arestas unindo os quadrados não ocupados pelos dímeros.

menos no centro da rede quando a cadeia reverte o sentido, utilizando então somente os dímeros  $w$ . No lado direito da figura mostramos uma cadeia  $w$ , que utiliza somente dímeros  $w$  quando está se dirigindo para cima, mas que utiliza dímeros  $z$  quando reverte o sentido.

Em qualquer cadeia fechada o número de dímeros  $z$  e o número de dímeros  $w$  são iguais. Como na região de baixas temperaturas LT as densidades dos dois tipos de dímeros são iguais,  $\rho_z = \rho_w$ , esperamos que existam somente cadeias fechadas nesta fase. Na região IT+, entretanto,  $\rho_z > \rho_w$ , o que implica que deve haver um excesso de cadeias infinitas do tipo  $z$  atravessando toda a rede. Analogamente na região IT-,  $\rho_z < \rho_w$ , indicando que deve existir um excesso de cadeias infinitas do tipo  $w$  atravessando toda a rede. O surgimento dessas cadeias infinitas deve ser o responsável pela transição KPT. Por outro lado, na região de altas temperaturas HT as densidades dos dois tipos de dímeros tornam-se novamente iguais. Acreditamos que isso significa o surgimento de cadeias infinitas tipo  $z$  e  $w$  em igual número, sendo esta a origem da transição KPT invertida.

Finalmente observamos que foi mostrado por Onody e Kurak (1988) que o modelo 4-8/2/1 pode ser mapeado a um certo modelo de seis vértices.

## F. MODELOS 4-8/4/i

Seguindo a nomenclatura geral 4-8/p/i, onde  $p$  denota o número de quadrados elementares distintos e  $i$  é um número arbitrário destinado a distinguir os modelos com o mesmo  $p$ , discutiremos neste capítulo alguns modelos 4-8/4/i com quatro tipo de quadrados elementares.

Nas Figs. F-1 e F-2 estão mostradas as atividades dos modelos 4-8/4/1 e 4-8/4/2. Em ambos os modelos as arestas unindo os quadrados elementares têm energia zero (atividade igual a um), enquanto duas das arestas do quadrado têm energia  $\varepsilon > 0$  (atividade  $z = e^{-\beta\varepsilon}$ ) e as outras duas energias  $\delta > 0$  (atividade  $w = e^{-\beta\delta}$ ). Os dois modelos diferem pela disposição dos quatro tipos de quadrados elementares, denotados por A, B, C e D nas Figs. F-1 e F-2. O modelo 4-8/4/1 apresenta transição tipo Ising quando  $2zw = 1$ , enquanto o modelo 4-8/4/2 não apresenta transição de fase exceto para  $z = w$  quando se reduz ao modelo SCD visto no capítulo D. Não vamos entrar em maiores detalhes sobre estes dois modelos, lembrando apenas que eles ilustram como o comportamento crítico dos modelos de dímeros é sensível à escolha das atividades.

Na Fig. F-3 mostramos as atividades do modelo 4-8/4/3. Podemos observar que este modelo difere do modelo 4-8/4/1 apenas pela troca efetuada entre as arestas de energia zero (atividade um) e de energia  $\varepsilon$  (atividade  $z$ ). Esta modificação aparentemente insignificante tem uma profunda consequência sobre o comportamento crítico do modelo. Por exemplo, para valores do parâmetro  $r = \delta/\varepsilon$  no intervalo  $2 < r < 2,27984835\dots$  o modelo chega a apresentar uma sequência de cinco transições de fase. Certamente a riqueza do comportamento crítico do modelo deve-se ao estado fundamental *frustrado*, pois nem todos os dímeros podem ocupar as arestas de energia mais baixa no zero absoluto. Neste capítulo descreveremos em algum detalhe o comportamento termodinâmico do modelo 4-8/4/3.

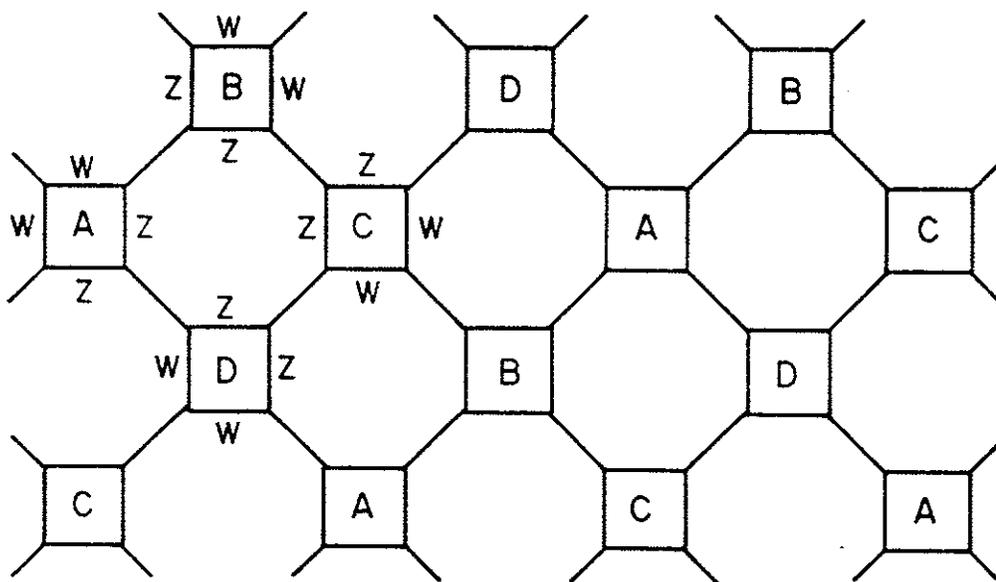


Fig. F-1: Modelo 4-8/4/1. As arestas unindo os quadrados têm energia zero (atividade um).

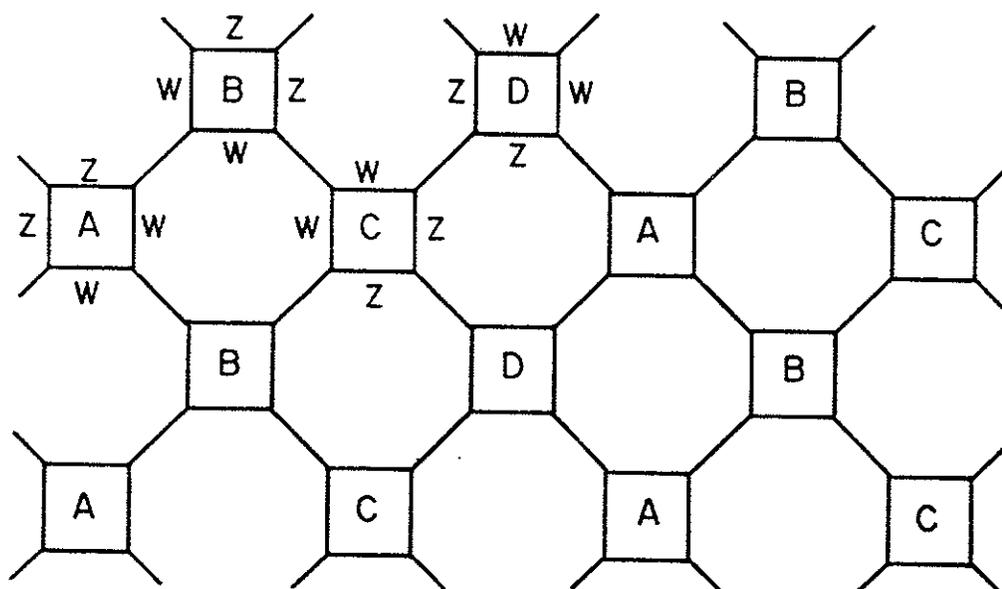


Fig. F-2: Modelo 4-8/4/2. As arestas unindo os quadrados têm energia zero (atividade um).

A orientação da rede e a célula unitária do modelo 4-8/4/3 estão mostradas na Fig. F-4. A matriz  $M$  decompõe-se em blocos como na Eq. (B.22), sendo o bloco  $M_1$  dado por

$$M_1 = \begin{bmatrix} -w & 0 & 0 & 0 & w & zv^{-1} & 0 & 0 \\ z & -w & 0 & 0 & 0 & -w & 0 & 0 \\ 0 & -z & w & 0 & 0 & 0 & w & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -w & -zuv & 0 & 0 & w \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -zu^{-1} \\ 0 & 1 & -zv & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & zv^{-1} & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & z & -1 \end{bmatrix}, \quad (F.1)$$

e o seu determinante

$$h(\theta, \phi) = \det M_1 = A(v^2 + v^{-2}) - Bv - Cv^{-1} - 2A \cos \theta + D \quad (F.2)$$

onde

$$\begin{aligned} A &= z^4 w^2, \\ B &= z^6 + z^6 w^2 + 8z^2 w^3, \\ C &= 4z^2 w^2 + 4z^2 w^4 + 2z^6 w, \\ D &= z^8 + 4z^4 w + 4z^4 w^3 + 16w^4. \end{aligned} \quad (F.3)$$

Claramente a função  $g(\theta, \phi) = |h(\theta, \phi)|^2$  satisfaz a relação (B.11), de forma que o

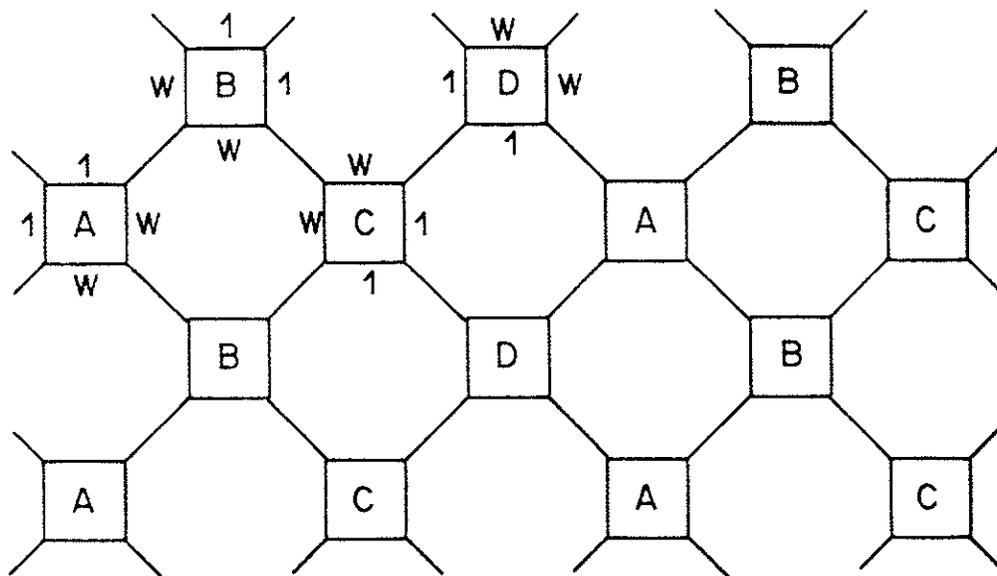


Fig. F-3: Modelo 4-8/4/3. As arestas unindo os quadrados custam energia  $\epsilon > 0$  (atividade  $z = e^{-\beta\epsilon}$ ).

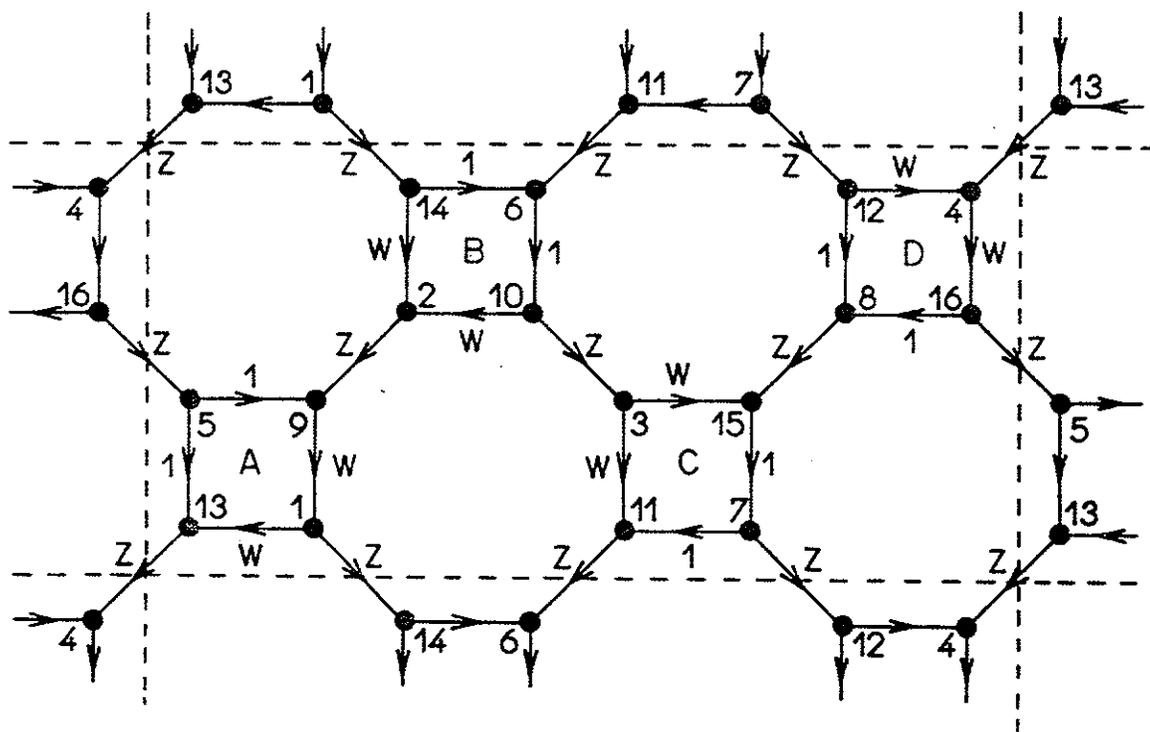


Fig. F-4: Célula unitária do modelo 4-8/4/3.

número médio de dímeros  $z$  por célula unitária será dado pela Eq. (B.25) com  $m = 2$ , ou seja

$$\rho_z = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\theta \operatorname{Re} \left\{ \sum_i R(v_i) \right\}, \quad (\text{F.4})$$

onde  $v_i$  são os pólos da função

$$f(v) = \frac{z}{vh} \frac{\partial h}{\partial z} = \frac{1}{v} \frac{P(v)}{Q(v)}, \quad (\text{F.5})$$

sendo que

$$Q(v) = Av^4 - Bv^3 + (D - 2A \cos \theta) v^2 - Cv + A, \quad (\text{F.6})$$

$$P(v) = z \frac{\partial}{\partial z} Q(v). \quad (\text{F.7})$$

$R(v)$  é o resíduo da função (F.5) e a soma na Eq. (F.4) deve ser feita sobre todos os pólos no interior do círculo unitário do plano complexo  $v$ .

É possível mostrar que as quatro raízes da equação quártica  $Q(v) = 0$  são *reais e positivas*. Portanto os pólos da função (F.5) somente podem coincidir com o círculo unitário no ponto  $v = 1$ . Por outro lado, os pólos tocam o círculo unitário pela primeira vez para o ângulo  $\theta = 0$  ou  $\theta = \pi$ . Logo, as condições que as atividades  $z$  e  $w$  devem satisfazer numa transição de fase são

$$Q(v = 1, \theta = 0) = D - B - C = 0, \quad (\text{F.8})$$

ou

$$Q(v = 1, \theta = \pi) = 4A - B - C + D = 0. \quad (\text{F.9})$$

A Eq. (F.8) é satisfeita ao longo das curvas

$$w_1 = \frac{1}{2} z^2, \quad (\text{F.10})$$

e

$$w_2 = \frac{z(1-z)}{2-z}. \quad (\text{F.11})$$

Por outro lado, a Eq. (F.9) é satisfeita ao longo das curvas

$$w_3 = \frac{z}{4(2-z)} \left\{ [z^4 + 4z^3 - 16z^2 + 8z + 4]^{1/2} - (z^2 - 2z + 2) \right\}, \quad (\text{F.12})$$

e

$$w_4 = \frac{z}{4(2+z)} \left\{ (z^2 + 2z + 2) \pm [z^4 - 4z^3 - 16z^2 - 8z + 4]^{1/2} \right\}. \quad (\text{F.13})$$

As curvas  $w_1$  a  $w_4$  no plano  $z$ - $w$  estão mostradas na Fig. F-5. Equivalentemente, o diagrama de fases no plano  $T$ - $r$ , temperatura *versus* o parâmetro  $r = \delta/\varepsilon$ , está representado na Fig. F-6.

As diferentes fases do sistema foram indicadas pelas letras A, B, C, D, E e F. O diagrama de fases  $T$ - $r$  da Fig. F-6 mostra que para  $r < 1$  o sistema não apresenta transição de fase, para  $1 < r < 2$  o sistema apresenta duas transições de fase, para

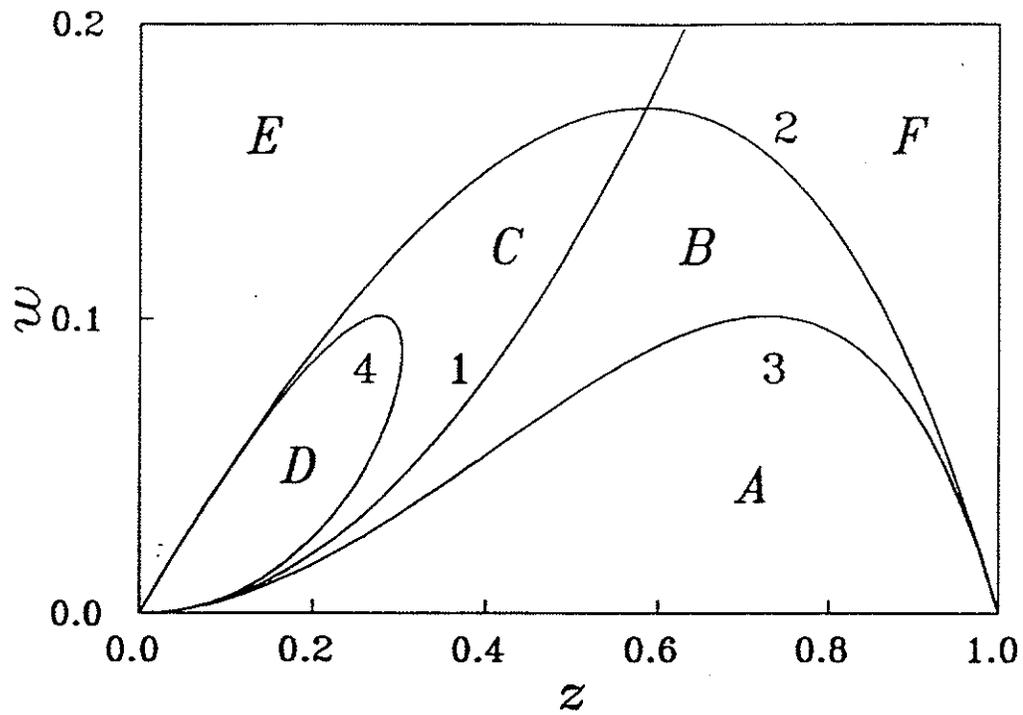


Fig. F-5: O diagrama de fases no plano  $z$ - $w$  das atividades.

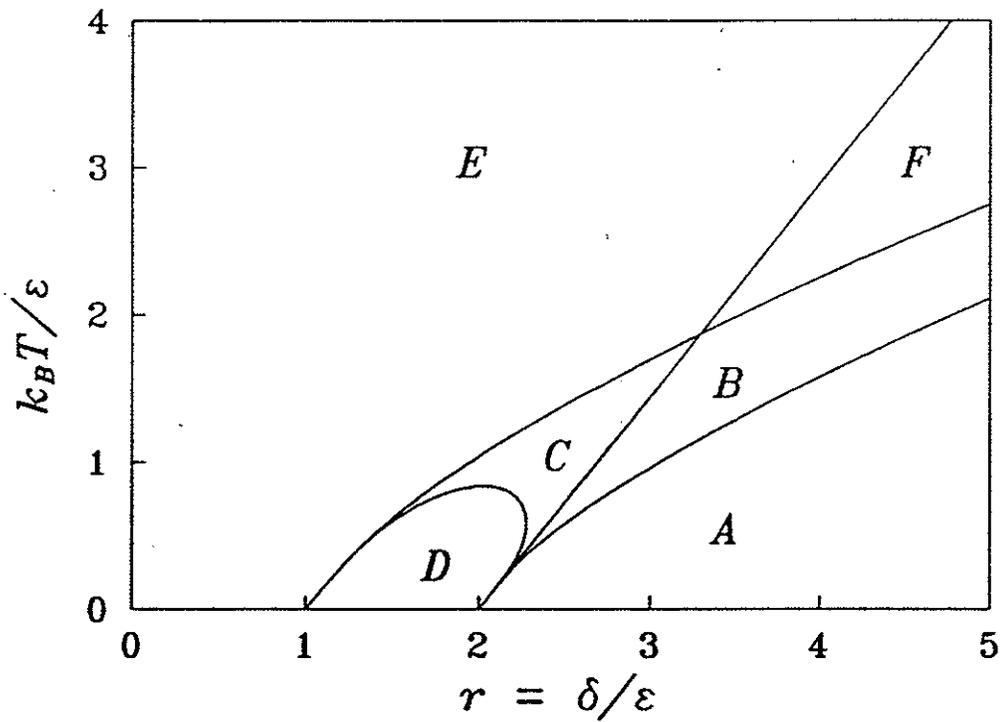


Fig. F-6: O diagrama de fases no plano  $T$ - $r$ , de temperatura *versus* o parâmetro  $r = \delta/\epsilon$ .

$2 < r < 2,27984835\dots$  o sistema apresenta cinco transições de fase, e que para  $r > 2,27984835\dots$  o sistema apresenta em geral três transições de fase. Para  $r = 3,296086\dots$  as linhas críticas 1 e 2 se cruzam, de forma que o sistema apresenta apenas duas transições de fase.

Sejam  $v_1, v_2, v_3$  e  $v_4$  as quatro raízes da equação quártica  $Q(v) = 0$  tais que

$$v_1 > v_2 > v_3 > v_4 > 0 \quad . \quad (F.14)$$

É possível mostrar que, para qualquer valor das atividades  $z$  e  $w$ ,

$$v_1 > 1 \quad \text{e} \quad v_4 < 1 \quad , \quad (F.15)$$

de forma que as únicas raízes que determinam o comportamento crítico do modelo são  $v_2$  e  $v_3$ . As Figs. F-7 a F-12 ilustram o movimento dos pólos  $v_2$  e  $v_3$  no plano complexo  $v$  conforme o ângulo  $\theta$  varia de  $0$  a  $\pi$ . As flechas indicam o sentido do movimento.

Nas regiões B e C convém introduzir o ângulo  $\Theta$  tal que  $Q(v = 1, \theta = \Theta) = 0$ , ou seja

$$\Theta = \cos^{-1} \left[ \frac{2A - B - C + D}{2A} \right] \quad , \quad (F.16)$$

que corresponde ao valor do ângulo  $\Theta$  quando um dos pólos cruza o círculo unitário no plano complexo  $v$ .

Em resumo, na região A os pólos  $v_2$  e  $v_3$  satisfazem as relações (Fig. F-7)

$$v_3 < v_2 < 1 \quad , \quad (F.17)$$

na região B (Fig. F-8),

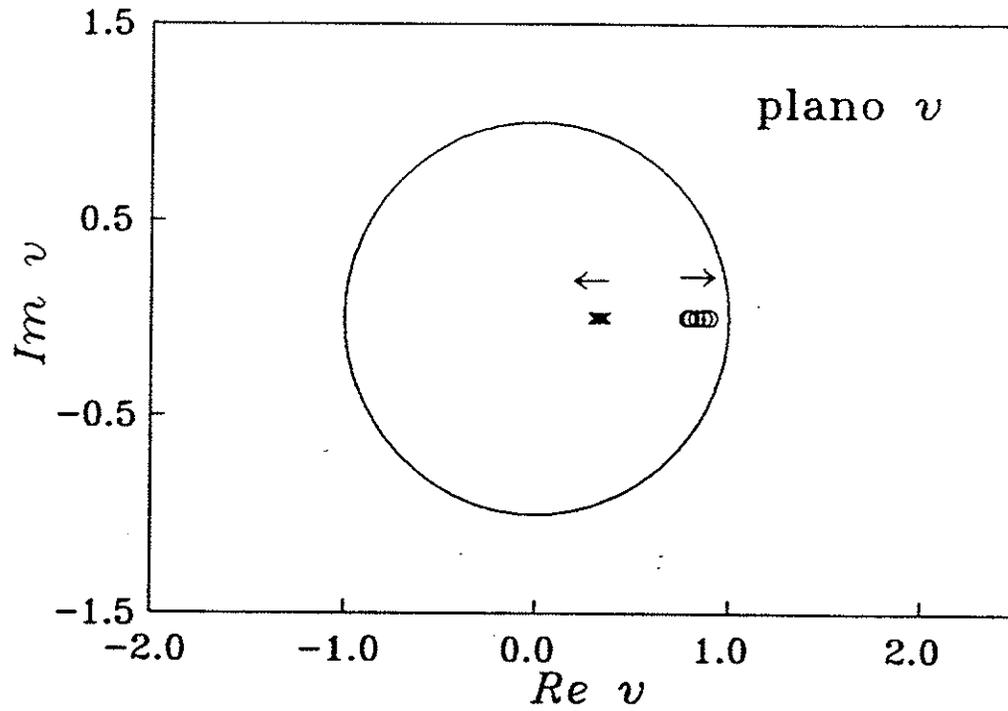


Fig. F-7: Movimento dos pólos  $v_2(\circ)$  e  $v_3(\times)$  na região A ( $z = 0,6$  e  $w = 0,08$ ).

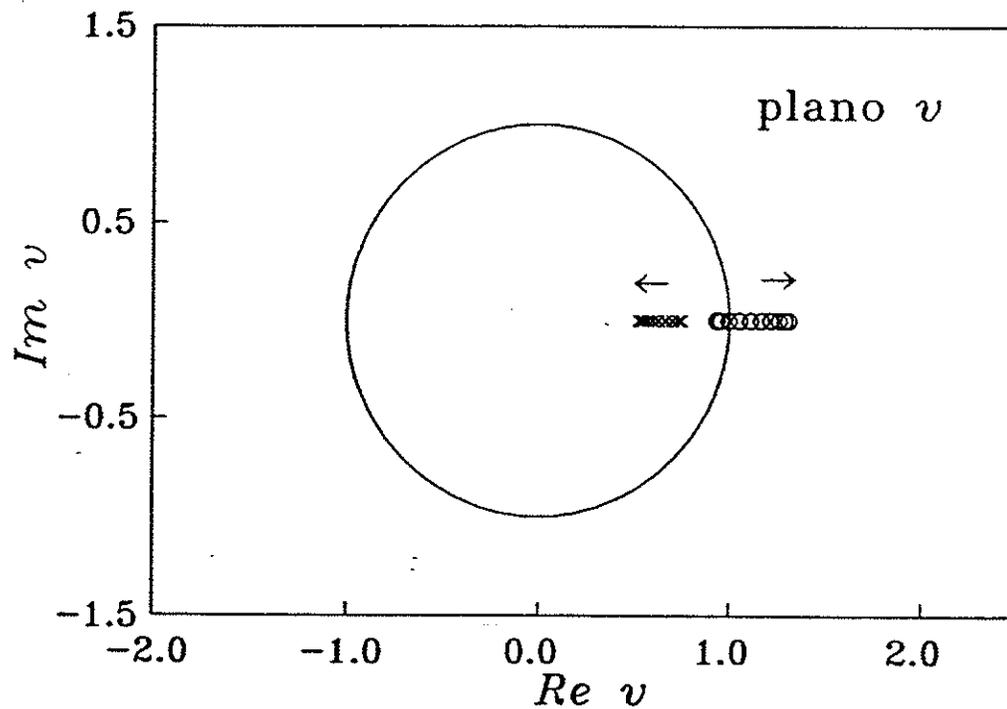


Fig. F-8: Movimento dos pólos  $v_2(\circ)$  e  $v_3(\times)$  na região B ( $z = 0,5$  e  $w = 0,1$ ).

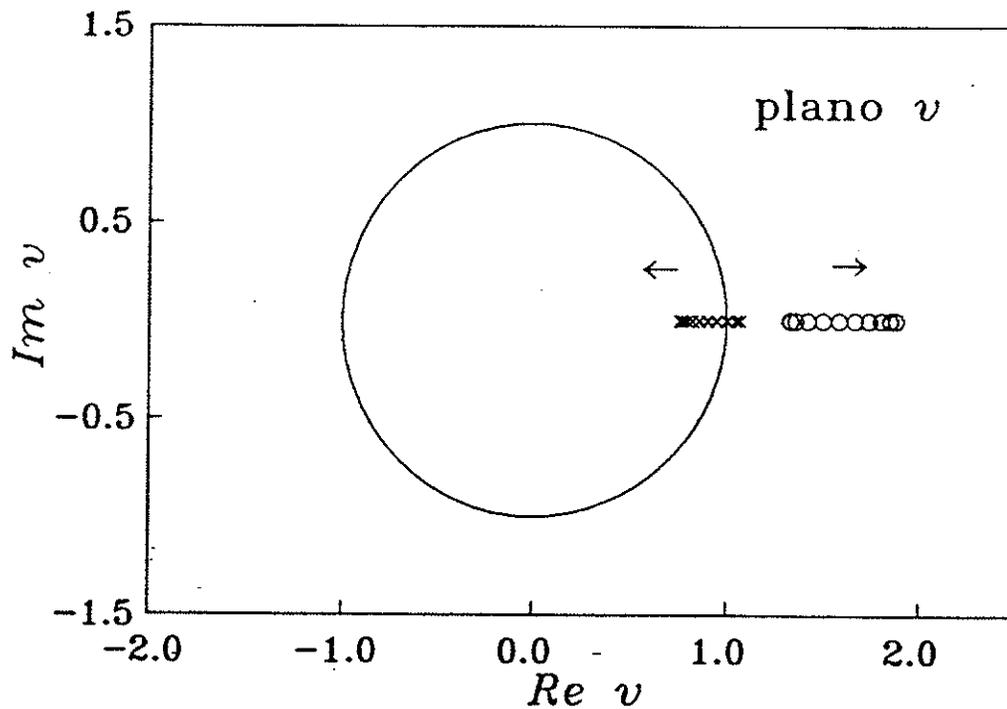


Fig. F-9: Movimento dos pólos  $v_2(o)$  e  $v_3(x)$  na região C ( $z = 0,4$  e  $w = 0,1$ ).

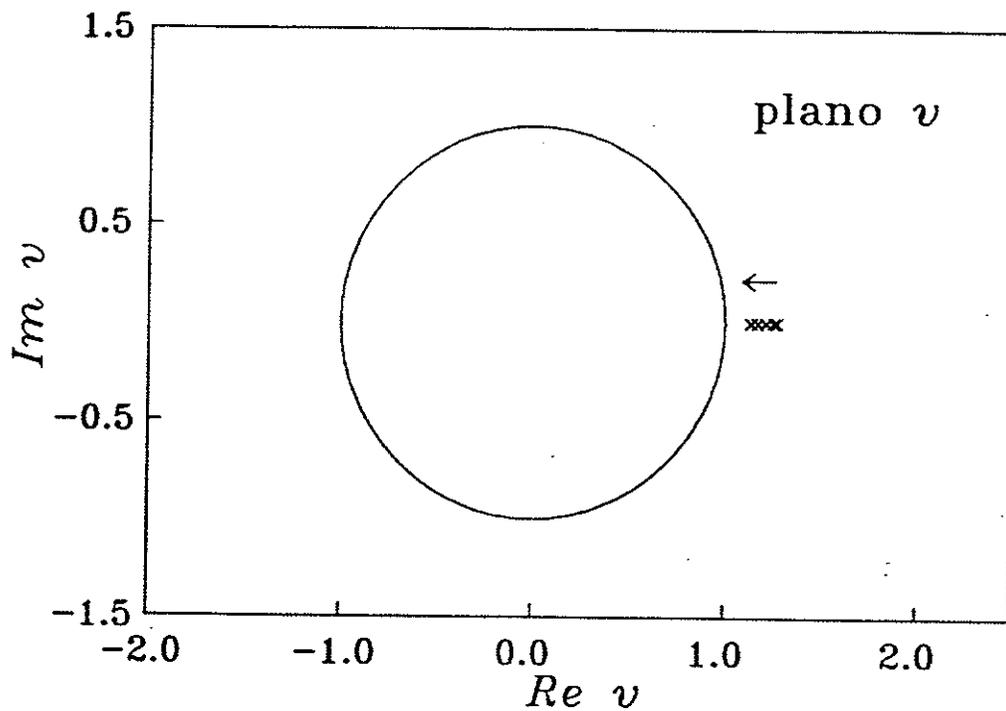


Fig. F-10: Movimento dos pólos  $v_2(o)$  e  $v_3(x)$  na região D ( $z = 0,25$  e  $w = 0,08$ ).

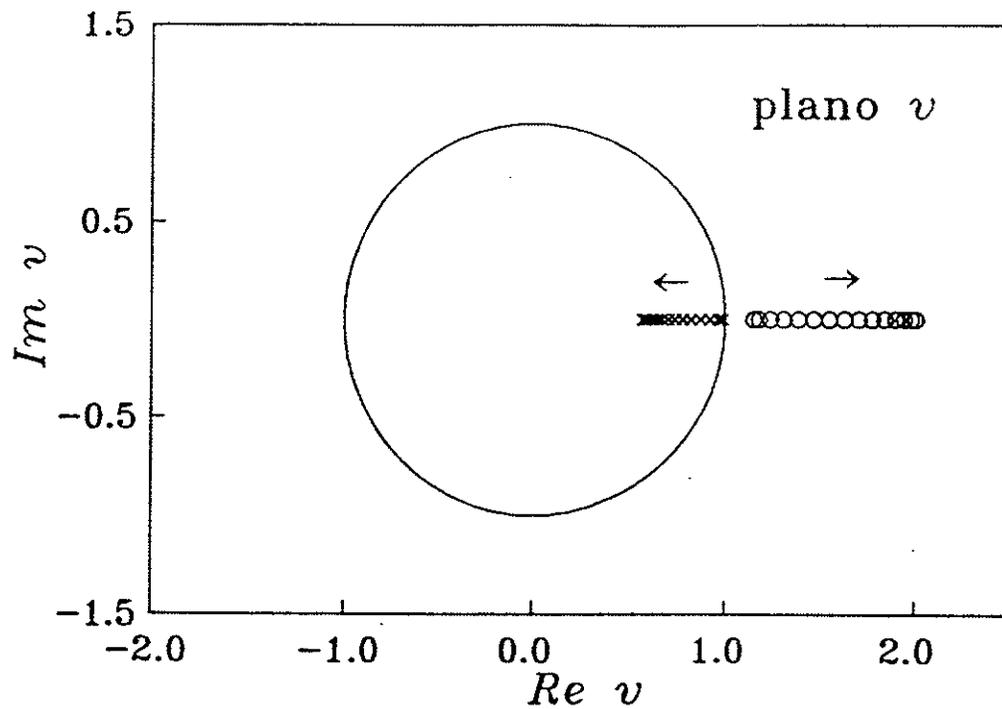


Fig. F-11: Movimento dos pólos  $v_2(\circ)$  e  $v_3(\times)$  na região E ( $z = 0,6$  e  $w = 0,2$ ).

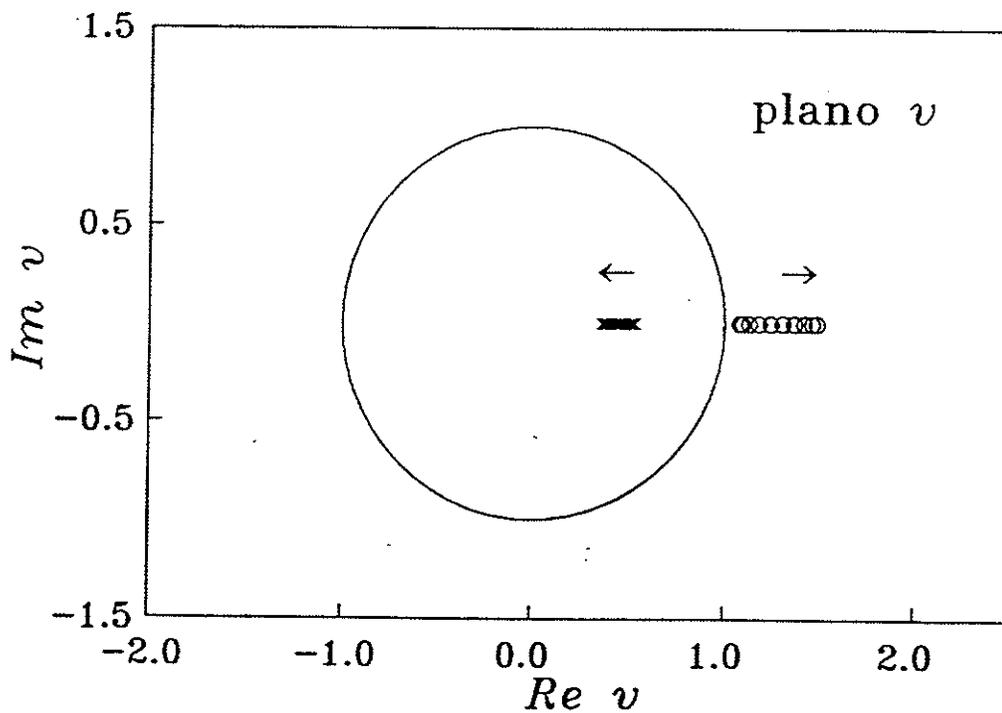


Fig. F-12: Movimento dos pólos  $v_2(\circ)$  e  $v_3(\times)$  na região F ( $z = 0,8$  e  $w = 0,2$ ).

$$v_3 < 1 \quad \text{e} \quad v_2 < 1 \quad \text{para} \quad \theta < \Theta \quad , \quad (\text{F.18})$$

na região C (Fig. F-9),

$$v_2 > 1 \quad \text{e} \quad v_3 < 1 \quad \text{para} \quad \theta > \Theta \quad , \quad (\text{F.19})$$

na região D (Fig. F-10)

$$v_2 > v_3 > 1 \quad , \quad (\text{F.20})$$

e finalmente nas regiões E e F (Figs. F-11 e F-12)

$$v_2 > 1 \quad \text{e} \quad v_3 < 1 \quad . \quad (\text{F.21})$$

A densidade de dímeros  $z$ , Eq. (F.4), fica, para a região A,

$$\rho_z = 4 + \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\theta [R(v_2) + R(v_3) + R(v_4)] \quad , \quad (\text{F.22})$$

para a região B,

$$\rho_z = 4 + \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\theta [R(v_3) + R(v_4)] + \frac{1}{\pi} \int_0^\Theta d\theta R(v_2) \quad , \quad (\text{F.23})$$

para a região C,

$$\rho_z = 4 + \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\theta R(v_4) + \frac{1}{\pi} \int_\theta^\pi d\theta R(v_3) \quad , \quad (\text{F.24})$$

para a região D,

$$\rho_z = 4 + \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\theta R(v_4) \quad , \quad (\text{F.25})$$

e finalmente para as regiões E e F,

$$\rho_z = 4 + \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\theta [R(v_3) + R(v_4)] \quad . \quad (\text{F.26})$$

O cálculo da densidade dos dímeros  $w$  pode ser feito de forma inteiramente análoga, e a densidade de dímeros nas arestas de atividades iguais a um pode ser obtida através da relação

$$\rho_1 = 8 - \rho_z - \rho_w \quad , \quad (\text{F.27})$$

pois o número total de dímeros por célula unitária é igual a 8.

O calor específico do modelo pode ser calculado a partir da equação

$$c = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \epsilon \frac{\partial \rho_z}{\partial T} + \delta \frac{\partial \rho_w}{\partial T} \quad . \quad (\text{F.28})$$

As derivadas das densidades dos dímeros em relação à temperatura são dadas por expressões do tipo

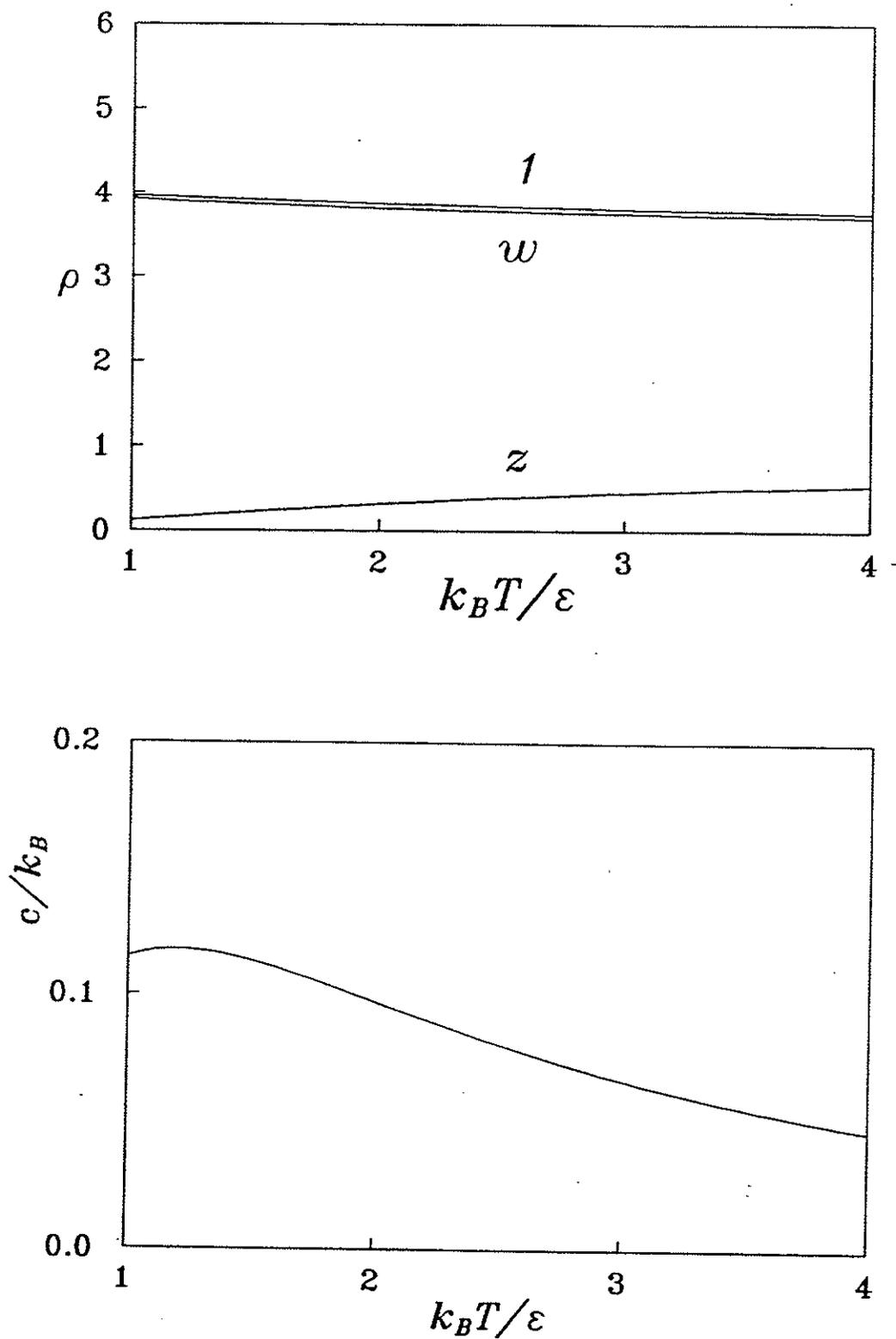


Fig. F-13: Densidade dos dímeros e calor específico para  $r = \delta/\epsilon = 0,8$ . Neste caso não ocorre nenhuma transição de fase.

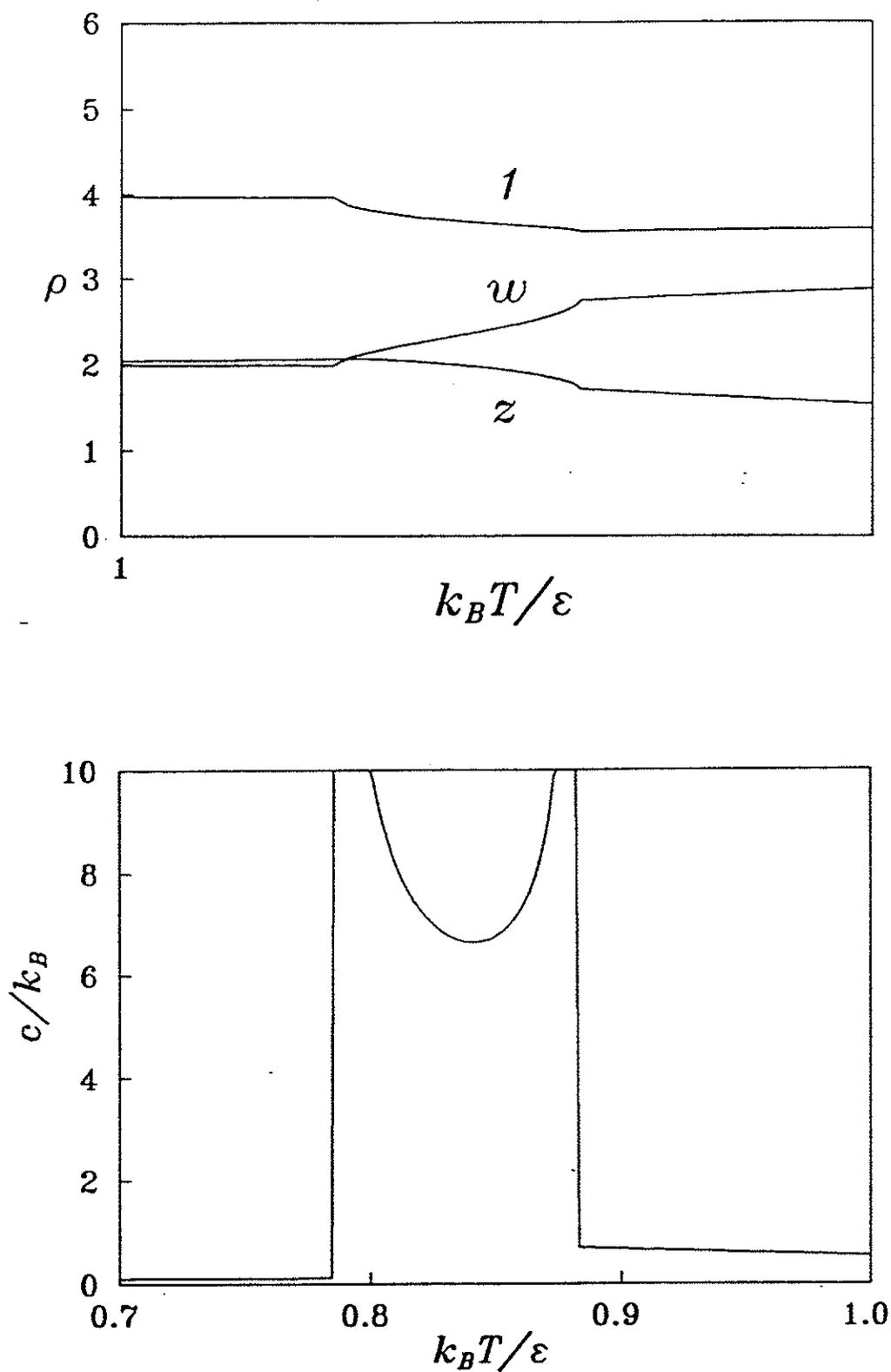


Fig. F-14: Densidade dos dímeros e calor específico para  $r = \delta/\epsilon = 1,8$ . Neste caso ocorre uma transição KPT seguida por uma transição KPT invertida.

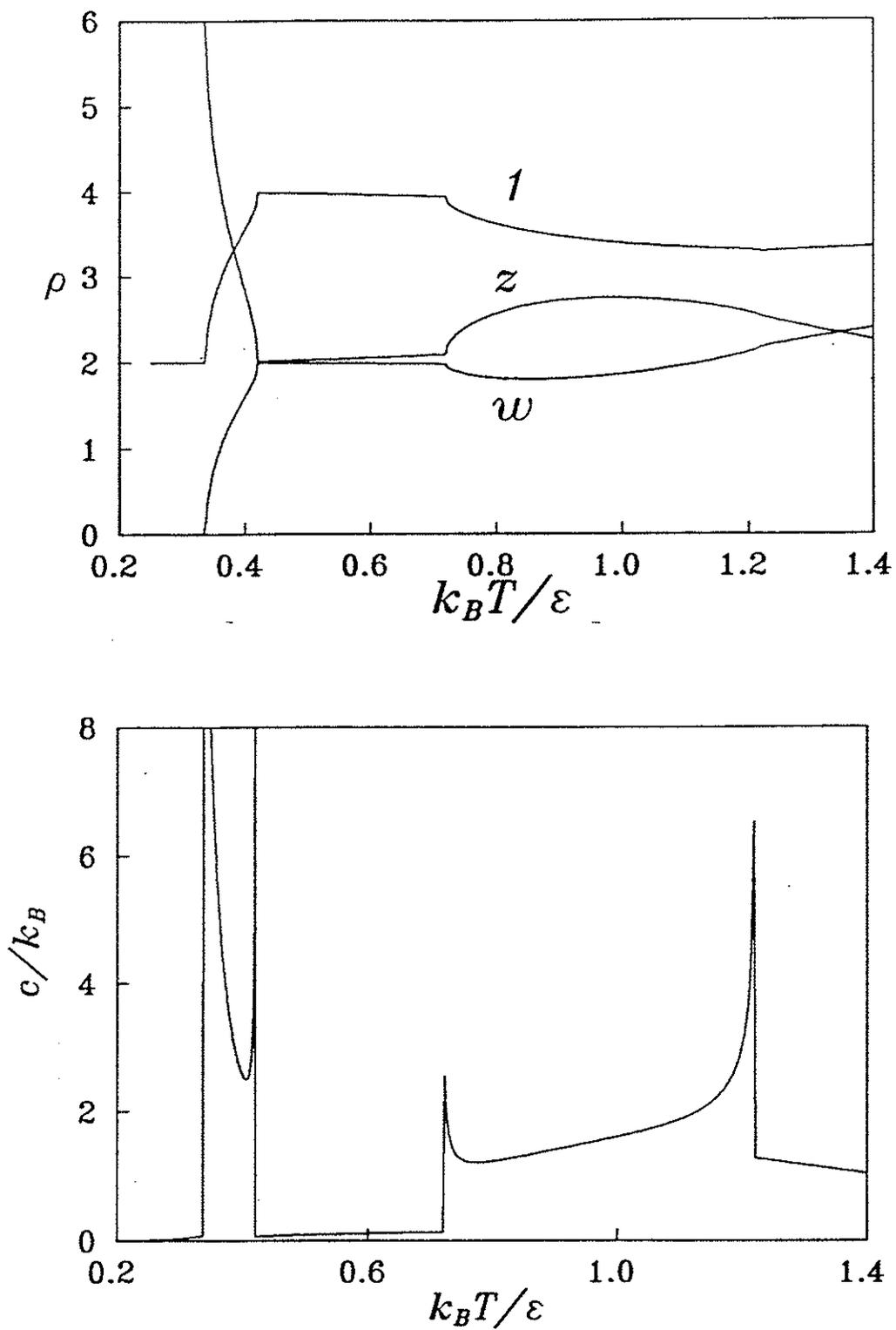


Fig. F-15: Densidade dos dímeros e calor específico para  $r = \delta/\epsilon = 2,25$ . Em ordem crescente de temperatura ocorrem as transições KPT, Ising, KPT invertida, KPT e finalmente KPT invertida. A transição Ising é muito fraca e não é visível nessas figuras.

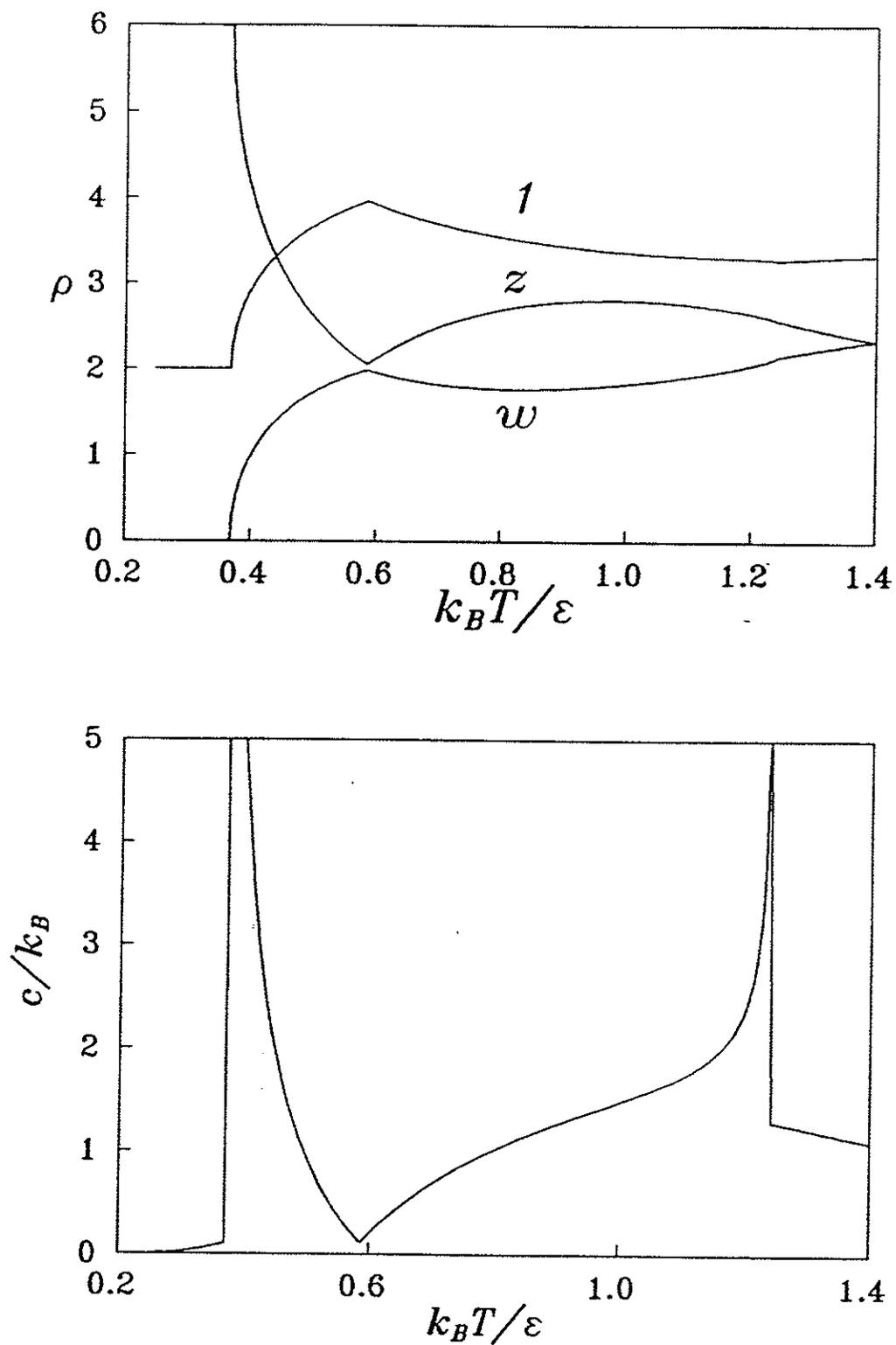


Fig. F-16: Densidade dos dímeros e calor específico para  $r = \delta/\epsilon = 2,27984 \dots$ . Para este valor de  $r$  as transições KPT invertida e KPT intermediárias da Fig. F-15 coincidem, resultando numa transição de outra natureza onde a derivada do calor específico é descontínua.

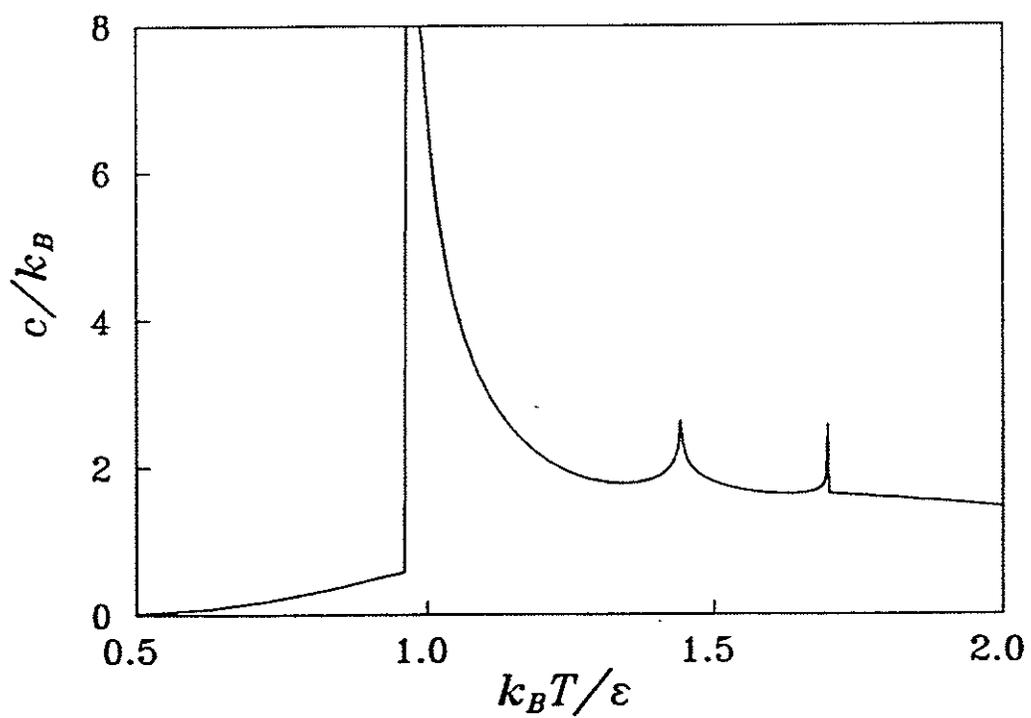
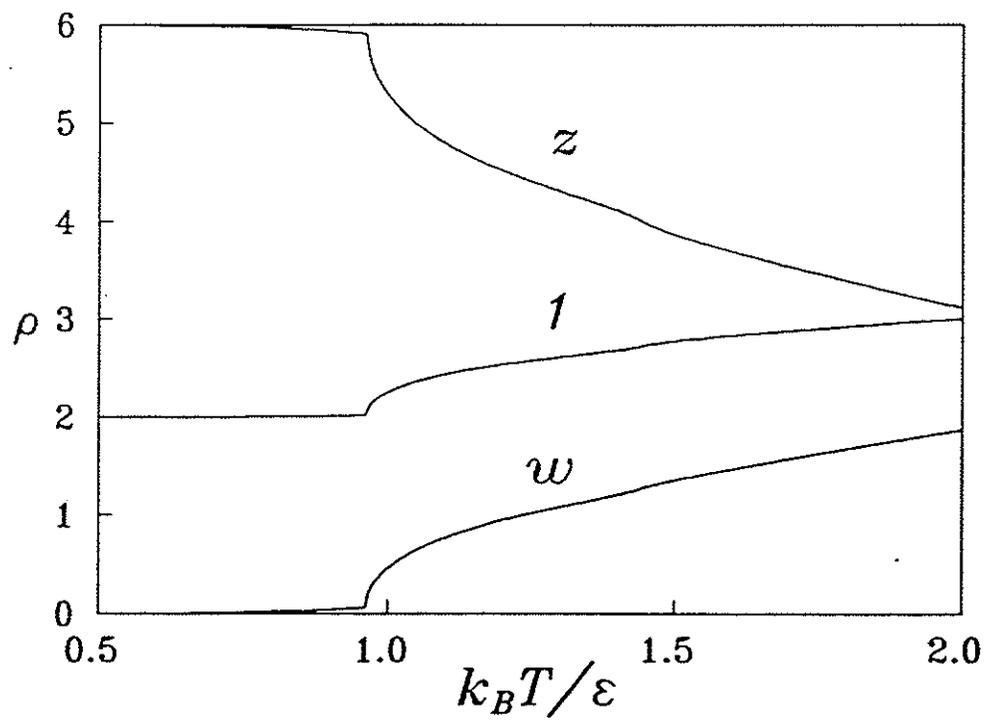


Fig. F-17: Densidade dos dímeros e calor específico para  $r = \delta/\varepsilon = 3$ . Neste caso temos a sequência de transições KPT, Ising e KPT invertida.

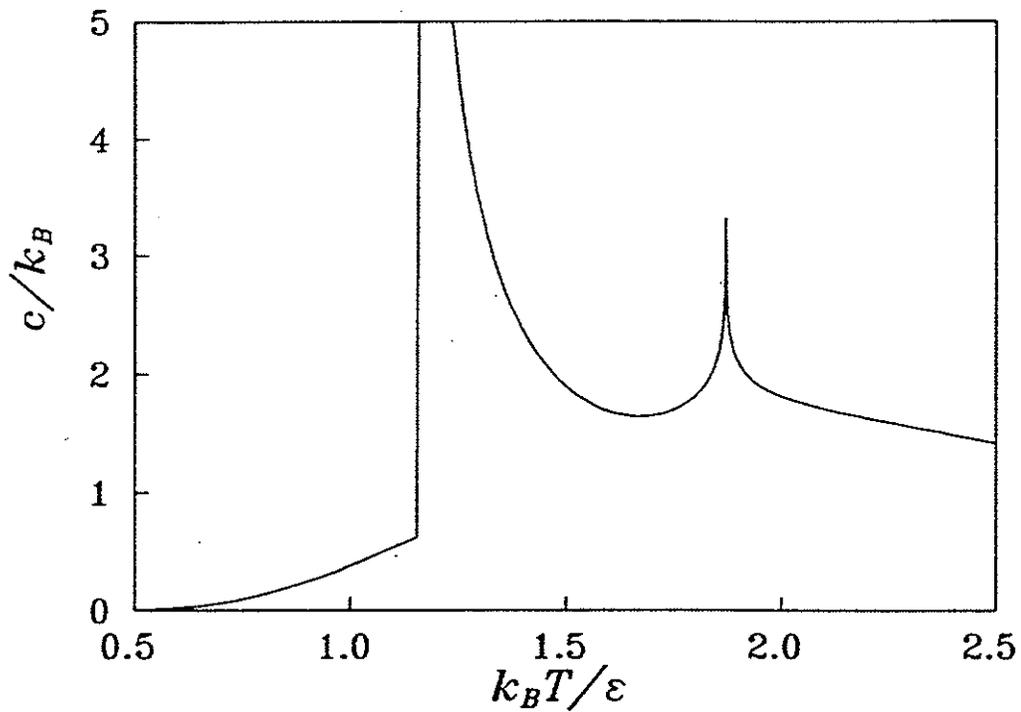
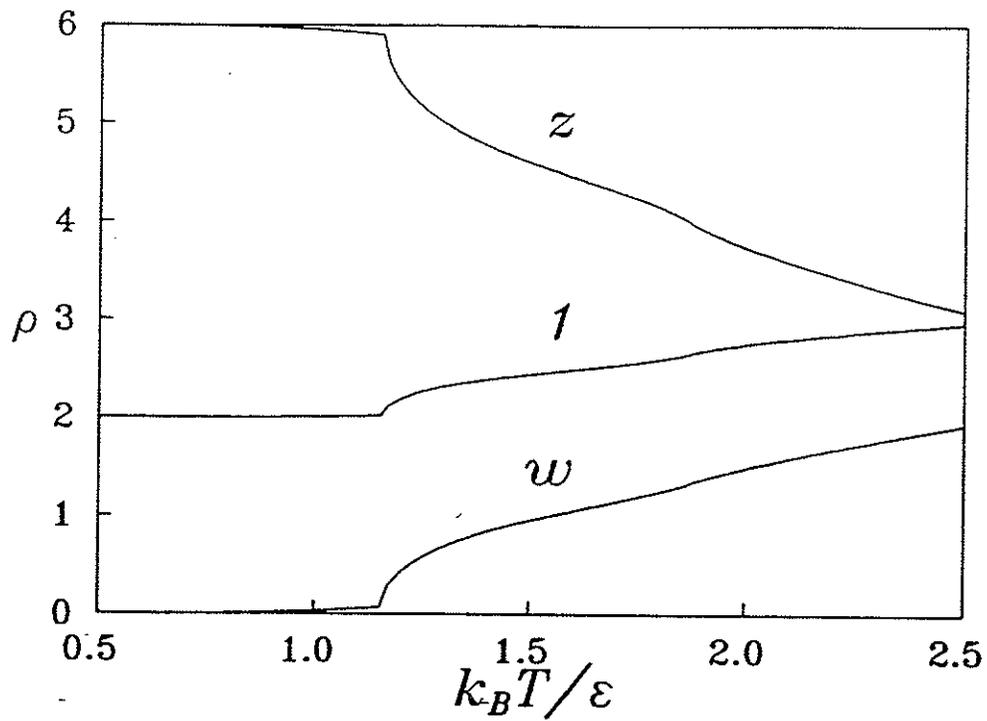


Fig. F-18: Densidade dos dímeros e calor específico para  $r = \delta/\epsilon = 3,2960 \dots$ . Para este valor de  $r$  as transições Ising e KPT invertida da Fig. F-17 coincidem. A transição resultante apresenta divergência logarítmica do calor específico.

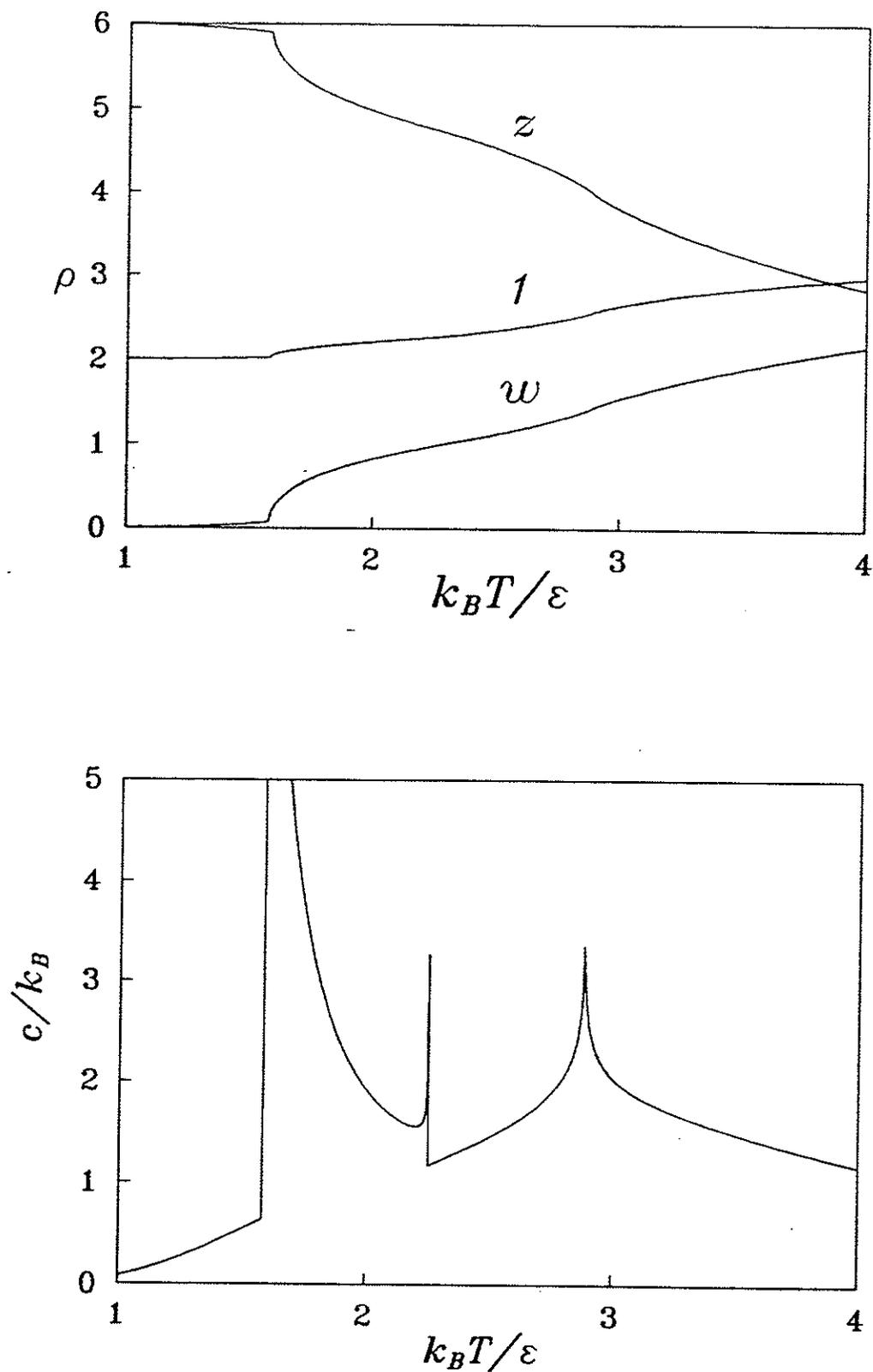


Fig. F-19: Densidade dos dímeros e calor específico para  $r = \delta/\epsilon = 4$ . Neste caso observamos a sequência de transições KPT, KPT invertida e Ising.

$$\frac{\partial \rho_z}{\partial \Gamma} = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\theta \frac{\partial}{\partial \Gamma} R(v_4) + \frac{1}{\pi} \int_\theta^\pi d\theta \frac{\partial}{\partial \Gamma} R(v_3) - \frac{1}{\pi} R(v_3 = 1, \theta = \Theta) \frac{\partial}{\partial \Gamma} \Theta , \quad (\text{F.30})$$

no caso para a derivada da densidade dos dímeros  $z$  na região  $C$  dada pela Eq. (F.24).

Nas Figs. F-13 a F-19 estão mostrados os gráficos das densidades dos dímeros e dos calores específicos para valores representativos do parâmetro  $r = \delta/\varepsilon$ .

Para se obter uma perspectiva sobre os aspectos físicos do modelo convém começarmos por investigar os possíveis estados fundamentais. Para isso a densidade dos dímeros de diferentes tipos no zero absoluto, que pode ser determinada tanto numérica quanto analiticamente, fornece uma pista valiosa.

Para  $r = \delta/\varepsilon < 1$  temos

$$\rho_z = 0 , \quad \rho_w = \rho_1 = 4 , \quad (\text{F.31})$$

o que sugere o estado fundamental mostrado na Fig. F-20 que tem todos os dímeros nas arestas dos quadrados elementares. Como os dímeros num quadrado podem ocupar quaisquer par de arestas opostas com o mesmo custo de energia  $\delta$ , o estado fundamental é  $\Omega = (2^4)^N$  vezes degenerado, onde  $N$  é o número de células unitárias. Portanto a energia interna e a entropia residual são

$$\frac{E}{N} = 4\delta , \quad \frac{S}{Nk_B} = 4 \ln 2 . \quad (\text{F.32})$$

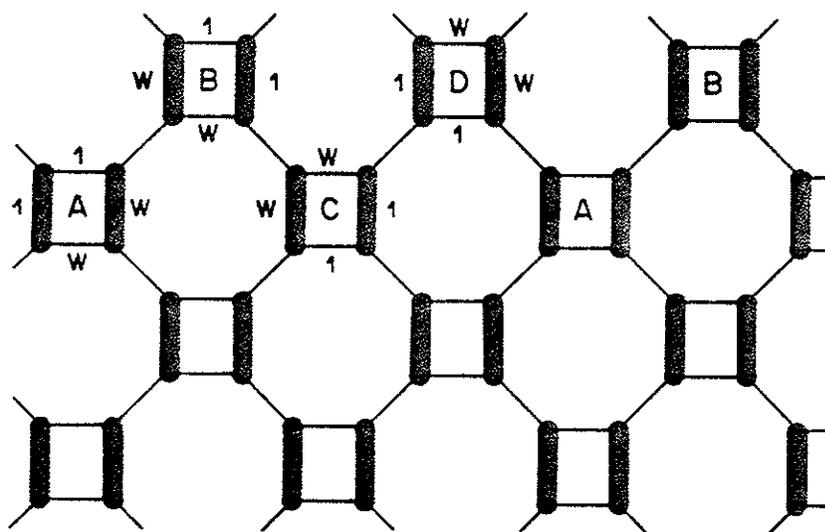


Fig. F-20: Estado fundamental para  $r = \delta/\epsilon < 1$ . Os dímeros podem ocupar quaisquer par de arestas opostas nos quadrados elementares.

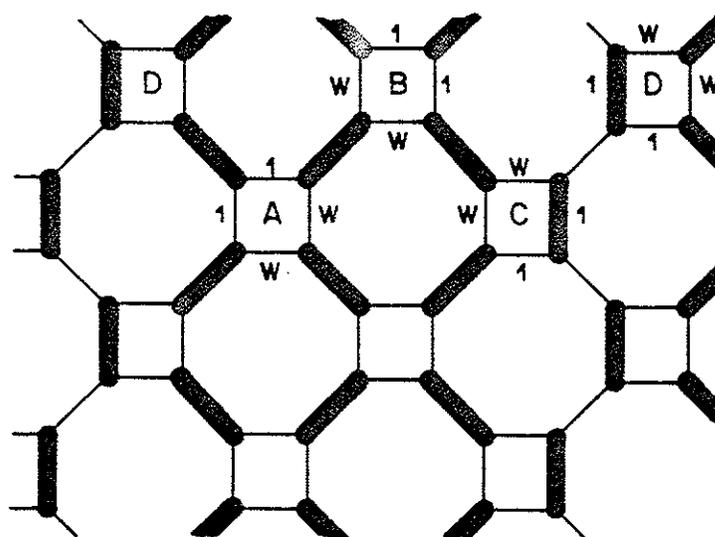


Fig. F-21: Estado fundamental para  $r = \delta/\epsilon > 2$ .

Para  $r > 2$  temos

$$\rho_z = 6 \quad , \quad \rho_w = 0 \quad , \quad \rho_1 = 2 \quad , \quad (F.33)$$

apontando para o estado fundamental mostrado na Fig. F-21. Existem numa célula unitária seis dímeros  $z$  nas arestas unindo os quadrados elementares, e um dímero de energia zero em cada um dos quadrados C e D. O estado fundamental não é degenerado, e a energia interna e a entropia são

$$\frac{E}{N} = 6\varepsilon \quad , \quad \frac{S}{N} = 0 \quad . \quad (F.34)$$

Para  $1 < r < 2$  temos

$$\rho_z = \rho_w = 2 \quad , \quad \rho_1 = 4 \quad , \quad (F.35)$$

sugerindo o estado fundamental mostrado na Fig. F-22. Este estado fundamental pode ser obtido a partir do estado fundamental da Fig. F-20 unindo-se os quadrados A e B por meio dos dímeros tipo  $z$ . A degenerescência desse estado fundamental é  $\Omega = (2^2)^N$ . A energia interna e a entropia residual são

$$\frac{E}{N} = 2\varepsilon + 2\delta \quad , \quad \frac{S}{Nk_B} = 2 \ln 2 \quad . \quad (F.36)$$

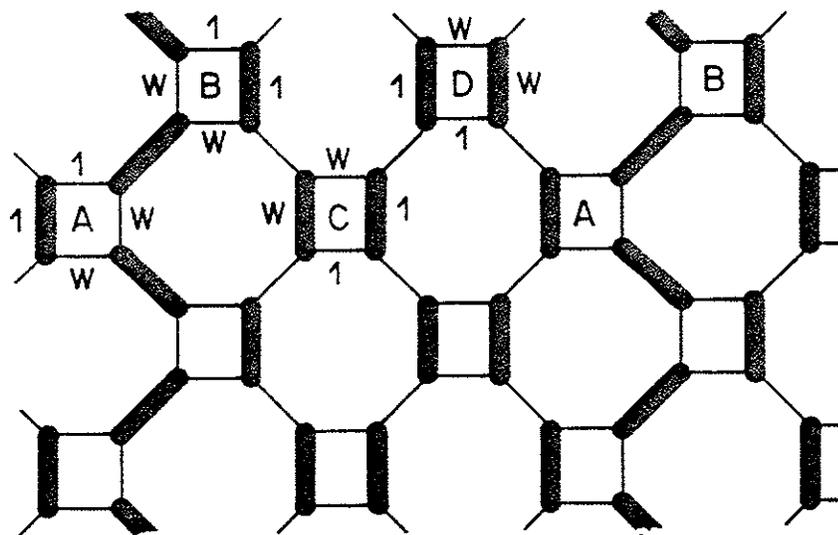


Fig. F-22: Estado fundamental para  $1 < r < 2$ . Os dímeros nos quadrados C e D podem ocupar qualquer par de arestas opostas.

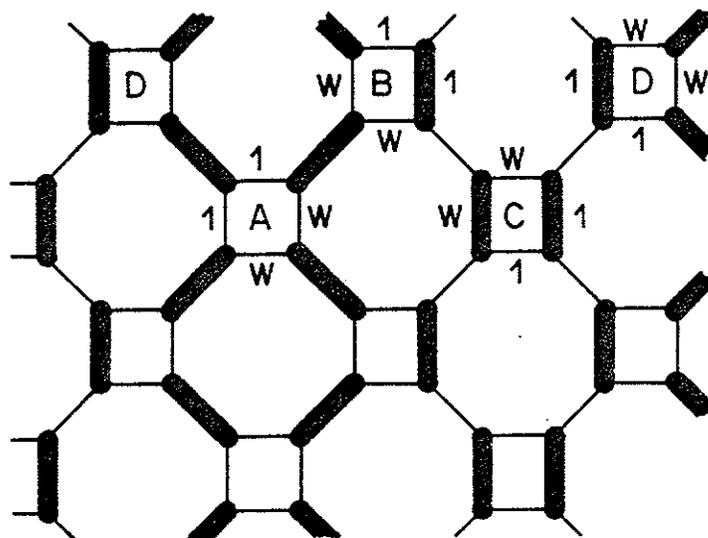


Fig. F-23: Um possível estado fundamental para  $r = 2$ .

Para  $r = 1$  os estados fundamentais possíveis são aqueles das Figs. F-20 e F-22. A degenerescência é neste caso  $\Omega = (2^4)^N + (2^2)^N$ . A energia interna e a entropia residual são aquelas dadas pela Eq. (F.32).

Para  $r = 2$  são possíveis os estados fundamentais das Figs. F-21 e F-22. Além disso são possíveis os estados fundamentais que se obtém a partir da configuração dos dímeros da Fig. F-21 colocando-se dois dímeros nos quadrados tipo C ou tipo D, como na Fig. F-23. A degenerescência é neste caso  $\Omega = 1 + (2^2)^N + 2\sqrt{N} 2^N$ . No limite termodinâmico a energia interna e a entropia residual são aquelas dadas pela Eq.(F.36).

Neste ponto é interessante relacionar os resultados acima com o diagrama de fases  $T-r$  da Fig. F-6. Supondo-se que ocorre uma transição de primeira ordem entre as fases D e E nas vizinhanças do ponto  $r = 1$  e  $T = 0$ , a inclinação da linha de transição será dada pela "equação de Clausius-Clapeyron"

$$\frac{dT}{dr} = \frac{N \varepsilon \Delta \rho_w}{\Delta S} \quad (\text{F.37})$$

onde usamos o fato de que o parâmetro termodinâmico conjugado a  $r = \delta/\varepsilon$  é

$$\frac{\partial F}{\partial r} = \frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial}{\partial w} (-\beta^{-1} \ln Z) = N \varepsilon \rho_w \quad (\text{F.38})$$

Substituindo-se os valores de  $\rho_w$  e  $S$  nas fases D e E obtemos

$$\frac{dT}{dr} = \frac{\varepsilon}{k_B} \frac{1}{\ln 2} \quad (\text{F.39})$$

Este resultado está de acordo com as inclinações das linhas críticas 2 e 4, Eq. (F.11) e (F.13), para  $r = 1$  e  $T = 0$ .

Analogamente, utilizando-se a "equação de Clausius-Clapeyron" para a transição entre as fases A e D obtemos também o resultado (F.39), que está de acordo com as inclinações das linhas críticas 1, 3 e 4, Eqs. (F.10), (F.12) e (F.13), no ponto  $r = 2$  e  $T = 0$ .

Examinando os diferentes estados fundamentais podemos identificar basicamente dois tipos de cadeias de dímeros no sentido vertical. Uma dessas cadeias, que denominaremos de cadeias do tipo Z, é formada por uma sequência de dímeros tipo z, como está ilustrado na Fig. F-24. A outra cadeia, que denominaremos de cadeias do tipo W, é formada por uma sequência de quadrados elementares com dois dímeros, como mostrado na Fig. F-24. Com essa interpretação, o estado fundamental para  $r < 1$  é uma sequência compacta de cadeias tipo W que podemos representar sob a forma ... WWWWWW ... , enquanto para  $r > 2$  o estado fundamental é uma sequência compacta de cadeias tipo Z, ou esquematicamente ... ZZZZZZ ... . Já para  $1 < r < 2$  as cadeias tipo Z e tipo W se alternam sob a forma ... ZWZWZW ... . Acreditamos que a linha de transição 2 é caracterizada pelo surgimento de cadeias tipo Z numa matriz formada pelas cadeias W, ... WWWWZWWW ... , enquanto a linha de transição 3 é caracterizada pelo surgimento de cadeias tipo W numa matriz formada pelas cadeias tipo Z, ... ZZZZWZZZ ... . Já a linha de transição 4 seria caracterizada, para valores de  $r = \delta/\epsilon$  pequenos, pelo surgimento de cadeias tipo W numa matriz formada pela sequência alternada de cadeias Z e W, ... ZWZWZWWZWWZW ... , e para valores grandes de  $r$  pelo surgimento de cadeias tipo Z, ... ZWZWZWWZZWZWZW ... . Finalmente a linha de transição 1 do tipo Ising poderia sinalizar a equivalência entre as cadeias tipo Z e cadeias tipo W .

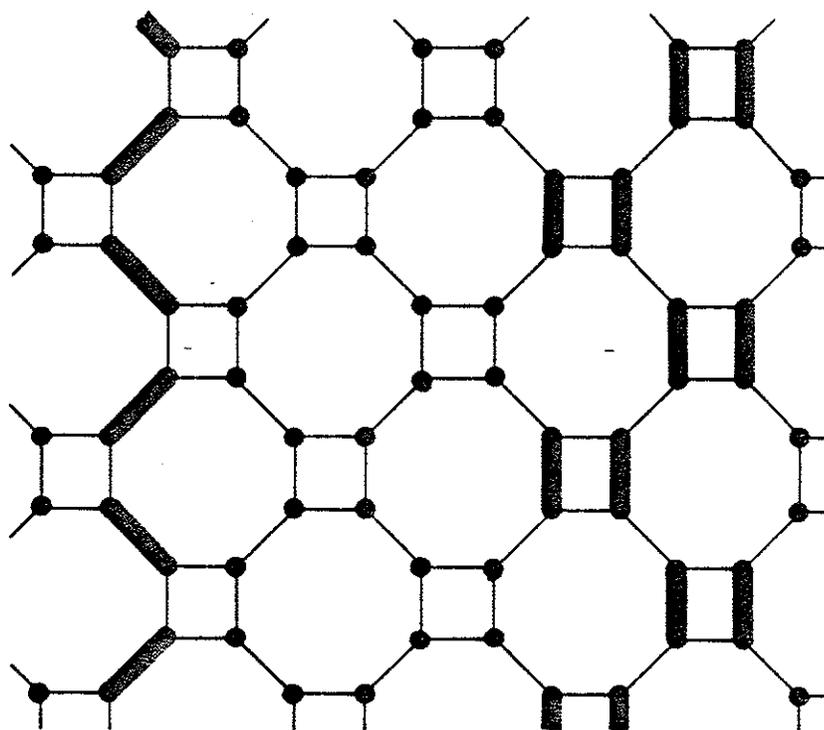


Fig. F-24: Cadeias de dímeros tipo Z (à esquerda) e tipo W (à direita).

## G. CONCLUSÃO

Apesar da solução exata dos modelos de dímeros em redes planares ser conhecida há trinta anos, somente modelos relativamente simples tinham sido investigados. Nesta tese consideramos alguns modelos mais complexos e demonstramos que podem ocorrer comportamentos termodinâmicos e críticos bastante ricos, como uma sequência de até cinco transições de fase. Essas transições puderam ser interpretadas fisicamente considerando-se as cadeias de dímeros excitados nesses modelos.

## H. REFERÊNCIAS

- Bak, P. (1982) *Rep. Prog. Phys.* 45, 587.
- Baxter, R.J. (1968) *J. Math. Phys.* 9, 650.
- Bhattacharjee, S.M. (1984) *Tese de doutoramento*, Carnegie—Mellon University.
- Bohr, T. (1982) *Phys. Rev. B* 25, 6981.
- Chang, T.S. (1939) *Proc. Roy. Soc. (London)* A 169, 512.
- Cohen, E.G.D., De Boer, J. e Salsburg, Z.W. (1955) *Physica* 21, 137.
- Elser, V. (1984) *J. Phys. A* 17, 1509.
- Fisher, M.E. e Temperley, H.N.V. (1960) *Rev. Mod. Phys.* 32, 1029.
- Fisher, M.E. (1966) *J. Math. Phys.* 7, 1776.
- Fisher, M.E. e Fisher, D.S. (1982) *Phys. Rev. B* 25, 3192.
- Fisher, M.E. (1984) *J. Stat. Phys.* 34, 667.
- Fisher, M.E. (1989) Carta a J.F. Nagle.
- Fowler, R.H. e Rushbrooke, G.S. (1937) *Trans. Faraday Soc.* 33, 1272.
- Gardner, M. (1959) *Mathematical Puzzles and Diversions*, cap. 9, prob. 30, Simon and Schuster, New York.
- Gaunt, D.S. (1969) *Phys. Rev.* 179, 174.
- Gradshteyn, I.S. e Ryshik, I.M. (1980) *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, London.
- Green, H.S. e Leipnik, R. (1960) *Rev. Mod. Phys.* 32, 129.
- Heilmann, O.J. e Lieb, E.H. (1970) *Phys. Rev. Lett.* 24, 1412.
- Kardar, M. e Shankar, R. (1985) *Phys. Rev. B* 31, 1525.
- Kasteleyn, P.W. (1961) *Physica* 27, 1209.
- Kasteleyn, P.W. (1963) *J. Math. Phys.* 4, 287.
- Katsura, S. e Inawashiro, S. (1960) *Rev. Mod. Phys.* 32, 1031.
- Lieb, E.H. (1967) *J. Math. Phys.* 8, 2339.

- McCoy, B.M. e Wu, T.T. (1973) *The Two-Dimensional Ising Model*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts.
- Miller, A.R. (1942) *Proc. Camb. Phys. Soc.* **38**, 109.
- Montroll, E.W. (1964) *Applied Combinatorial Mathematics*, ed. E.F. Beckenback, cap. 4, Wiley, New York.
- Morita, T. (1987) *Physica* **144A**, 118.
- Nagle, J.F. (1966) *Phys. Rev.* **152**, 190.
- Nagle, J.F. e Allen, G.R. (1971) *J. Chem. Phys.* **55**, 2708.
- Nagle, J.F. (1975) *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1150.
- Nagle, J.F. e Yokoi, C.S.O. (1987) *Phys. Rev. B* **35**, 5307.
- Nagle, J.F. e Yokoi, C.S.O. e Bhattacharjee, S.M. (1989) *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb e J.L. Lebowitz, vol. 13, cap. 2, Academic Press, New York.
- Onody, R.N. e Kurak, V. (1988) *Phys. Rev. B* **38**, 5061.
- Orr, W.J.C. (1944) *Trans. Faraday Soc.* **40**, 306.
- Pokrovsky, V.L. e Talapov, A.L. (1979) *Phys. Rev. Lett.* **42**, 65.
- Rujan, P., Uimin, G. e Selke, W. (1985) *Phys. Rev. B* **32**, 7453.
- Runnels, L.K. (1970) *J. Math. Phys.* **11**, 842.
- Rushbrooke, G.S., Scoins, H.I. e Wakefield, A.J. (1953) *Discussions Faraday Soc.* **15**, 57.
- Salinas, S.R. e Nagle, J.F. (1974) *Phys. Rev. B* **9**, 4920.
- Temperley, H.N.V. e Fisher, M.E. (1961) *Phil. Mag.* **6**, 1061.
- Thompson, C.J. (1972) *Mathematical Statistical Mechanics*, Princeton University Press.
- Yokoi, C.S.O., Nagle, J.F. e Salinas, S.R. (1986) *J. Stat. Phys.* **44**, 729.