

TERMODINÂMICA E DINÂMICA DOS MODELOS DE ISING E ISING NUM CAMPO
TRANSVERSO: APLICAÇÃO A SISTEMAS FERROELÉTRICOS HIDROGENADOS DE
BAIXA DIMENSIONALIDADE

João Antonio Plascak

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do Grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Junho - 1982



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
30.000 - BELO HORIZONTE — MG

A presente tese, intitulada : "TERMODINÂMICA E DINÂMICA DOS MODELOS DE ISING E ISING NUM CAMPO TRANSVERSO : APLICAÇÃO A SISTEMAS FERRO ELÉTRICOS HIDROGENADOS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE", de autoria de JOÃO ANTONIO PLASCAK, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do Grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS em 09 de Junho de 1982.

Francisco César de Sã Barreto

- Orientador do Candidato
- Presidente da comissão examinadora

Ricardo Schwartz Schor

Alair Silvério Chaves

Sílvio Roberto Salinas

Lindberg Lima Gonçalves

Ā Maricēu

AGRADECIMENTOS

- ao Professor Francisco Cesar de Sã Barreto pela orientação e incentivo
 - aos Professores Silvio R. Salinas, Nilton P. Silva, Antonio Sêrgio T. Pires e Lindberg L. Gonçalves pela inestimável co - orientação em vários tópicos deste trabalho
 - aos Professores Cesar e Salinas pela grande influência intelectual que exerceram sobre mim
 - ao Professor Wagner Figueiredo pelas valiosas discussões durante uma reunião da SBPC em Salvador
 - ao Professor Roberto Nogueira pela valiosa ajuda na parte computacional
 - ã Maria Helena e Idalina pelo penoso trabalho de datilografia e diagramação
 - ao pessoal da Secretaria do Departamento de Física pelo atendimento amigo e eficiente
 - aos operadores e consultores do CCE
 - ao João pela confecção dos gráficos
 - aos alunos do Curso de Física Geral
 - ao CNPq e FINEP pelo apoio financeiro
 - a todos os colegas da UFMG e USP pelo apoio intelectual, moral e afetivo durante a realização deste trabalho
- enfim, a todo o Departamento, pela maneira tão carinhosa que nos recebeu nessa cidade de tão belo horizonte.

RESUMO

O propósito do presente trabalho é o de estudar as propriedades termodinâmicas e dinâmicas dos modelos de Ising e Ising num campo transverso. As propriedades termodinâmicas são obtidas utilizando-se o formalismo variacional baseado na desigualdade de Bogoliubov para a energia livre. O modelo de Ising anisotrópico é estudado na aproximação de cadeia dupla (ACD) enquanto que o modelo de Ising anisotrópico num campo transverso é estudado na aproximação de cadeia linear (ACL). Uma boa concordância com os dados experimentais dos cristais ferroelétricos quasi-unidimensionais PbDPO_4 e PbHPO_4 é obtida utilizando-se, respectivamente, a ACD e ACL. A versão compressível do modelo de Ising anisotrópico é estudada na aproximação ACL e uma tentativa de se reproduzir o diagrama de fases experimental do cristal CsD_2PO_4 é apresentada. A dinâmica do modelo de Ising unidimensional num campo transverso é estudada utilizando-se a representação de fração continuada de Mori para a função relaxação longitudinal. Vários tipos de cortes propostos na literatura para essa fração continuada são analisados. Finalmente, a dinâmica do modelo de Ising tridimensional anisotrópico é obtida através do conhecimento da dinâmica do modelo unidimensional utilizando-se um método onde o problema de cadeias lineares acopladas se reduz ao de uma cadeia linear num campo efetivo.

ABSTRACT

The subject of the present work is to study the thermodynamic and the dynamic properties of the Ising model and the Ising model in a transverse field. The thermodynamic properties are obtained by using a variational principle based on Bogoliubov's inequality for the free energy. The anisotropic Ising model is studied in a double chain approximation (ACD) while the Ising model in a transverse field is studied in a linear chain approximation (ACL). Good fittings of the experimental data for the quasi-one-dimensional ferroelectric crystals PbDPO_4 and PbHPO_4 are obtained by using the ACD and ACL, respectively. A compressible anisotropic Ising model is studied using ACL and a fitting of the experimental phase diagram of the crystal CsD_2PO_4 is presented. The dynamic properties of the one-dimensional Ising model in a transverse field is studied by using Mori's continued fraction representation for the longitudinal relaxation function. Several cut-off proposed in the literature for this continued fraction are analysed. Finally, the dynamic properties of the anisotropic three-dimensional Ising model in a transverse field is obtained from the knowledge of the dynamic properties of the one-dimensional model by using a procedure where the problem of coupled chains is reduced to that of a single chain in a effective field.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Modelos Teóricos	1
1.2 - Alguns Sistemas Físicos Reais Descritos por Ha miltonianos de Ising	3
1.3 - Objetivos	10
 CAPÍTULO 2 - ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	 12
2.1 - <i>Sistemas Rígidos</i>	14
2.1.1 - Modelo de Ising	14
2.1.2 - Modelo de Ising num Campo Transverso ..	32
2.2 - <i>Sistemas Compressíveis</i>	44
2.2.1 - Modelo de Ising Compressível	45
2.2.2 - Modelo de Ising Compressível num Campo Transverso	55
2.3 - <i>Conclusões</i>	57
 CAPÍTULO 3 - ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICAS	 59
3.1 - <i>Dinâmica do Modelo Unidimensional</i>	60
3.1.1 - Procedimento Teórico	60
3.1.2 - Análise dos Momentos e Funções de Cor te da Função Relaxação	66
3.1.3 - Resultados dos Cortes de De Raedt e De Raedt	72
3.1.4 - Comprimento de Correlação	79
3.2 - <i>Dinâmica do Modelo Tridimensional Anisotrópico</i>	83
3.3 - <i>Conclusões</i>	91
 CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES GERAIS	 93

	Página
APÊNDICE A - FRAÇÃO CONTINUADA DE MORI	95
APÊNDICE B - APROXIMAÇÃO C-CÍCLICA E C-CÍCLICA-MELHORADA	102
B.1 - Diagonalização do Hamiltoniano e Funções de Correlação Dinâmicas	102
B.2 - Aproximação C-Cíclica	104
B.3 - Aproximação C-Cíclica-Melhorada	105
B.4 - Funções de Correlação Estáticas	106
APÊNDICE C - APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO EM SISTEMAS QUASI-UNIDIMENSIONAIS	108
REFERÊNCIAS	110.

ÍNDICE DAS FIGURAS E TABELAS

Página

CAPÍTULO 1

- Figura 1.1 - Estrutura Cristalina do PbHPO_4 e CsH_2PO_4	6
- Figura 1.2 - Modelo Teórico para os Cristais PMP e CDP	7
- Figura 1.3 - Diagrama de Fases Experimental do Cristal CDP	9
- Tabela 1-I - Dados Experimentais Relativos ao Diagrama de Fases da Figura 1.3	9

CAPÍTULO 2

- Figura 2.1(a) - Ajuste da Polarização Espontânea do PbDPO_4 (ACL)	18
- Figura 2.1(b) - Ajuste da Constante Dielétrica do PbDPO_4 (ACL) .	19
- Figura 2.2 - Cadeia de Ising Dupla	21
- Figura 2.3 - $k_B T_C / J_1$ em Função de J_2 / J_1	27
- Figura 2.4(a) - Ajuste da Polarização Espontânea do PbDPO_4 (ACD)	30
- Figura 2.4(b) - Ajuste da Constante Dielétrica do PbDPO_4 (ACD) .	31
- Figura 2.5 - Cadeia Linear com n Spins Livres e (N-2n) Spins Desconexos	32
- Figura 2.6 - $k_B T_C / 6J$ em Função de $\Omega / 6J$	39
- Figura 2.7(a) - Ajuste da Polarização Espontânea do PbHPO_4 (ACL)	42
- Figura 2.7(b) - Ajuste da Constante Dielétrica do PbHPO_4 (ACL) .	43
- Figura 2.8 - Esquema do Diagrama de Fases Teórico p-T	48
- Figura 2.9 - Esquema Detalhado do Diagrama de Fases p-T	50
- Figura 2.10 - Um Comportamento Não Linear do $J_3(v)$	51
- Figura 2.11 - Esquema do Diagrama de Fases no plano p-T	52
- Figura 2.12 - Ajuste do Diagrama de Fases Experimental do Cristal CsD_2PO_4	54
- Tabela 2-I - $k_B T_C / J_1$ para o Modelo Bidimensional Anisotrópico	28
- Tabela 2-II - $k_B T_C / J_1$ para o Modelo Tridimensional Anisotrópico	28
- Tabela 2-III - Valores Limites do Modelo Isotrópico Segundo \bar{V}_a rias Aproximações	41
- Tabela 2-IV - Parâmetros Teóricos do Ajuste da Figura 2.12 ...	55

CAPÍTULO 3

- Figura 3.1 - Região de Validade da Aproximação C-Cíclica	68
- Figura 3.2 - Domínio de Validade das Aproximações de Três e Quatro-Polos com os Cortes de Lovesey e Meserve	70
- Figura 3.3 - $\text{Re}\psi^{ZZ}(q,\omega)$ em Função de ω na Aproximação de Três-Polos com o Corte de De Raedt e De Raedt	73
- Figura 3.4 - $\text{Re}\psi^{ZZ}(q,\omega)$ em Função de ω na Aproximação de Quatro Polos com o Corte de De Raedt e De Raedt	74
- Figura 3.5 - $\text{Re}\psi^{ZZ}(q,\omega)$ em Função de ω para Vários Valores de T, q e α na Aproximação de Três-Polos com o Corte de De Raedt e De Raedt	75
- Figura 3.6 - $\text{Re}\psi^{ZZ}(q,\omega)$ em Função de ω para Vários Valores de T, q e α na Aproximação de Quatro-Polos com o Corte de De Raedt e De Raedt	76
- Figura 3.7 - $\text{Re}\psi^{ZZ}(q,\omega)$ em Função de ω para $T=\infty$	77
- Figura 3.8 - $\text{Re}\psi^{ZZ}(q,\omega)$ em Função de ω para $k_B T/J=1$	78
- Figura 3.9 - Inverso do Comprimento de Correlação	81
- Figura 3.10- $k_B T_c/3J_{//}$ em Função de $\Omega/6J_{//}$	85
- Figura 3.11- $S^{ZZ}(q,\omega)$ em Função de ω Mostrando o Caráter de Pico Central	88
- Figura 3.12- $S^{ZZ}(q,\omega)$ em Função de ω Mostrando os Modos Coletivos	89
- Figura 3.13- Intensidade e Semi-Largura do Pico Central	90
- Tabela 3-I - Valores Limites do Modelo Isotrópico Segundo Várias Aproximações	86

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESSE TRABALHO

SEÇÃO 2.1.1

"A Double Chain Approximation to the Ising Model", J.A. Plascak and N.P. Silva, Phys. Status Solidi b110 (1982) 669

SEÇÃO 2.1.2

"Tunnelling Model for Quasi-one-dimensional Hydrogen-bonded Crystals", J.A. Plascak and S.R. Salinas, submetido a Phys. Status Solidi b

SEÇÃO 2.2.1

"Anisotropic Compressible Ising Model for Quasi-one-dimensional Hydrogen-bonded Ferroelectrics", J.A. Plascak, F.C. Sã Barreto, and S.R. Salinas, a ser publicado em Solid State Comm.

SEÇÕES 3.1.1, 3.1.4 E 3.2

"Dynamics of the Strong-anisotropic Three-dimensional Ising Model in a Transverse Field", J.A. Plascak, F.C. Sã Barreto, and A.S.T. Pires, submetido a Phys. Rev. B

SEÇÕES 3.1.1, 3.1.2 E 3.1.3

"A Continued Fraction Representation for the Transverse Ising Model", J.A. Plascak, F.C. Sã Barreto, A.S.T. Pires, and L.L.Gonçalves, a ser redigido e submetido provavelmente a J.Phys.C.

INTRODUÇÃO

1.1 - Modelos Teóricos

i) Modelo de Ising

O modelo de Ising (Brush 1967), desde que foi proposto por Lenz (1920), tem sido generalizado e amplamente estudado. Esse modelo é dado por

$$H_I = - J \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i, \quad (1.1)$$

onde a primeira soma se estende sobre pares de vizinhos mais próximos, sendo J a correspondente energia de interação, h é o campo externo e $\sigma_i = \pm 1$. A solução exata da versão unidimensional de (1.1), obtida por Ising (1925), não apresenta qualquer singularidade nas funções termodinâmicas, o que implica na inexistência de uma transição a um estado ordenado para qualquer temperatura diferente de zero. Já o modelo bidimensional, cuja solução exata a campo externo nulo foi primeiramente obtida por Onsager (1944), apresenta uma transição de fase de segunda ordem numa temperatura bem definida T_c . Nesse caso, certas funções termodinâmicas como, por exemplo, o calor específico, divergem na temperatura de transição. A dificuldade de se obter, até o presente, uma solução exata para esse modelo em três dimensões, levou ao aprimoramento de inúmeras técnicas aproximadas, entre as quais, pode - se citar : o campo molecular de Weiss (ou aproximação

de campo médio), que é a aproximação mais rudimentar; a aproximação de Be the-Peierls, que reproduz o resultado exato do modelo de Ising em uma di mensão a campo nulo; e expansões em séries de altas e baixas temperaturas, que fornecem a localização mais precisa da temperatura de transição (ve ja, por exemplo, Domb 1974). Mais recentemente, esse modelo tem sido es tudado através de uma nova técnica, chamada Grupo de Renormalização (Domb e Green 1976).

Como se pode notar, o modelo descrito por (1.1) não possui uma dinâmica própria, pois as derivadas temporais de suas variáveis dinâ micas são sempre nulas. Entretanto, a mecânica estatística dependente do tempo para esse modelo pode ser estudada supondo que $\sigma_i = \sigma_i(t) = \pm 1$ e que a transição entre esses dois estados seja dada probabilisticamente devido ã interação entre esse sistema e um grande reservatório de calor a uma temperatura constante. Esse modelo foi primeiramente sugerido por Glauber (1963) no estudo do caso unidimensional, onde a susceptibilidade dinâmica pode ser obtida de uma forma exata, e estendido ao modelo de Ising em duas e três dimensões por Suzuki e Kubo (1968) num tratamento de campo médio.

ii) Modelo de Ising num Campo Transverso

O modelo de Ising num campo transverso, o qual é bastante adequado na descrição de propriedades de inúmeros sistemas físicos reais, como por exemplo, as transições de fase tipo ordem-desordem que ocorrem em cristais ferroelétricos com ligações de hidrogênio (Stinchcombe 1973A), pode ser escrito como

$$H_T = -J \sum_{i,j} \sigma_i^z \sigma_j^z - \Omega \sum_i \sigma_i^x, \quad (1.2)$$

onde Ω é o campo transverso e σ_i^v , $v = x, y, z$, são dados pelas matrizes de Pauli. Esse modelo pode ser resolvido exatamente somente em sua versão u nidimensional, o qual é um caso particular do modelo X-Y proposto por Lieb e colaboradores (1961) e extensamente estudado posteriormente por Niemeijer (1967), Pfeuty (1970), Barouch e McCoy (1971), entre outros. Nesse caso, para Ω menor que um certo Ω_c^0 , o sistema se comporta de maneira idên tica ao modelo de Ising, ou seja, ele se ordena somente em $T = 0$. Entre tanto, para $\Omega > \Omega_c^0$ esse ordenamento desaparece mesmo no estado fundamen tal (Pfeuty 1970). Pode-se ainda mostrar que esse modelo unidimensional

em $T = 0$ na variável $\Omega - \Omega_C^0$ é equivalente ao modelo de Ising em duas dimensões, a campo nulo, na variável $T - T_C$ (Pfeuty 1970, Young 1975, Hertz 1976). Embora essas propriedades estáticas sejam todas obtidas exatamente, certas funções dinâmicas, tal como a função de correlação longitudinal dependente do tempo $\langle \sigma_i^Z(t) \sigma_j^Z(0) \rangle$, só podem ser obtidas segundo certas aproximações, como por exemplo, a aproximação c-cíclica (Mazur e Siskens 1973, 1974) e a aproximação c-cíclica-melhorada (Gonçalves 1977 e 1980). Quanto ao modelo em três dimensões, os cálculos aproximados mais conhecidos são de campo médio usual (Veja, por exemplo, Blinc e Zeks 1974), a aproximação de aglomerados (Blinc e Svetina 1966, Vaks e Zinenko 1973, Mori 1981), e os resultados de expansões em série de altas temperaturas (Elliott e Wood 1971, Yanase e colaboradores 1976). Em todas essas aproximações, a temperatura de transição diminui à medida que o campo transversal aumenta, até se anular para um certo Ω_C . Para $\Omega > \Omega_C$ nenhuma transição ocorre.

Ao contrário do modelo de Ising, o modelo descrito por (1.2) possui uma dinâmica própria, pois nesse caso as derivadas temporais das variáveis dinâmicas não são nulas. Estudos dessas propriedades dinâmicas, em $T = \infty$ e $T = T_C$, foram feitos por Chock e colaboradores (1971) e Moore e Williams (1972) que resolveram numericamente as equações cinéticas para as funções de correlação de spins. Stinchcombe (1973B) calculou essas funções de correlação através de uma expansão perturbativa e Cheung (1974) usou a representação de fração continuada de Mori para obter a função de relaxação longitudinal. Uma extensão desse estudo a todo intervalo de temperatura $T_C < T < \infty$ foi feita por Tommet e Huber (1975) também usando a representação de fração continuada de Mori.

1.2 - Alguns Sistemas Físicos Reais Descritos por Hamiltonianos de Ising

Vários sistemas que apresentam transição de fase do tipo ordem-desordem são caracterizados pela presença das chamadas pontes de hidrogênio, que são ligações que frequentemente unem sempre dois átomos de oxigênio. Nessas ligações, as quais podem ser representadas por $O \cdots H - O$, supõe-se que os íons de hidrogênio estejam submetidos a um duplo poço de potencial, com dois mínimos próximos aos dois oxigênios nas extremidades. No estado desordenado, ambos os mínimos são igualmente prováveis de serem

ocupados pelo íon de hidrogênio, enquanto que abaixo de uma certa temperatura crítica T_c esses íons se ordenam numa posição assimétrica provocando, geralmente, o aparecimento de uma polarização espontânea no cristal. Esse modelo estatístico para a ligação de hidrogênio foi originariamente proposto por Pauling (1935) para explicar a entropia residual do gelo e posteriormente por Slater (1941) para descrever a transição de fase do cristal ferroelétrico KH_2PO_4 (abreviado KDP). Técnicas mais recentes de difração de neutrons realmente confirmam a posição assimétrica dos protons em várias dessas ligações. Através desse modelo estatístico para a ligação O...H-O surgem os chamados modelos de vértices, que se baseiam nas seguintes "regras do gelo" (Pauling 1935):

- i) cada ligação O...H-O deve conter um e apenas um íon de hidrogênio;
- ii) no entorno de cada vértice deve haver dois e apenas dois íons de hidrogênio.

No caso do gelo, os vértices são compostos pelos átomos de oxigênio, enquanto que no cristal KH_2PO_4 , os vértices são compostos pelos grupos fosfatos (PO_4). É fácil de ver que a regra ii) mantém a neutralidade elétrica de cada vértice, a qual pode ser ignorada em estudos mais realistas. Assumindo as duas regras acima e energias convenientes para os vários tipos de configurações no entorno de cada vértice, Slater efetuou um cálculo aproximado da função de partição para esse modelo, e obteve uma transição de fase de primeira ordem numa temperatura crítica bem definida T_c de um estado desordenado para um estado ordenado apresentando uma polarização espontânea, em concordância com os resultados observados experimentalmente no KDP.

Devido ao fato do íon de hidrogênio nas ligações O...H-O poder ocupar somente duas posições distintas, uma formulação mais elegante do modelo de vértices pode ser obtida associando-se a cada ligação de hidrogênio uma variável de pseudo-spin $\vec{\sigma} = (\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z)$, com σ^v dado pelas matrizes de Pauli. Nesse caso, o efeito quântico do tunelamento do íon de hidrogênio de um para outro mínimo no duplo poço de potencial, efeito este importante na descrição do mecanismo básico dessas transições de ordem-desordem (Blinic 1960), pode ser levado em conta. O modelo teórico proposto por De Gennes (1963) para esses tipos de cristais ferroelétricos é

o modelo de Ising num campo transversal dado por (1.2), onde nesse caso, J representa a interação geral entre as ligações de hidrogênio i e j , e Ω é a energia de tunelamento. A importância desse efeito quântico do tunelamento está fundamentada nos resultados observados experimentalmente na temperatura de transição, a qual é sempre maior nos compostos deuterados do que nos hidrogenados (no KDP tem-se $T_C^D - T_C^H = 90K$). Isto se deve ao fato do íon de deutério possuir massa maior do que o íon de hidrogênio e, portanto, ser menos provável de tunelar de um para outro mínimo. Os cálculos aproximados mencionados na seção anterior para o modelo de Ising num campo transversal predizem esses resultados. Os efeitos do tunelamento em cristais deuterados podem, em primeira aproximação, ser desprezados.

Como no KDP, e em seus isomorfos, as ligações de hidrogênio estão dispostas espacialmente numa rede de coordenação tetraédrica, o modelo de pseudo-spin dado por (1.2) deve ser tomado em três dimensões a fim de se descrever as propriedades desse cristal. Embora somente cálculos aproximados possam ser obtidos, vários resultados experimentais podem ser descritos através de um formalismo microscópico como, por exemplo, o aumento na temperatura de transição sob deuteração.

Ao contrário do KDP, alguns cristais, como o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SCD) apresentam ligações de hidrogênio dispostas em camadas, sem qualquer contato protônico entre as camadas. Esses cristais exibem, portanto, sob o ponto de vista estatístico, um nítido caráter bidimensional. Salinas e Nagle (1974) propuseram, e resolveram exatamente, um modelo de dímeros numa rede planar para a transição de fase ordem-desordem no SCD. Embora com algumas discrepâncias, levantadas posteriormente por Plascak e Salinas (1981), foi possível explicar a divergência simétrica do calor específico no entorno da temperatura de transição. Esses resultados mostram que, embora os sistemas físicos reais sejam obviamente tridimensionais, o conhecimento de soluções aproximadas, bem como de soluções exatas em dimensões menores, é de grande importância no tratamento teórico de alguns desses compostos.

Mais recentemente, uma nova classe de cristais ferroelétricos, como o PbHPO_4 (PMP) e o CsH_2PO_4 (CDP), bem como seus isomorfos deuterados, tem sido amplamente estudada, tanto experimental como teoricamente. O PbHPO_4 e seu isomorfo deuterado sofrem uma transição de fase de segunda ordem ferroelétrica-paraelétrica respectivamente em 37°C e 179°C (Ne

gran e colaboradores 1974), enquanto que no CsH_2PO_4 e em seu isomorfo de uterado a transição ocorre respectivamente em $-119,5^\circ\text{C}$ e $-5,5^\circ\text{C}$ (Levstik e colaboradores 1975), sendo que nesses últimos compostos não há ainda evidiência conclusiva quanto ao caráter da transição [alguns resultados indicam ser de primeira ordem (Levstik e colaboradores 1975), embora nenhum calor latente tenha sido detetado através de medidas calorimétricas (Yasuda e colaboradores 1979)]. A principal característica desses cristais reside no fato das ligações de hidrogênio estarem dispostas ao longo de cadeias unidimensionais. Enquanto que no PMP não existe qualquer contato protônico entre as cadeias (Negrán e colaboradores 1974), no CDP existe uma ligação de hidrogênio unindo cadeias segundo planos, porém os prótons nessas ligações permanecem ordenados mesmo na fase paraelétrica (Uesu e Kobayashi 1976, Frazer e colaboradores 1979). Portanto, sob o ponto de vista estatístico, esses cristais são de caráter nitidamente unidimensional. Suas estruturas cristalinas estão mostradas esquematicamente na figura 1.1.

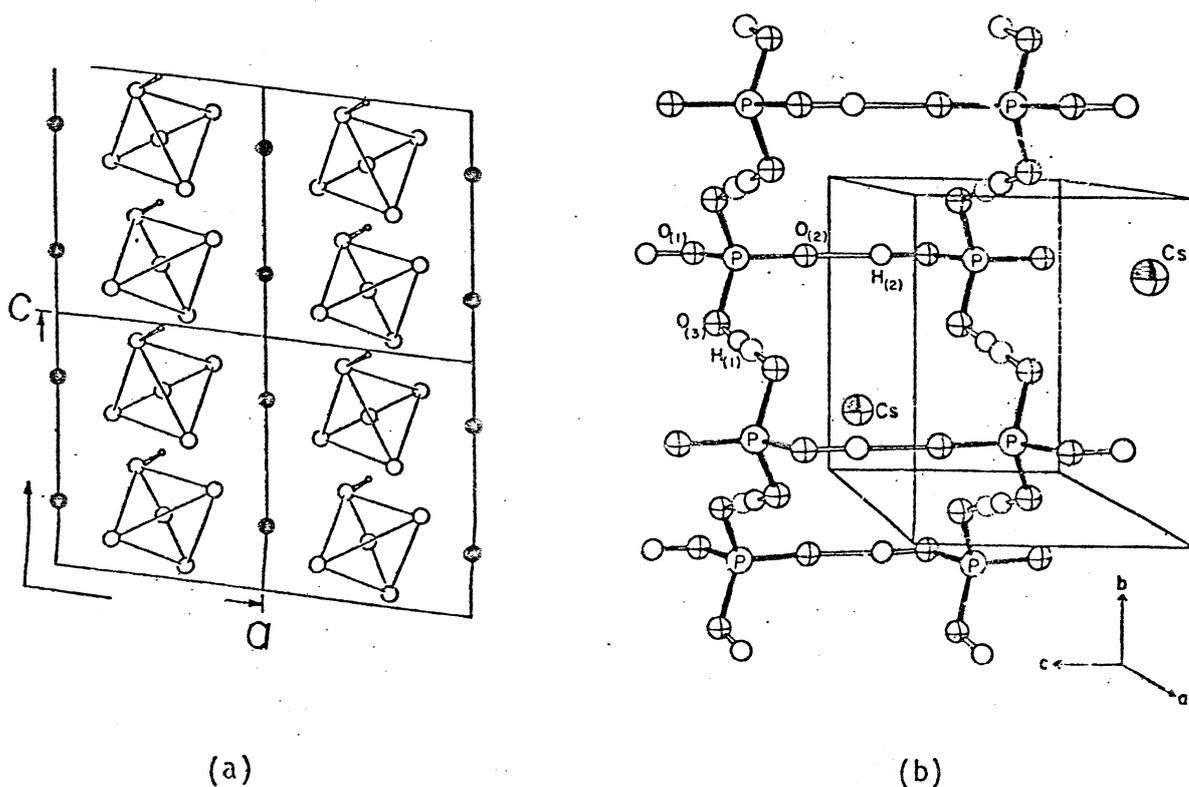


Figura 1.1 - a) Projeção no plano ac da estrutura cristalina do PbHPO_4 a abaixo de T_c . Os círculos cheios representam os átomos de Pb e os círculos menores os prótons. b) Estrutura cristalina

do CsH_2PO_4 . As ligações de hidrogênio onde o próton pode ocupar duas posições assimétricas estão representadas pelos círculos contínuos e pontilhados. A ligação de hidrogênio $H_{(2)}$ é sempre ordenada.

Do ponto de vista teórico, os cristais PMP e CDP podem ser representados por uma rede cúbica simples, onde cada sítio é ocupado por um grupo PO_4 . Uma seção plana dessa rede está representada na figura 1.2 com as respectivas ligações de hidrogênio, onde somente a condição i) das regras do gelo foi obedecida, permitindo-se a existência de íons. Pode-se notar que há somente três possíveis configurações no entorno de cada ponto da rede (ou vértice): a presença de somente um próton próximo, ao qual

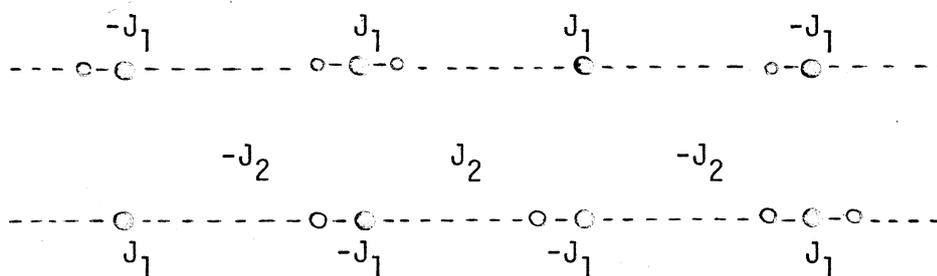


Figura 1.2 - Os círculos cheios representam os grupos PO_4 e os círculos vazios representam os prótons.

é atribuída energia $-J_1$ (estado fundamental); a presença de nenhum ou dois prótons próximos (íons negativos ou positivos) aos quais é atribuída energia J_1 . A interação J_2 entre cadeias no mesmo plano da figura 1.2 é considerada positiva quando os prótons das ligações adjacentes estiverem em lados opostos, tomando como referência o centro da ligação, e negativa caso estejam do mesmo lado. O mesmo é válido para a interação J_3 em planos perpendiculares a essa figura. É fácil verificar que com essa escolha apropriada de energias, o hamiltoniano de pseudo-spin para esse modelo, levando-se em conta os efeitos de tunelamento, pode ser escrito como

$$H = - \sum_{i,j,k} (J_1 \sigma_{i+1,j,k}^z + J_2 \sigma_{i,j+1,k}^z + J_3 \sigma_{i,j,k+1}^z) \sigma_{i,j,k}^z - h \sum_{i,j,k} \sigma_{i,j,k}^z - \Omega \sum_{i,j,k} \sigma_{i,j,k}^x, \quad (1.3)$$

onde J_1 é escolhido como sendo a interação ao longo das cadeias que apresentam as ligações de hidrogênio, J_2 e J_3 são as interações entre cadeias segundo direções perpendiculares, Ω é o campo transversal (ou frequência de tunelamento) e h é o campo externo longitudinal. $\sigma_{i,j,k}^v$, $v = x, y, z$, é o pseudo-spin associado à ligação de hidrogênio i, j, k . Esse hamiltoniano na mais é do que o hamiltoniano (1.2) num campo longitudinal onde as interações são anisotrópicas. Ele é também equivalente ao modelo de Ising para $\Omega = 0$ e $\sigma_{i,j,k}^z = \pm 1$.

De Carvalho e Salinas (1978) estudaram as propriedades termodinâmicas do PMP através de um modelo onde as interações ao longo das cadeias apresentando as ligações de hidrogênio foram levadas em conta exatamente, enquanto que as interações entre cadeias foram aproximadas por um campo médio. Em particular, essas interações dentro das cadeias foram descritas por um modelo de Ising unidimensional. Ajustes dos dados experimentais da polarização espontânea e da constante dielétrica para o cristal deuterado PbDPO_4 mostraram que o valor da razão das interações entre cadeias e ao longo das cadeias é da ordem de 10^{-2} . Blinc e colaboradores (1979) aplicaram esse mesmo modelo ao cristal CsD_2PO_4 , e através de um ajuste dos dados experimentais da constante dielétrica desse cristal para $T > T_c$ obtiveram para essa mesma razão o valor 10^{-4} . Esses resultados mostram claramente o caráter quasi-unidimensional desses cristais.

Resultados experimentais mais recentes (Gesi e Ozawa 1978; Yasuda e colaboradores 1978A; 1979; Youngblood e colaboradores 1980) indicam o aparecimento de uma nova fase (antiferroelétrica) nos cristais CsH_2PO_4 e CsD_2PO_4 , fase esta induzida através de um aumento na pressão. A figura 1.3 mostra esquematicamente o diagrama de fases experimental pressão-temperatura para esses cristais. Os dados relativos a cada composto encontram-se na tabela 1-I. Ainda não se sabe qual o caráter das linhas de transição ferroelétrica-paraelétrica e antiferroelétrica-paraelétrica (se de primeira ordem ou de segunda ordem). A linha de transição de primeira ordem ferroelétrica-antiferroelétrica não está tão bem delimitada quanto as outras duas. Sabe-se somente que sua declividade é grande e positiva para o CsD_2PO_4 (não se sabendo ainda se seu estado fundamental é ferroelétrico ou antiferroelétrico) e grande e negativa no CsD_2PO_4 . Os resultados de difração de neutrons de Youngblood e colaboradores (1980) indicam que, à medida que a pressão aumenta, planos ferroelétricos parale

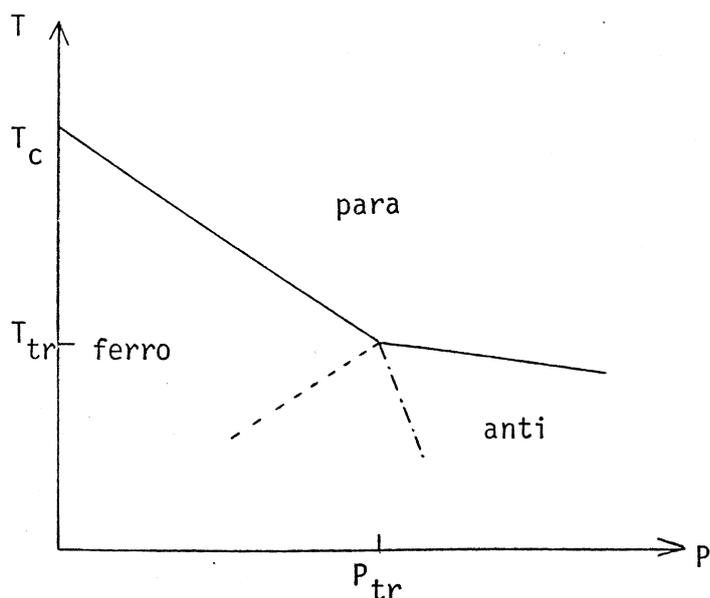


Figura 1.3 - Forma esquemática do diagrama de fases no plano p-T para os cristais CsH_2PO_4 e CsD_2PO_4 . Os dados relativos a cada composto encontram-se na tabela 1-I. As linhas de transição ferro-anti (----- CsD_2PO_4 e -·-·-·- CsH_2PO_4) não estão delimitadas precisamente.

Tabela 1-I - Dados relativos ao diagrama de fases ilustrado na figura 1.3. dT_c/dp é a declividade da linha de transição ferro - para e dT_n/dp é a declividade da linha anti-para. (p_{tr}, T_{tr}) dá a localização do ponto triplo. Os dados em (a) são de Gesi e Ozawa (1978) e em (b) de Yasuda e colaboradores (1978A,1979).

	T_c K	dT_c/dp K/kbar	dT_n/dp K/kbar	T_{tr} K	p_{tr} kbar	
CsD_2PO_4	264,5	-8,5	-2,5	213,2	6,04	(a)
	262	-8,5	-2,5	217,8	5,2	(b)
CsH_2PO_4	153,2	-5,6	-	-	-	(a)
	153	-8,5	-6,7	124,5	3,3	(b)

los ao plano $\vec{b} - \vec{c}$ se alinham antiferroeletricamente ao longo da direção \vec{a} (ver figura 1.1b). Isto sugere que na descrição das propriedades termodinâmicas desses cristais, onde a pressão desempenha um papel fundamental, pode-se considerar o hamiltoniano (1.3) onde as interações J_2 e J_3 sejam dependentes do volume da rede, permitindo-se inclusive que J_3 mude de sinal, a fim de simular uma fase antiferroelétrica entre planos para pressões altas. Devido ao fato de J_1 ser a maior das interações pode-se supô-la constante, bem como a frequência de tunelamento Ω .

Resultados experimentais similares foram obtidos por Yasuda e colaboradores (1978B) para o cristal PbHPO_4 , onde a declividade da linha de transição ferro-para é dada por $dT_c/dp = -14 \text{ K/kbar}$. Entretanto, essas medidas foram realizadas para pressões menores que 2 kbar, de modo que o diagrama de fases para esse cristal está ainda, de certa forma, incompleto.

1.3 - Objetivos

O objetivo do presente trabalho é o de estudar as propriedades termodinâmicas (Capítulo 2) e dinâmicas (Capítulo 3) do modelo descrito por (1.3) e aplicá-los aos resultados experimentais conhecidos dos cristais ferroelétricos quasi-unidimensionais PbHPO_4 e CsH_2PO_4 , bem como de seus isomorfos deuterados. As propriedades termodinâmicas do modelo de Ising são obtidas utilizando-se o método variacional de Bogoliubov para a energia livre, segundo uma aproximação onde se levam em conta exatamente as interações ao longo de cadeias duplas (seção 2.1.1), enquanto que o modelo de Ising num campo transversal é estudado numa aproximação onde se tenta levar em conta tão exatamente quanto possível as interações ao longo de cadeias lineares (seção 2.1.2). Em ambos os casos, as interações restantes são tratadas segundo um campo médio. Versões compressíveis do modelo de Ising (seção 2.2.1) e do modelo de Ising num campo transversal (seção 2.2.2), são estudadas dentro do espírito do modelo de Domb, supondo-se que as interações J_2 e J_3 sejam funções que dependam do volume da rede. A dinâmica do modelo de Ising unidimensional num campo transversal é estudada utilizando-se a representação de fração continuada de Mori para a obtenção da função relaxação longitudinal (seção 3.1). Nesse caso,

o corte na correspondente fração continuada é feito no quarto estágio e os momentos necessários são calculados utilizando-se a função de correlação longitudinal dependente do tempo calculada nas aproximações c-cíclica e c-cíclica-melhorada. A dinâmica do modelo tridimensional altamente anisotrópico (seção 3.2) é então obtida segundo a aproximação sugerida por Scalapino e colaboradores.

CAPÍTULO 2

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Nesse capítulo são estudadas as propriedades termodinâmicas dos modelos anisotrópicos de Ising e Ising num campo transverso. A energia livre aproximada para esses modelos é obtida utilizando-se o método variacional baseado na desigualdade de Bogoliubov (Falk 1970)

$$F(H) \leq F_0(H_0) + \langle H - H_0 \rangle_0 \equiv \phi(\gamma), \quad (2.1)$$

onde $F(H)$ é a energia livre exata do hamiltoniano em estudo H , $F_0(H_0)$ é a energia livre de um hamiltoniano de tentativa convenientemente parametrizado $H_0 = H_0(\gamma)$, γ representando os parâmetros variacionais, e a média $\langle \dots \rangle_0$ é tomada sobre o ensemble definido pelo hamiltoniano de tentativa H_0 . A aproximação consiste em supor que a energia livre exata $F(H)$ seja dada pela minimização de $\phi(\gamma)$ com relação aos parâmetros variacionais γ , ou seja,

$$F(H) \equiv \phi_{\min}(\gamma). \quad (2.2)$$

Esta aproximação será tanto melhor quanto mais próximo de H estiver o hamiltoniano de tentativa H_0 .

O modelo de Ising tridimensional anisotrópico é estudado numa aproximação onde as interações segundo cadeias duplas são levadas em conta exatamente, enquanto que as interações entre cadeias duplas são to

madadas numa aproximação de campo médio. Essa aproximação de cadeia dupla (ACD) é semelhante àquela obtida por De Carvalho e Salinas (1978) e Plascak (1977) onde foram levadas em conta exatamente somente as interações segundo cadeias lineares, enquanto que as interações entre essas cadeias lineares foram tomadas numa aproximação de campo médio (aproximação de cadeia linear - ACL). Novos ajustes dos dados experimentais da polarização espontânea e da constante dielétrica do cristal ferroelétrico quasi-unidimensional PbDPO_4 são obtidos utilizando-se a ACL e os resultados comparados com o ajuste desses mesmos dados experimentais utilizando-se a ACD. Esse modelo é também estudado sob o ponto de vista compressível na aproximação de cadeia linear, dentro do mesmo espírito do modelo de Domb (1956), onde se desprezam as flutuações estatísticas devido às vibrações da rede cristalina nas interações J_j . Uma tentativa de se reproduzir o diagrama de fases pressão-temperatura do cristal ferroelétrico CsD_2PO_4 , ilustrado na figura 1.3, é apresentada.

O modelo de Ising tridimensional num campo transversal é estudado utilizando-se o formalismo variacional descrito por (2.1) aliado ainda a certas técnicas aproximadas propostas por Ferreira e colaboradores (1977), uma vez que nesse caso não se conhece a solução exata de seu análogo unidimensional com ambos $h \neq 0$ e $\Omega \neq 0$. Os resultados obtidos são comparados com outros resultados aproximados existentes na literatura e um ajuste dos dados experimentais da polarização espontânea e da constante dielétrica para o cristal PbHPO_4 , onde os efeitos do tunelamento devem ser importantes, é apresentado. Estuda-se também a versão compressível desse modelo para campo transversal constante, sendo os resultados comparados com os obtidos anteriormente para o modelo de Ising.

Embora, durante todo esse capítulo, sejam mantidas as mesmas notações das equações (1.1) e (1.3) na descrição dos hamiltonianos de Ising e Ising num campo transversal, quando dos ajustes com os dados experimentais dos cristais ferroelétricos quasi-unidimensionais mencionados acima, deve-se considerar $h \rightarrow \mu h$, sendo μ o momento de dipolo elétrico microscópico efetivo. Como mencionado no capítulo 1, nos modelos aqui estudados, considera-se J_j ser a interação ao longo das cadeias unidimensionais que apresentem as respectivas ligações de hidrogênio.

2.1 - Sistemas Rígidos

2.1.1 - Modelo de Ising

Nesta seção estudam-se as propriedades termodinâmicas do modelo de Ising tridimensional anisotrópico descrito pelo hamiltoniano (1.3) com $\Omega = 0$, o qual pode ser reescrito como

$$H = - \sum_{i,j,k} (J_1 \sigma_{i+1,j,k} + J_2 \sigma_{i,j+1,k} + J_3 \sigma_{i,j,k+1} + h) \sigma_{i,j,k}, \quad (2.3)$$

onde J_1 , J_2 e J_3 são as interações segundo três direções perpendiculares, $\sigma_{i,j,k} = \pm 1$ e h é o campo externo.

Ao se utilizar o formalismo variacional dado pelas equações (2.1) e (2.2), diferentes escolhas do hamiltoniano tentativa H_0 levam a diferentes aproximações.

i) Aproximação de Campo Médio Usual - ACM

A aproximação de campo médio usual é obtida considerando - se

$$H_0^{CM} = - \gamma \sum_{i,j,k} \sigma_{i,j,k}, \quad (2.4)$$

onde γ é o parâmetro variacional. Tem-se nesse caso

$$F_0(T, \gamma, N) = - N k_B T \ln 2 \cosh \beta \gamma, \quad (2.5)$$

$$m = \langle \sigma_{i,j,k} \rangle_0 = - \frac{1}{N} \frac{\partial F_0}{\partial \gamma} = \tanh \beta \gamma, \quad (2.6)$$

$$\langle H - H_0^{CM} \rangle = - N (J_1 + J_2 + J_3) m^2 + N (\gamma - h) m, \quad (2.7)$$

onde N é o número total de spins, k_B é a constante de Boltzmann e $\beta = 1/k_B T$. De (2.5-7) e (2.1) obtém-se

$$\phi(T, \gamma, h, N) = - Nk_B T \ln 2 \cosh \beta \gamma - N(J_1 + J_2 + J_3)m^2 + N(\gamma - h)m, \quad (2.8)$$

cuja minimização com relação a γ resulta em

$$\gamma = h + 2(J_1 + J_2 + J_3)m. \quad (2.9)$$

Portanto, a energia livre aproximada $F(T, h, N)$ é dada pela equação (2.8), onde de (2.9) e (2.6) obtêm-se m e γ como funções de T , h e N . É fácil verificar agora que $\langle \sigma_{i,j,k} \rangle = -1/N \partial F / \partial h = m$. Portanto, através de (2.6) e (2.9) obtêm-se uma equação auto-consistente para m , da qual resulta a seguinte temperatura crítica:

$$\left(\frac{k_B T_c}{J_1} \right)_{ACM} = 2 \left[1 + \frac{J_2}{J_1} + \frac{J_3}{J_1} \right]. \quad (2.10)$$

ii) Aproximação de Cadeia Linear - ACL

Nessa aproximação, são levadas em conta exatamente as interações segundo cadeias lineares, tomadas ao longo da direção da interação J_1 . O hamiltoniano tentativa pode então ser escrito como

$$H_0^{CL} = - \sum_{\text{cadeias paralelas}} \sum_i (J_1 \sigma_i \sigma_{i+1} + \gamma \sigma_i). \quad (2.11)$$

Através da solução de matriz de transferência (veja, por exemplo, Stanley 1971), obtêm-se

$$F_0(T, \gamma, N) = - Nk_B T \ln \left\{ \exp(\beta J_1) \cosh \beta \gamma + \exp(\beta J_1) [\sinh^2 \beta \gamma + \exp(-4\beta J_1)]^{1/2} \right\}, \quad (2.12)$$

$$m = \langle \sigma_i \rangle_0 = -\frac{1}{N} \frac{\partial F_0}{\partial \gamma} = \frac{\sinh \beta \gamma}{[\sinh^2 \beta \gamma + \exp(-4\beta J_1)]^{1/2}}, \quad (2.13)$$

e finalmente

$$\phi(T, h, \gamma, N) = F_0(T, \gamma, N) - N(J_2 + J_3)m^2 + N(\gamma - h)m, \quad (2.14)$$

onde se utilizou

$$\langle H - H_0^{CL} \rangle_0 = -N(J_2 + J_3)m^2 + N(\gamma - h)m. \quad (2.15)$$

A minimização da equação (2.14) com relação ao parâmetro variacional γ resulta em

$$\gamma = h + 2(J_2 + J_3)m. \quad (2.16)$$

A energia livre aproximada $F(T, h, N)$ na ACL \bar{e} então obtida pelas equações (2.12) e (2.14), onde de (2.13) e (2.16) tem-se m e γ como funções de T , h e N , e portanto, todas propriedades termodinâmicas podem ser calculadas. Para campo externo nulo, as equações (2.13) e (2.16) resultam na seguinte equação auto-consistente para m :

$$m = \frac{\sinh 2\beta(J_2 + J_3)m}{[\sinh^2 2\beta(J_2 + J_3)m + \exp(-4\beta J_1)]^{1/2}}, \quad (2.17)$$

onde a temperatura crítica \bar{e} é dada por

$$\left(\frac{k_B T_c}{J_1} \right)_{ACL} = 2 \exp(2\beta_c J_1) \left(\frac{J_2}{J_1} + \frac{J_3}{J_1} \right). \quad (2.18)$$

Por outro lado, a susceptibilidade a campo nulo pode ser obtida através de (2.16) e (2.13)

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_{h=0} = \left\{ \left[\left(\frac{\partial m}{\partial \gamma} \right)_{h=0} \right]^{-1} - 2(J_2 + J_3) \right\}^{-1}, \quad (2.19)$$

$$\chi = \beta \left\{ \frac{1}{\left\{ (1-m^2) [\exp(4\beta J_1) (1-m^2) + m^2] \right\}^{1/2}} - 2\beta(J_2 + J_3) \right\}^{-1}. \quad (2.20)$$

A aproximação acima, com $J_2/J_1 = J_3/J_1 = n$, é idêntica à obtida por De Carvalho e Salinas (1978), segundo um tratamento semi-fenomenológico. Essa aproximação de cadeia linear (ACL), dentro do formalismo variacional dado por (2.1-2), foi obtida anteriormente por Plascak (1977) em sua tese de mestrado.

Ajustes razoáveis foram obtidos (embora de uma maneira um tanto rudimentar) por De Carvalho e Salinas (1978) para os dados experimentais da polarização espontânea e da constante dielétrica ($\epsilon = 1 + 4\pi\chi$) do cristal ferroelétrico quasi-unidimensional PbDPO_4 , considerando $J_1 = 518,42\text{K}$, $\eta = 0,0218$, $\mu = 0,58$ Debye para os dados da polarização espontânea e um valor ligeiramente diferente, $\mu = 0,65$ Debye, para os dados da constante dielétrica. Entretanto, um ajuste mais apurado pode ser obtido utilizando-se o programa de ajustes MINUIT (James 1975). Nesse caso, obtém-se $J_1 = 650\text{K}$, $\eta = 0,0097$, e um único valor $\mu = 0,5533$ Debye. A figura 2.1 mostra os resultados desse ajuste, o qual, sob o ponto de vista qualitativo, é semelhante ao obtido anteriormente por De Carvalho e Salinas (1978), embora quantitativamente seja mais refinado.

Retornando à equação (2.20), tem-se, para $T > T_c$

$$\chi = \frac{\beta \exp(2\beta J_1)}{1 - 2(J_2 + J_3)\beta \exp(2\beta J_1)} \quad (2.21)$$

Por outro lado, de acordo com o método sugerido por Scalapino e colaboradores (1975), essa susceptibilidade pode ser calculada da seguinte maneira (veja Apêndice C):

$$\chi = \frac{\chi_{1D}}{1 - 2(J_2 + J_3)\chi_{1D}} \quad (2.22)$$

onde χ_{1D} é a susceptibilidade do modelo unidimensional. Esta última, por sua vez, é dada por

$$\chi_{1D} = \beta \sum_{\ell} (\tanh \beta J_1)^{|\ell|} = \beta \exp(2\beta J_1) \quad (2.23)$$

Portanto, como era de se esperar, a aproximação ACL obtida via método variacional dado por (2.1-2) é também equivalente à aproximação sugerida por Scalapino e colaboradores (1975).

Finalmente, certos casos antiferroelétricos, onde J_2 e/ou J_3 são negativos, podem também ser estudados dentro dessa aproximação. Caso ambos sejam negativos, considera-se duas sub-redes de cadeias lineares e toma-se o seguinte hamiltoniano tentativa:

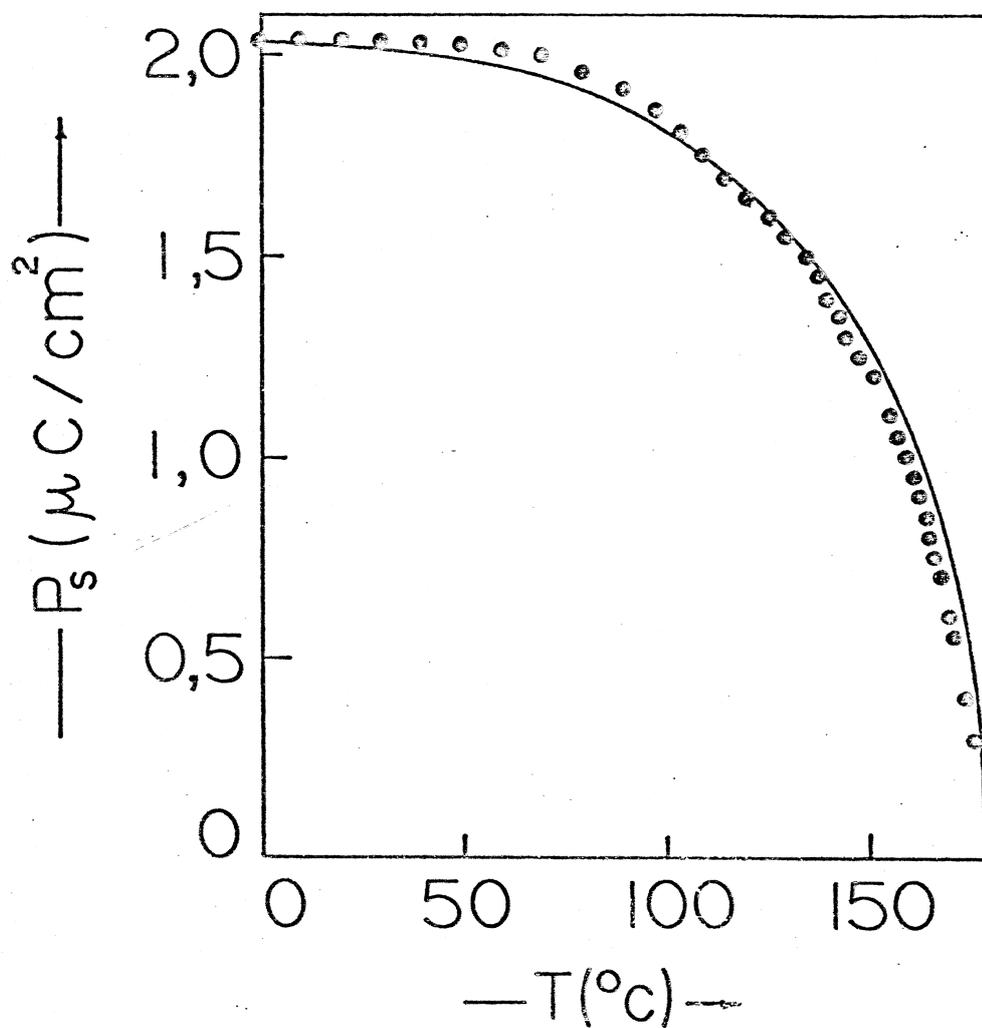


Figura 2.1(a) - Ajuste dos dados experimentais da polarização espontânea do cristal PbDPO_4 (Negrão e colaboradores 1974) utilizando-se a ACL.

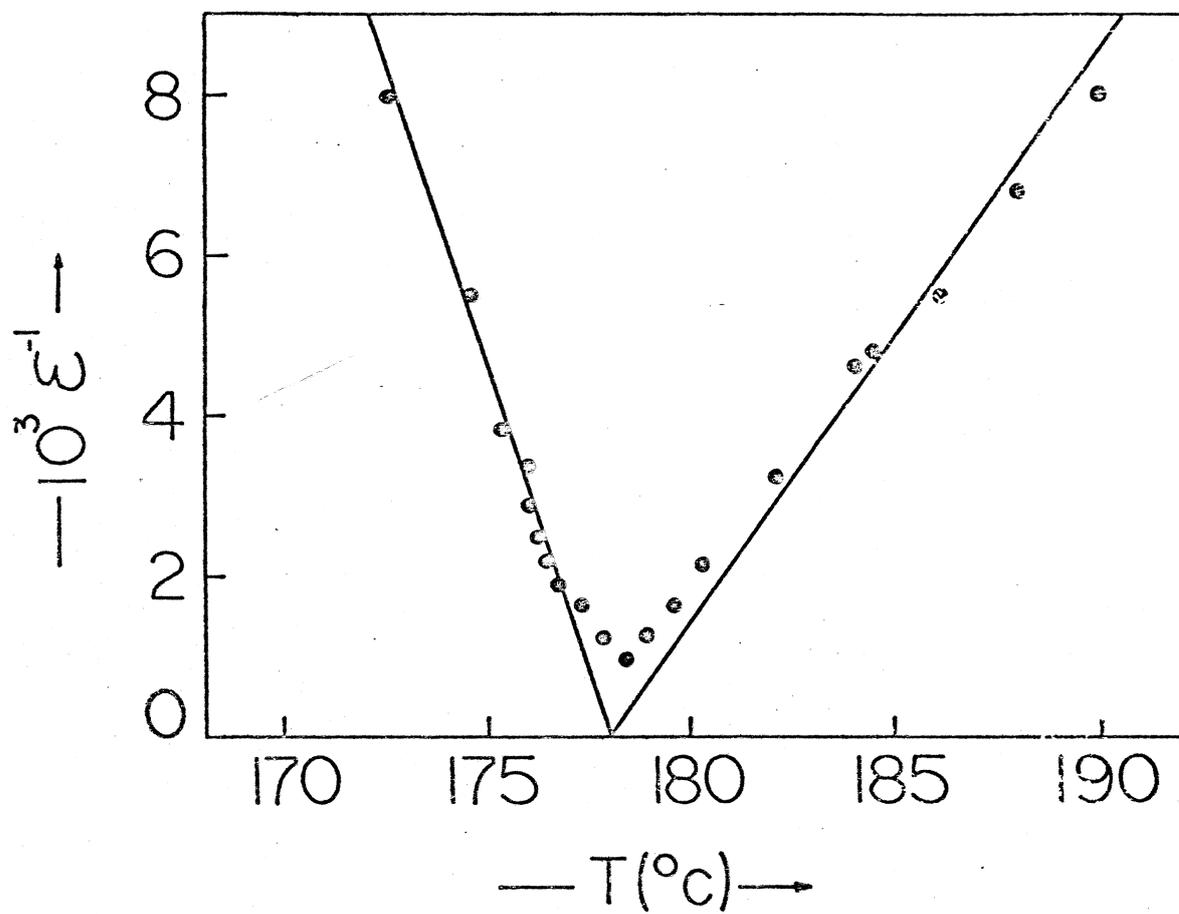


Figura 2.1(b) - Ajuste dos dados experimentais da constante dielétrica do cristal PbDPO_4 (Negran e colaboradores 1974) utilizando-se a ACL.

$$H_0^{CL} = - \sum_{\substack{\text{cadeias} \\ \text{paralelas} \\ \text{sub-rede a}}} \sum_i (J_1 \sigma_i^a \sigma_{i+1}^a + \gamma^a \sigma_i^a) - \sum_{\substack{\text{cadeias} \\ \text{paralelas} \\ \text{sub-rede b}}} \sum_i (J_1 \sigma_i^b \sigma_{i+1}^b + \gamma^b \sigma_i^b), \quad (2.24)$$

onde γ^a e γ^b são dois parâmetros variacionais. Nesse caso, tem-se

$$F_0(T, \gamma^a, \gamma^b, N) = F_0^a(T, \gamma^a, N) + F_0^b(T, \gamma^b, N), \quad (2.25)$$

$$F_0(T, \gamma^a, \gamma^b, N) = -\frac{1}{2} N k_B T \ln \left\{ \exp(\beta J_1) \cosh \beta \gamma^a + \exp(\beta J_1) \left[\sinh^2 \beta \gamma^a + \exp(-4\beta J_1) \right]^{1/2} \right\} \\ - \frac{1}{2} N k_B T \ln \left\{ \exp(\beta J_1) \cosh \beta \gamma^b + \exp(\beta J_1) \left[\sinh^2 \beta \gamma^b + \exp(-4\beta J_1) \right]^{1/2} \right\} \quad (2.26)$$

$$m_a = -\frac{1}{N/2} \frac{\partial F_0^a}{\partial \gamma^a} = \frac{\sinh \beta \gamma^a}{\left[\sinh^2 \beta \gamma^a + \exp(-4\beta J_1) \right]^{1/2}}, \quad (2.27)$$

$$m_b = -\frac{1}{N/2} \frac{\partial F_0^b}{\partial \gamma^b} = \frac{\sinh \beta \gamma^b}{\left[\sinh^2 \beta \gamma^b + \exp(-4\beta J_1) \right]^{1/2}}, \quad (2.28)$$

onde m_a e m_b são os valores médios $\langle \sigma_i^a \rangle_0$ e $\langle \sigma_i^b \rangle_0$, respectivamente e

$$\phi(T, \gamma^a, \gamma^b, h, N) = F_0(T, \gamma^a, \gamma^b, N) + N(|J_2| + |J_3|) m_a m_b + N \frac{\gamma^a - h}{2} m_a + \\ N \frac{\gamma^b - h}{2} m_b. \quad (2.29)$$

A minimização da equação (2.29) com relação aos parâmetros variacionais γ^a e γ^b resulta nas seguintes equações:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \gamma^a} = 2(|J_2| + |J_3|)m_b + \gamma^a - h = 0, \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \gamma^b} = 2(|J_2| + |J_3|)m_a + \gamma^b - h = 0.$$

No caso antiferro, onde $m_a = -m_b = m$, de (2.27) e (2.28), tem-se $\gamma^a = -\gamma^b = \gamma$, e as equações (2.30) resultam em

$$\gamma = h + 2(|J_2| + |J_3|)m, \quad (2.31)$$

ou seja, obtem-se o mesmo resultado anterior, dado por (2.12-20), substituindo-se J_2 e J_3 pelos seus módulos. Se, entretanto, apenas um deles for negativo, somente este deve ser substituído pelo seu módulo. Tais resultados serão utilizados ao se considerar o modelo compressível (seção 2.2).

ii) Aproximação de Cadeia Dupla - ACD

A aproximação de cadeia dupla consiste em considerar H_0 como sendo uma soma de cadeias duplas paralelas tomadas ao longo da direção da interação J_1 , ou seja,

$$H_0^{CD} = - \sum_{\text{cadeias duplas}} \sum_i \left[J_1(\sigma_i^a \sigma_{i+1}^a + \sigma_i^b \sigma_{i+1}^b) + J_2 \sigma_i^a \sigma_i^b + \gamma^a \sigma_i^a + \gamma^b \sigma_i^b \right], \quad (2.32)$$

onde γ^a e γ^b são parâmetros variacionais e nesse caso a e b designam as respectivas cadeias unidimensionais como na figura 2.2. Quando J_2 e J_3 são positivos tem-se um único parâmetro variacional $\gamma = \gamma^a = \gamma^b$.

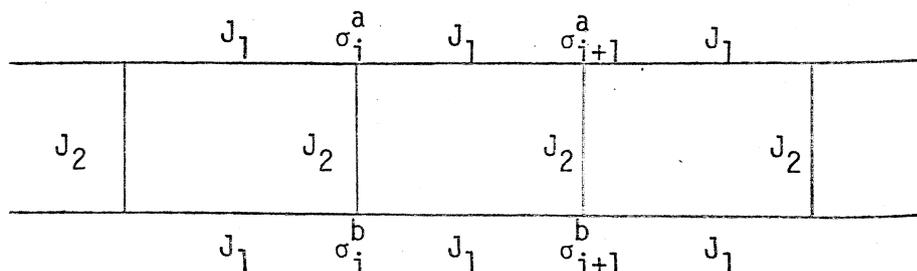


Figura 2.2 - Cadeia de Ising dupla.

A energia livre associada a H_0^{CD} pode ser obtida utilizando-se a técnica de matriz de transferência, de modo análogo ao utilizado no caso do modelo de cadeia linear. Obtem-se então

$$F_0(T, \gamma, N) = - \frac{Nk_B T}{2} \ln \lambda_+ (T, \gamma), \quad (2.33)$$

onde λ_+ é o maior auto-valor da matriz de transferência

$$M = \begin{bmatrix} ABC^2 & C & C & A^{-1}B \\ C & AB^{-1} & A^{-1}B^{-1} & C^{-1} \\ C & A^{-1}B^{-1} & AB^{-1} & C^{-1} \\ A^{-1}B & C^{-1} & C^{-1} & ABC^{-2} \end{bmatrix}, \quad (2.34)$$

onde

$$A = \exp(2\beta J_1), \quad B = \exp(\beta J_2) \quad \text{e} \quad C = \exp(\beta \gamma). \quad (2.35)$$

Uma diagonalização parcial de M é obtida através da matriz

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} = U^{-1}, \quad (2.36)$$

resultando em

$$U^{-1} M U = \begin{bmatrix} P & 0 \\ 0 & \lambda_4 \end{bmatrix}, \quad (2.37)$$

onde

$$\lambda_4 = 2 \exp(-\beta J_2) \sinh 2\beta J_1, \quad (2.38)$$

e P é uma matriz de ordem 3 cujos elementos são dados por

$$\begin{aligned}
 P_{11} &= 2 \exp(-\beta J_2) \cosh 2\beta J_1, \\
 P_{22} &= \exp(\beta J_2) [\exp(2\beta J_1) \cosh 2\beta \gamma + \exp(-2\beta J_1)], \\
 P_{33} &= \exp(\beta J_2) [\exp(2\beta J_1) \cosh 2\beta \gamma - \exp(-2\beta J_1)], \\
 P_{12} &= P_{21} = 2 \cosh \beta \gamma, \\
 P_{13} &= P_{31} = 2 \sinh \beta \gamma, \\
 P_{23} &= P_{32} = \exp(2\beta J_1) \exp(\beta J_2) \sinh 2\beta \gamma.
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

Os três auto-valores restantes são então obtidos da matriz P através da solução de uma equação cúbica, os quais, após algum cálculo algébrico, podem ser escritos analiticamente como

$$\lambda_n = \frac{2}{3} \alpha^{1/2} \cos \left[\frac{1}{3} \arccos \left(-\frac{1}{2} \delta \alpha^{-3/2} \right) + \frac{2\pi}{3} n \right] - \frac{p}{3}, \tag{2.40}$$

onde $n = 1, 2$ ou 3 e

$$\alpha = p^2 - 3q,$$

$$\delta = 2p^3 - 9pq + 27r,$$

$$p = -(P_{11} + P_{22} + P_{33}), \tag{2.41}$$

$$q = (P_{11}P_{22} + P_{22}P_{33} + P_{33}P_{11}) - (P_{12}^2 + P_{23}^2 + P_{31}^2),$$

$$r = P_{11}P_{23}^2 + P_{22}P_{13}^2 + P_{33}P_{12}^2 - P_{11}P_{22}P_{33} - 2P_{12}P_{33}P_{31}.$$

Dos quatro auto-valores nota-se que sempre λ_1 é o maior, logo

$$\lambda_+(T, \gamma) = \lambda_1. \tag{2.42}$$

Tem-se então para a equação (2.1)

$$\phi(T, h, \gamma, N) = F_0(T, \gamma, N) - \frac{N}{2} J_2 m^2 - N J_3 m^2 + N(\gamma - h)m, \tag{2.43}$$

onde

$$m = \langle \sigma_i \rangle_0 = - \frac{k_B T}{2} \frac{\partial \ln \lambda_+}{\partial \gamma} (T, \gamma) . \quad (2.44)$$

A minimização da equação (2.43) com relação ao parâmetro variacional γ resulta em

$$\gamma = h + (J_2 + 2J_3)m, \quad (2.45)$$

a qual, com a equação (2.44), constitui uma equação auto-consistente em m . Todas as propriedades termodinâmicas aproximadas do sistema podem então ser calculadas. Por exemplo, de (2.45) tem-se

$$x = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_{h=0} = \left[\left(\frac{\partial m}{\partial \gamma} \right)_{h=0}^{-1} - (J_2 + 2J_3) \right]^{-1} . \quad (2.46)$$

Como se pode notar, nesse caso, não é possível obter a temperatura crítica de uma maneira tão simples como nos casos anteriores, pois a equação auto-consistente para m é muito complicada. Entretanto, uma forma fechada para a equação da temperatura crítica pode ser obtida fazendo-se uma expansão de Landau na energia livre dada por (2.33), (2.42) e (2.43). Próximo à transição tem-se $m \approx 0$, e para campo externo nulo, $\gamma \approx 0$. Portanto, os auto-valores da matriz M dada por (2.34) podem ser calculados perturbativamente até ordem γ^2 . Expandindo-se cada elemento dessa matriz em potências de γ obtêm-se

$$M = M_0 + M_1 , \quad (2.47)$$

onde

$$M_0 = \begin{bmatrix} AB & 1 & 1 & A^{-1}B \\ 1 & AB^{-1} & A^{-1}B^{-1} & 1 \\ 1 & A^{-1}B^{-1} & AB^{-1} & 1 \\ A^{-1}B & 1 & 1 & AB \end{bmatrix} , \quad (2.48)$$

$$M_1 = \beta\gamma \begin{bmatrix} 2AB(1+\beta\gamma/2) & 1+\beta\gamma/2 & 1+\beta\gamma/2 & 0 \\ 1+\beta\gamma/2 & 0 & 0 & -1+\beta\gamma/2 \\ 1+\beta\gamma/2 & 0 & 0 & -1+\beta\gamma/2 \\ 0 & -1+\beta\gamma/2 & -1+\beta\gamma/2 & 2AB(-1+\beta\gamma) \end{bmatrix} \quad (2.49)$$

Os auto-valores da matriz M_0 podem ser obtidos diretamente através de $U^{-1}M_0U$ com U dado por (2.36), resultando em

$$\begin{aligned} \lambda_1^0 &= \frac{1}{2} \left\{ AB + A^{-1}B + AB^{-1} + A^{-1}B^{-1} + \left[(AB + A^{-1}B - AB^{-1} - A^{-1}B^{-1})^2 + 16 \right]^{1/2} \right\}, \\ \lambda_2^0 &= \frac{1}{2} \left\{ AB + A^{-1}B + AB^{-1} + A^{-1}B^{-1} - \left[(AB + A^{-1}B - AB^{-1} - A^{-1}B^{-1})^2 + 16 \right]^{1/2} \right\}, \\ \lambda_3^0 &= AB - A^{-1}B, \\ \lambda_4^0 &= AB^{-1} - A^{-1}B^{-1}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Os auto-valores aproximados da matriz M são então dados por

$$\lambda_n = \lambda_n^0 + V_{nn} + \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} \frac{V_{nm} V_{mn}}{\lambda_n^0 - \lambda_m^0} + \dots, \quad (2.51)$$

onde a matriz V é obtida de

$$V = T^{-1} M_1 T, \quad (2.52)$$

sendo T a matriz composta dos auto-vetores correspondentes aos auto-valores λ_n^0 ($n = 1, 2, 3$ e 4) da matriz M_0 . Após um cálculo algébrico simples, embora extenso, obtêm-se para o maior auto-valor

$$\lambda_+(T, \gamma) = \lambda_1^0 + Q\beta^2\gamma^2 + O(\gamma^4), \quad (2.53)$$

onde

$$Q = 2 \left\{ \frac{D(AB-G) + (AB-G)^2}{D(1+G^2)} \right\}, \quad (2.54)$$

com A e B dados por (2.35) e

$$D = \frac{\lambda_1^0}{2} - \exp(-\beta J_2) \sinh 2\beta J_1, \quad (2.55)$$

$$G = \frac{\lambda_1^0}{2} - \exp(-\beta J_2) \cosh 2\beta J_1.$$

Utilizando-se a equação (2.44) para se obter $\gamma = \gamma(m)$, a energia livre expandida é finalmente dada por

$$F(T, h=0, N; m) = -N \frac{k_B T}{2} \ln \lambda_1^0 + \frac{N}{2} \left[\frac{k_B T \lambda_1^0}{Q} - J_2 - 2J_3 \right] m^2 + O(m^4). \quad (2.56)$$

Portanto, a temperatura crítica na ACD é obtida quando o coeficiente de ordem m^2 em (2.56) for nulo, ou seja,

$$\left(\frac{k_B T_c}{J_1} \right)_{ACD} = \frac{Q}{\lambda_1^0} \left[\frac{J_2}{J_1} + 2 \frac{J_3}{J_1} \right]. \quad (2.57)$$

A figura 2.3 mostra a temperatura crítica $k_B T_c / J_1$ em função da razão $J_2 / J_1 = \eta$ para o modelo bidimensional ($J_3 = 0$) na aproximação ACD, em comparação com os resultados aproximados ACM e ACL e os resultados exatos (Mc Coy e Wu 1973). Pode-se notar claramente que, à medida que se incorporam um maior número de interações no hamiltoniano de tentativa H_0 , os resultados aproximados para a temperatura crítica se aproximam cada vez mais dos valores exatos. No limite $J_2 = 0$, ambas aproximações ACL e ACD predizem o resultado exato, ao contrário da aproximação ACM. A figura 2.3 mostra ainda o melhor resultado obtido por Ferreira e colaboradores (1977) para o modelo de Ising bidimensional isotrópico (o modelo anisotrópico, $J_2 \neq J_1$, não foi estudado por eles). As tabelas 2-I e 2-II mostram alguns resultados numéricos para a temperatura crítica dos modelos de Ising em duas e três dimensões respectivamente. É interessante notar que a aproximação ACL não distingue essas duas dimensionalidades ao passo que

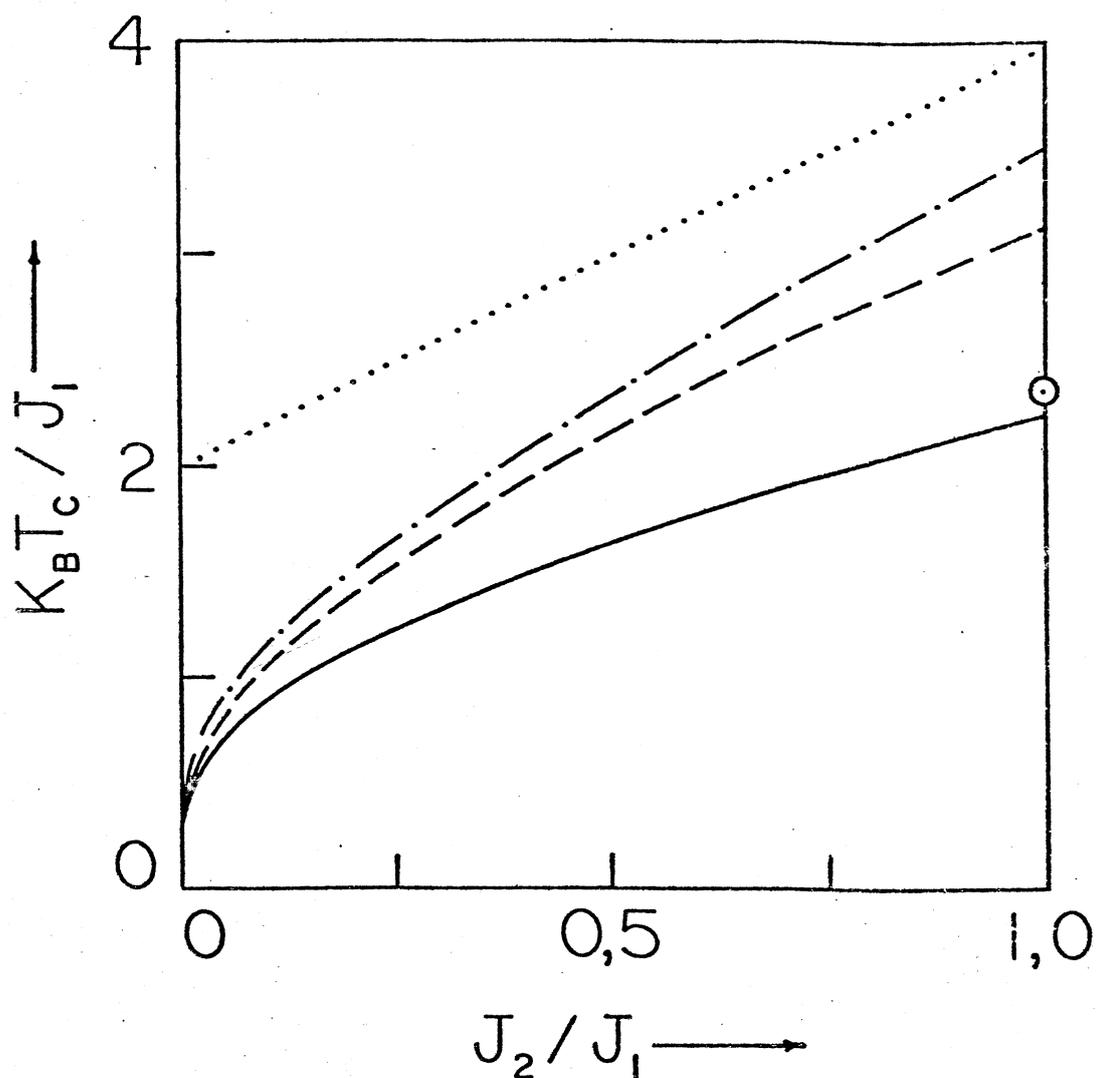


Figura 2.3 - Gráfico da temperatura crítica ($k_B T_c / J_1$) em função de J_2 / J_1 para o modelo de Ising bidimensional ($J_3 = 0$). ACM (.....); ACL (-.-.-.-.-); ACD (- - - - -); resultados exatos (—). O círculo mostra o melhor valor obtido por Ferreira e colaboradores (1977). As aproximações ACL e ACD, e o resultado exato, tendem a zero quando a razão $J_2 / J_1 \rightarrow 0$.

Tabela 2-I - Temperatura Crítica ($k_B T_c / J_1$) para o modelo de Ising Bidimensional ($J_3 = 0$) para alguns Valores da Razão $\eta = J_2 / J_1$.

	$\eta = 1$	$\eta = 0,2$	$\eta = 0,1$	$\eta = 0,01$	$\eta = 0,005$
ACM	4	2,4	2,2	2,02	2,01
ACL	3,5264	1,5074	1,1458	0,5907	0,5089
ACD	3,1559	1,4085	1,0825	0,5702	0,4932
(a)	2,376	-	-	-	-
EXATO	2,2692	1,1415	0,9058	0,5089	0,4454

Tabela 2-II - Temperatura Crítica ($k_B T_c / J_1$) para o Modelo de Ising Tridimensional para alguns Valores de $\eta = J_2 / J_1$ e $\delta = J_3 / J_1$.

	$\eta = 1$ $\delta = 1$	$\eta = 1$ $\delta = 0,01$	$\eta = 0,2$ $\delta = 0,1$	$\eta = 0,05$ $\delta = 0,05$	$\eta = 0,005$ $\delta = 0,01$
ACM	6	4,02	2,6	2,2	2,03
ACL	5,6861	3,5489	1,8107	1,1458	0,6502
ACD	5,4982	3,1824	1,7524	1,1302	0,6475
(a)	4,661	-	-	-	-
SÉRIES ^(b)	4,5103	-	-	-	-

(a) - Ferreira e colaboradores (1977).

(b) - Domb (1974).

a ACD é capaz de fazer essa distinção por causa da presença da interação J_2 no hamiltoniano tentativa H_0 .

A figura 2.4 mostra um ajuste dos dados experimentais da polarização espontânea e da constante dielétrica ($\epsilon = 1 + 4\pi\chi$) do cristal PbDPO_4 utilizando as equações (2.44-45) e (2.46), respectivamente. As curvas teóricas nessa figura foram obtidas considerando-se $J_1 = 635\text{K}$, $J_2/J_1 = 0,0105$, $J_3/J_1 = 0,0115$ e $\mu = 0,5533$ Debye. A concordância entre esses valores e aqueles obtidos na ACL refletem o fato da aproximação de cadeia dupla, para pequenos valores de J_2 e J_3 , comparados com J_1 , ser muito próxima da aproximação de cadeia linear. Ajustes semelhantes dos dados experimentais do cristal PbHPO_4 não foram feitos utilizando-se as presentes aproximações ACL e ACD, pois o hamiltoniano (2.3) é adequado somente para descrever propriedades do composto deuterado, onde os efeitos do tunelamento podem ser desprezados. Tal ajuste será feito na seção seguinte quando do estudo do modelo de Ising num campo transversal.

Finalmente, de uma maneira análoga à apresentada no caso da ACL, as expressões para as propriedades termodinâmicas, bem como para a temperatura crítica, no caso antiferro em que J_2 e/ou J_3 são negativos, são exatamente as mesmas, apenas trocando-se J_2 e/ou J_3 pelos seus módulos. Nesse caso, m é interpretado como sendo o valor médio $\langle \sigma_i \rangle$ de cada sub-rede.

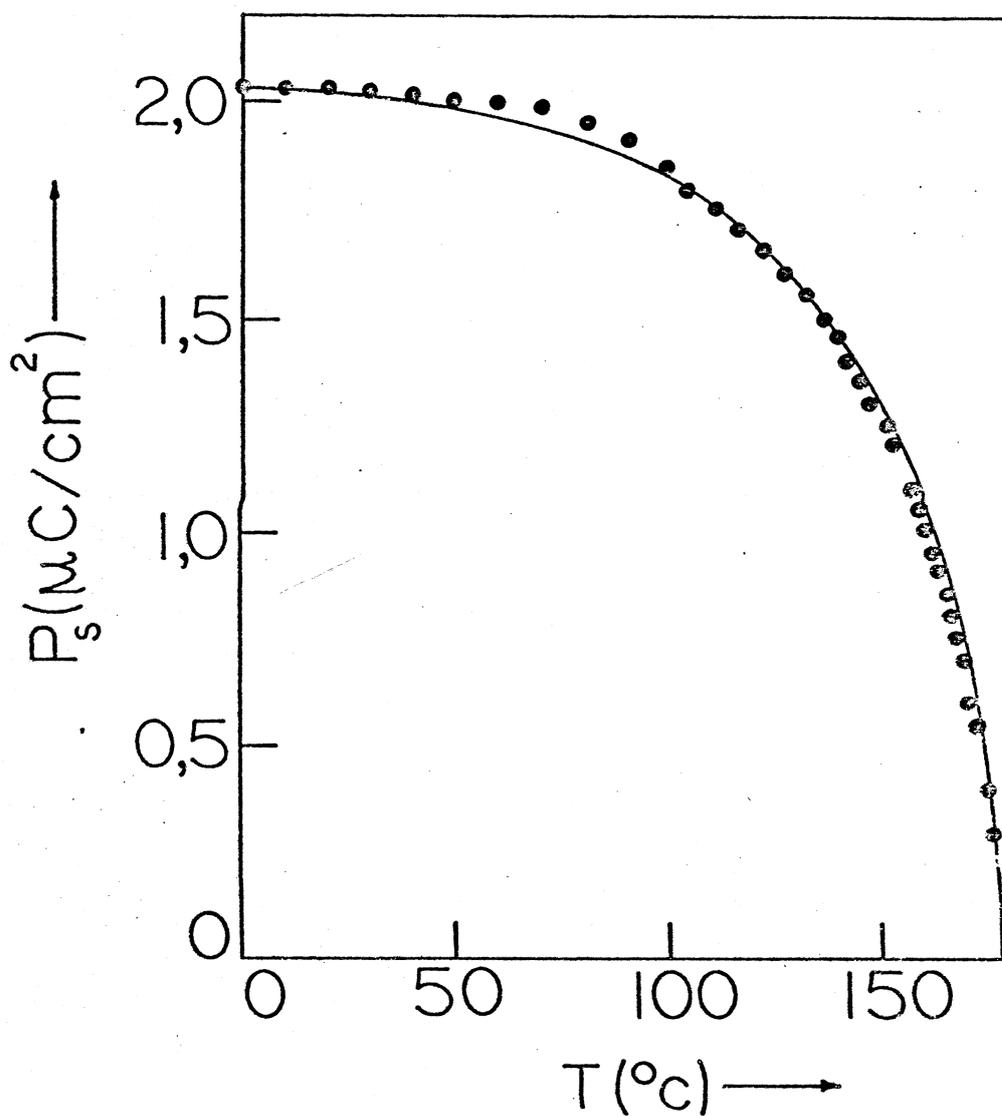


Figura 2.4(a) - Ajuste dos dados experimentais da polarização espontânea do cristal PbDPO_4 (Negrán e colaboradores 1974) utilizando-se a ACD.

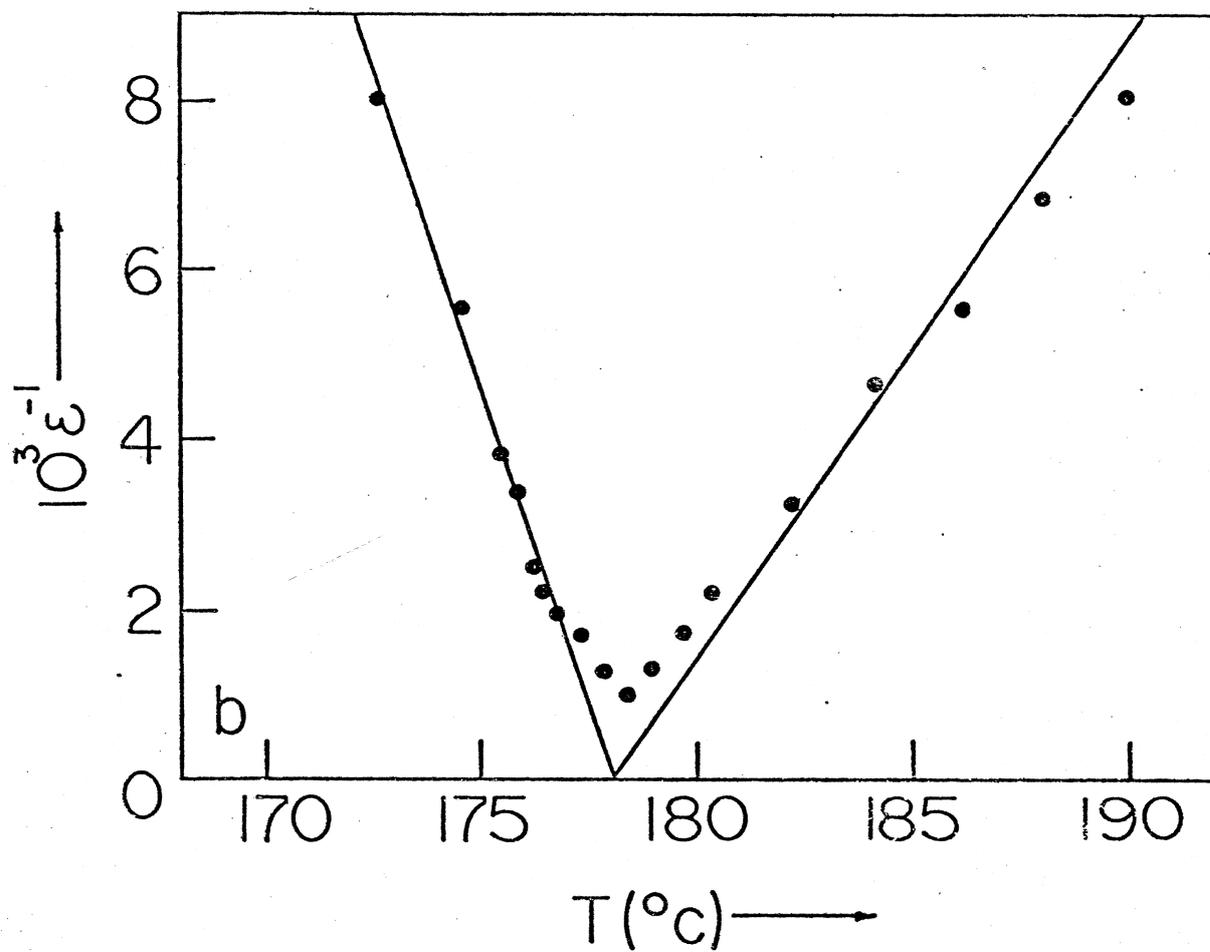


Figura 2.4(b) - Ajuste dos dados experimentais da constante dielétrica do cristal PbDPO_4 (Negran e colaboradores 1974) utilizando-se a ACD.

2.1.2 - Modelo de Ising num Campo Transverso

As propriedades termodinâmicas do modelo de Ising num campo transversal descrito pelo hamiltoniano (1.3) são estudadas nessa seção na aproximação de cadeia linear. Portanto, nesse caso, nenhuma generalidade é perdida ao se considerar $J_2 = J_3$, de modo que o hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = - \sum_{i,j,k} (J_{//} \sigma_{i+1,j,k}^z + J_{\perp} \sigma_{ij+1,k}^z + J_{\perp} \sigma_{i,j,k+1}^z + h) \sigma_{i,j,k}^z - \Omega \sum_{i,j,k} \sigma_{i,j}^x \quad (2.58)$$

onde $\sigma_{i,j,k}^v$, $v = x, y$ ou z , são expressos pelas matrizes de Pauli, $J_{//}$ é a interação ao longo das cadeias, J_{\perp} é a interação entre cadeias, h o campo longitudinal externo e Ω o campo transversal.

Com o intuito de se levar em conta exatamente as interações ao longo das cadeias lineares, deve-se escolher o seguinte hamiltoniano de tentativa:

$$H_0 = - \sum_{\substack{\text{cadeias} \\ \text{paralelas}}} \sum_i \left\{ (J_{//} \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z + \gamma \sigma_i^z) + \Omega \sigma_i^x \right\}, \quad (2.59)$$

onde γ é o parâmetro variacional. Entretanto, não se conhece ainda a solução analítica exata do modelo descrito pelo hamiltoniano acima, com $\gamma \neq 0$ e $\Omega \neq 0$, o que força a simplificá-lo um pouco mais. Essa simplificação consiste em supor, por exemplo, que o hamiltoniano para uma cadeia linear seja dado pela soma de n pares de spins desconexos e $(N-2n)$ spins livres, como ilustrado na figura 2.5 (Ferreira e colaboradores 1977). Nesse caso, o número total de spins da rede tridimensional é dado por N^3 . Assim, o hamiltoniano (2.59) se torna

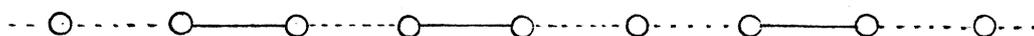


Figura 2.5 - Cadeia linear contendo n pares de spins desconexos e $(N - 2n)$ spins livres.

$$H_0 = \sum_{\text{cadeias lineares paralelas}} \left\{ \sum_{\text{spins livres}} H_{01} + \sum_{\text{pares de spins ligados}} H_{02} \right\}, \quad (2.60)$$

onde o hamiltoniano para um spin livre \bar{e} é dado por

$$H_{01} = -\gamma_1 \sigma^Z - \Omega \sigma^X, \quad (2.61)$$

e o hamiltoniano para um par de spins ligados por

$$H_{02} = -J_{//} \sigma_1^Z \sigma_2^Z - \gamma_2 (\sigma_1^Z + \sigma_2^Z) - \Omega (\sigma_1^X + \sigma_2^X). \quad (2.62)$$

γ_1 e γ_2 são dois parâmetros variacionais e os índices 1 e 2 nas variáveis de spin em (2.62) são utilizados para designar o respectivo par de spins.

De (2.61) obtêm-se diretamente a seguinte função de partição canônica

$$Z_{01} = 2 \cosh \beta (\gamma_1^2 + \Omega^2)^{1/2}. \quad (2.63)$$

A função de partição canônica para H_{02} é dada por

$$Z_{02} = \sum_i e^{-\beta \lambda_i} \quad (2.64)$$

onde λ_i são os auto-valores da matriz

$$M = \begin{bmatrix} -J_{//} - 2\gamma_2 & 0 & -\Omega\sqrt{2} & 0 \\ 0 & -J_{//} + 2\gamma_2 & -\Omega\sqrt{2} & 0 \\ -\Omega\sqrt{2} & -\Omega\sqrt{2} & J_{//} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_{//} \end{bmatrix}. \quad (2.65)$$

Os elementos dessa matriz são dados por

$$M_{ij} = \langle \psi_i / H_{02} / \psi_j \rangle, \quad (2.66)$$

onde ψ_i constituem uma base dada pelas seguintes auto-funções:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= |\alpha\rangle|\alpha\rangle \\ \psi_2 &= |\beta\rangle|\beta\rangle \\ \psi_3 &= 1/\sqrt{2} \{ |\alpha\rangle|\beta\rangle + |\beta\rangle|\alpha\rangle \} \\ \psi_4 &= 1/\sqrt{2} \{ |\alpha\rangle|\beta\rangle - |\beta\rangle|\alpha\rangle \} ,\end{aligned}\tag{2.67}$$

sendo $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ auto-funções de σ^Z com auto-valores $+1$ e -1 , respectivamente. O auto-valor $\lambda_4 = J_{//}$ está determinado. Os outros três são obtidos através da solução de uma equação cúbica, e podem ser escritos como

$$\lambda_\ell = \frac{2}{3} \alpha^{1/2} \cos \left[\frac{1}{3} \arccos \left(-\frac{1}{2} \delta \alpha^{-3/2} \right) + \frac{2\pi\ell}{3} \right] - \frac{J_{//}}{3} ,\tag{2.68}$$

onde $\ell = 1, 2$ ou 3 e

$$\begin{aligned}\alpha &= 12\Omega^2 + 4 J_{//}^2 + 12\gamma_2^2 , \\ \delta &= -16 J_{//}^3 - 72 J_{//} \Omega^2 + 144 J_{//} \gamma_2^2 .\end{aligned}\tag{2.69}$$

Portanto, a energia livre associada ao hamiltoniano (2.60) é dada por

$$F_0(T, \gamma_1, \gamma_2, N, n) = -N^2 k_B T (N-2n) \ln Z_{01} - N^2 k_B T n \ln Z_{02} .\tag{2.70}$$

Impondo agora que o valor médio $\langle \sigma_i^Z \rangle_0 = m$ possa ser obtido tanto para spins livres como para spins pertencentes a um par, isto é,

$$m = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \gamma_1} \ln Z_{01} = \frac{1}{2\beta} \frac{\partial}{\partial \gamma_2} \ln Z_{02} ,\tag{2.71}$$

tem-se

$$\langle H - H_0 \rangle_0 = -N^2 (N-n) J_{//} m^2 - N^3 h m + N^2 (N-2n) \gamma_1 m + 2N^2 n \gamma_2 m - 2N^3 J_{\perp} m^2 .\tag{2.72}$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \phi(T, \gamma_1, \gamma_2, h, N, n) = & F_0(T, \gamma_1, \gamma_2, N, n) - N^2(N-n)J_{//}m^2 - N^3hm + N^2(N-2n)\gamma_1m + \\ & + 2N^2n\gamma_2m - 2N^3J_{\perp}m^2, \end{aligned} \quad (2.73)$$

cuja minimização com relação aos parâmetros variacionais γ_1 e γ_2 resulta na seguinte equação:

$$- 2N^2(N-n) J_{//}m - N^3h + N^2(N-2n)\gamma_1 + 2N^2n\gamma_2 - 4N^3J_{\perp}m = 0. \quad (2.74)$$

A energia livre aproximada $F(T, h, N)$ do modelo (2.58) é então dada pela equação (2.73) mais as equações (2.70-71 e 74) de onde se obtêm todas as propriedades termodinâmicas do sistema. Por exemplo, o valor médio $\langle \sigma_{i,j,k}^z \rangle = m$ é dado pela solução do sistema de equações (2.71) e (2.74) e a susceptibilidade a campo externo nulo é dada por

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_{h=0} = \left\{ 2 \left(\frac{\partial m}{\partial \gamma_2} \right)_{h=0}^{-1} - \left(\frac{\partial m}{\partial \gamma_1} \right)_{h=0}^{-1} - 4J_{\perp} \right\}^{-1}. \quad (2.75)$$

Como se pode ver na figura 2.5, o número de pares de spins n não deve exceder a $N/2$. No entanto, para campo transverso nulo, caso este estudado por Ferreira e colaboradores (1977), nota-se que a função ϕ decresce à medida que n aumenta. Portanto, para se obter uma boa aproximação para a energia livre exata, elimina-se o vínculo de n ser, no máximo, igual a $N/2$ e trata-se esse número como sendo um parâmetro adicional. Este, por sua vez, é determinado por meio de uma comparação da energia livre F obtida através de expansões em série de altas temperaturas com a expansão análoga de ϕ . De acordo com Ferreira e colaboradores (1977) esse parâmetro é dado por

$$n = \frac{Nz}{2}, \quad (2.76)$$

onde z é o número de vizinhos mais próximos, o qual, para a cadeia linear, é igual a 2.

Novamente nesse caso, o sistema de equações dado por (2.71) e (2.74) não permite uma determinação direta da equação para a temperatura crítica. Entretanto, tal equação pode ser obtida de modo análogo ao

utilizado na seção anterior, no caso da aproximação de cadeia dupla, através de uma expansão de Landau da energia livre aproximada. Perto da transição, tem-se $m \approx 0$ e, para campo externo longitudinal nulo ($h=0$), tem-se também $\gamma_1 \approx 0$ e $\gamma_2 \approx 0$. Os auto-valores da matriz M são então calculados perturbativamente até ordem γ_2^2 . Para isso nota-se que

$$M = M_0 + M_1 \quad , \quad \text{onde} \quad (2.77)$$

$$M_0 = \begin{bmatrix} -J_{//} & 0 & -\Omega\sqrt{2} & 0 \\ 0 & -J_{//} & -\Omega\sqrt{2} & 0 \\ -\Omega\sqrt{2} & -\Omega\sqrt{2} & J_{//} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_{//} \end{bmatrix} \quad , \quad (2.78)$$

$$M_1 = \begin{bmatrix} -2\gamma_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +2\gamma_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad . \quad (2.79)$$

Os auto-valores da matriz M_0 são facilmente calculados

$$\lambda_1^0 = -J_{//} \quad , \quad \lambda_2^0 = (J_{//}^2 + 4\Omega^2)^{1/2} \quad , \quad \lambda_3^0 = -\lambda_2^0 \quad , \quad \lambda_4^0 = J_{//} \quad . \quad (2.80)$$

Os auto-valores perturbados de M são então obtidos utilizando-se a equação (2.51), onde $V = T^{-1}M_1T$, sendo T a matriz composta dos auto-vetores da matriz M_0 correspondentes aos auto-valores acima. Após um cálculo algébrico direto obtém-se

$$\lambda_1 = \lambda_1^0 + \frac{2J_{//}}{\Omega^2} \gamma_2^2 \quad ,$$

$$\begin{Bmatrix} \lambda_2 \\ \lambda_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \lambda_2^0 \\ \lambda_3^0 \end{Bmatrix} \pm \begin{Bmatrix} C \\ D \end{Bmatrix} \gamma_2^2 \quad , \quad (2.81)$$

$$\lambda_4 = J_{//}$$

onde

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \frac{1}{\Omega^2} \frac{J_{//}^2 + 2\Omega^2 \bar{\gamma} + J_{//} \lambda_2^0}{\lambda_2^0} . \quad (2.82)$$

Tem-se então

$$- k_B T \ln Z_{02} = - k_B T \ln \Delta + \frac{1}{2} S \gamma_2^2 + O(\gamma_2^4) , \quad (2.83)$$

onde

$$\Delta = 2 \cosh \beta J_{//} + 2 \cosh \beta \lambda_2^0 ,$$

$$S = 2 \left\{ \exp(\beta J_{//}) \frac{2J_{//}}{\Omega^2} + \exp(-\beta \lambda_2^0) C - \exp(\beta \lambda_2^0) D \right\} \Delta^{-1} , \quad (2.84)$$

e

$$- k_B T \ln Z_{01} = - k_B T \ln 2 \cosh \beta \Omega - \frac{1}{2} \frac{\tanh \beta \Omega}{\Omega} \gamma_1^2 + O(\gamma_1^4) . \quad (2.85)$$

Utilizando-se agora a equação (2.71), a energia livre expandida pode ser finalmente escrita como:

$$F(T, h=0, N; m) = N^3 (z-1) k_B T \ln 2 \cosh \beta \Omega - N^3 \frac{z}{2} k_B T \ln \Delta +$$

$$+ N^3 \left\{ \frac{1-z}{2} \frac{\Omega}{\tanh \beta \Omega} - \frac{z}{S} - (1 - z/2) J_{//} - 2J_{\perp} \right\} m^2 + O(m^4) \quad (2.86)$$

A temperatura crítica \bar{e} é então dada por

$$\frac{1-z}{2} \frac{\Omega}{\tanh \beta \Omega} - \frac{z}{S} - (1 - z/2) J_{//} - 2J_{\perp} = 0 . \quad (2.87)$$

Nesse ponto, a presente aproximação, resultante da escolha do hamiltoniano tentativa (2.60), pode ser testada através de comparações com resultados obtidos anteriormente.

i) Modelo de Ising Unidimensional

Nesse caso, considera-se $J_{\perp} = 0$, $\Omega = 0$ e $z = 2$. Os auto-valores da matriz M podem então ser facilmente calculados analiticamente. A energia livre obtida, para campo externo nulo, é idêntica à energia livre exata do modelo de Ising unidimensional. Obtém-se, portanto, nesse limite, o resultado exato.

ii) Modelo de Ising Tridimensional Anisotrópico

Esse modelo é obtido considerando-se $J_{\perp} \neq 0$, $\Omega = 0$, e escolhe-se $z = 2$, com o intuito de se levar em conta exatamente as interações ao longo das cadeias lineares. Nesse caso, a equação (2.87) se reduz a

$$\frac{k_B T_c}{J_{\perp}} = 4 \exp(2\beta_c J_{\parallel}) \frac{J_{\perp}}{J_{\parallel}}, \quad (2.88)$$

que é idêntica à equação (2.18) com $J_{\perp} = J_{\parallel}$ e $J_2 = J_3 = J_{\perp}$. Pode-se ainda mostrar que o sistema de equações dado por (2.71) e (2.74), bem como a equação para susceptibilidade (2.75), são exatamente idênticas às equações (2.17) e (2.20), respectivamente. Portanto, no limite de campo transversal nulo, a presente aproximação, embora com um hamiltoniano tentativa simples dado por (2.60), é idêntica à aproximação ACL obtida na seção anterior, onde as interações dentro das cadeias foram levadas em conta exatamente.

iii) Modelo de Ising Tridimensional num Campo Transverso

Tem-se aqui $J_{\perp} \neq 0$ e $\Omega \neq 0$. No modelo anisotrópico, onde $J_{\perp} \neq J_{\parallel}$, deve-se considerar $z = 2$. Entretanto, no modelo isotrópico, onde $J_{\perp} = J_{\parallel}$, tanto esse valor, como também $z = 6$, podem ser considerados, pois nesse caso, a hipótese de que os pares desconexos estejam dispostos ao longo de todas as direções é válida, sem qualquer mudança em H_0 . O valor $z = 0$ equivale à aproximação de campo médio usual. A figura 2.6 mostra a temperatura crítica em função do campo transverso, para o modelo isotrópico, obtido através da equação (2.87), em comparação com os resultados de expansões em séries de altas temperaturas de Elliot e Wood(1971).

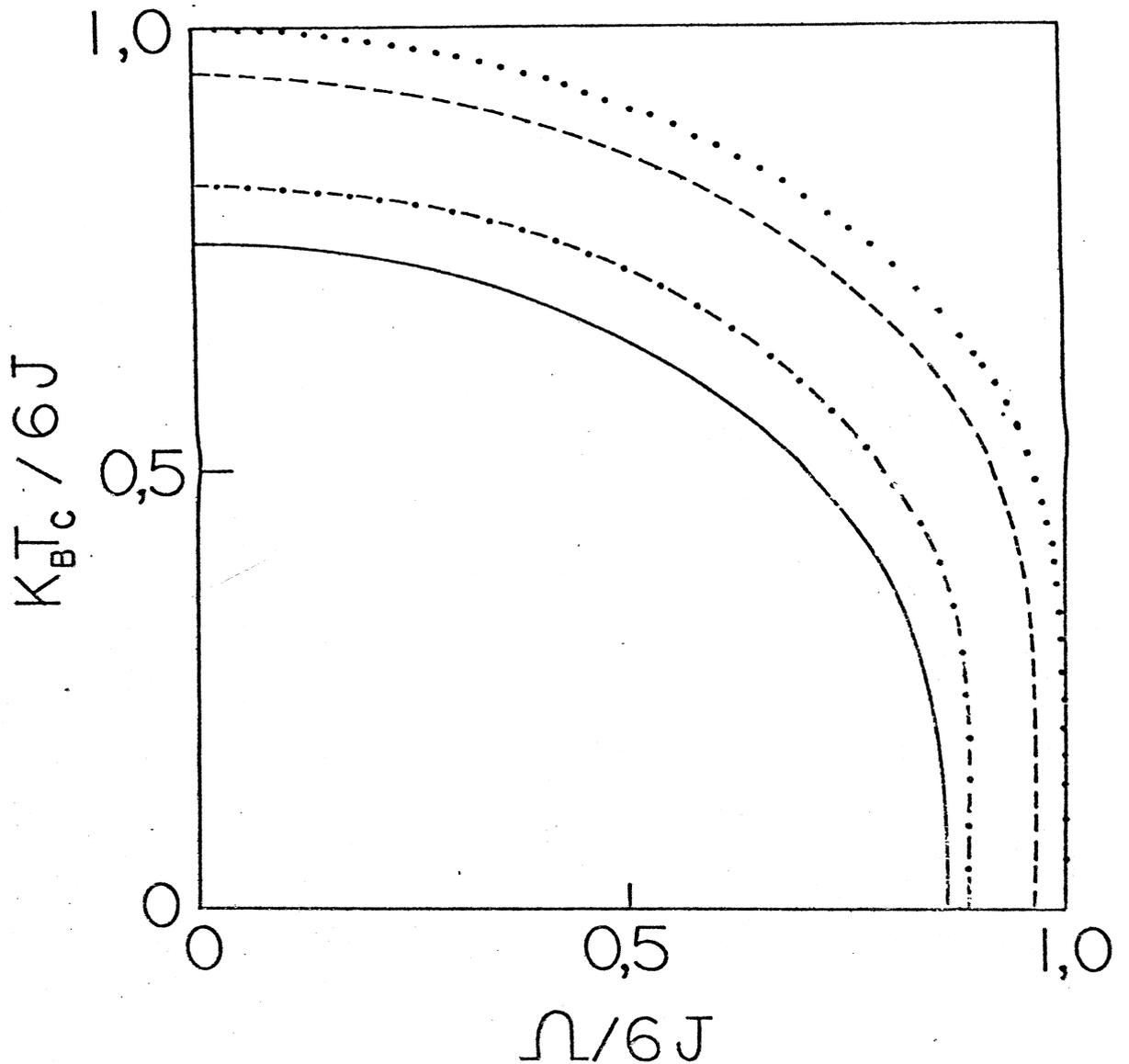


Figura 2.6 - Gráfico da temperatura crítica ($k_B T_c / 6J$) em função do campo transversal ($\Omega / 6J$) para o modelo de Ising tridimensional isotrópico ($J_{//} = J_{\perp} = J$), segundo várias aproximações. $z=0$ (.....); $z=2$ (-----); $z=6$ (-.-.-.-.); aproximações em séries de altas temperaturas de Elliott e Wood (1971) (—————).

Como era de se esperar, a aproximação para $z = 6$ é melhor do que para $z=2$, onde nessa última escolha somente as interações ao longo de cadeias lineares foram tratadas de uma maneira mais apurada. A tabela 2-III mostra os valores da temperatura crítica para $\Omega = 0$ e o campo transverso crítico Ω_c (onde $T_c = 0$) para as várias aproximações. Esses resultados, somados aos discutidos em i) e ii), asseguram a potencialidade da aproximação obtida ao se considerar o hamiltoniano tentativa dado por (2.60), a qual é, pelo menos, equivalente à aproximação de Bethe-Peierls.

A figura 2.7 mostra um ajuste dos dados experimentais da polarização espontânea e da constante dielétrica para o cristal hidrogenado do PbHPO_4 , obtido através das equações (2.71), (2.74) e (2.75), respectivamente, utilizando-se o programa MINUIT (James 1975). As curvas teóricas são obtidas considerando-se $J_{//} = 290\text{K}$, $\eta = J_{\perp}/J_{//} = 0,041$ e $\Omega = 29\text{K}$. Embora o momento de dipolo efetivo, $\mu = 0,52$ Debye, obtido através da polarização espontânea, seja ligeiramente diferente do valor $\mu = 0,90$ Debye, obtido através da constante dielétrica, eles são da mesma ordem de grandeza. Esses parâmetros são comparáveis aos obtidos por De Carvalho e Salinas (1978): $J_{//} = 232,5\text{K}$, $\eta = 0,075$ e $\mu = 0,55 - 1,00$, respectivamente. Essa concordância está relacionada com o fato de se ter um pequeno valor para o campo transverso ($\Omega = 29\text{K}$), em comparação com a interação ao longo das cadeias ($J_{//} = 290\text{K}$). Nota-se visivelmente que a qualidade do ajuste dos dados experimentais para esse cristal não é tão boa quanto do composto deuterado apresentado na seção anterior.

Tabela 2-III - Valores limites para os parâmetros críticos do modelo de Ising tridimensional isotrópico ($J_{//} = J_{\perp}$) para várias aproximações. Para cada valor de z , a primeira linha dá a temperatura crítica quando $\Omega = 0$, e a segunda linha dá o campo transversal crítico para $T_c = 0$.

	$k_B T_c / 6J_{//}$	$\Omega / 6J_{//}$
$z = 0$	1	0
	0	1
$z = 2$	0,9477	0
	0	0,9665
$z = 6$	0,8221	0
	0	0,8915
SÉRIES (a)	0,756	0
	0	0,860

(a) - Elliott e Wood (1971).

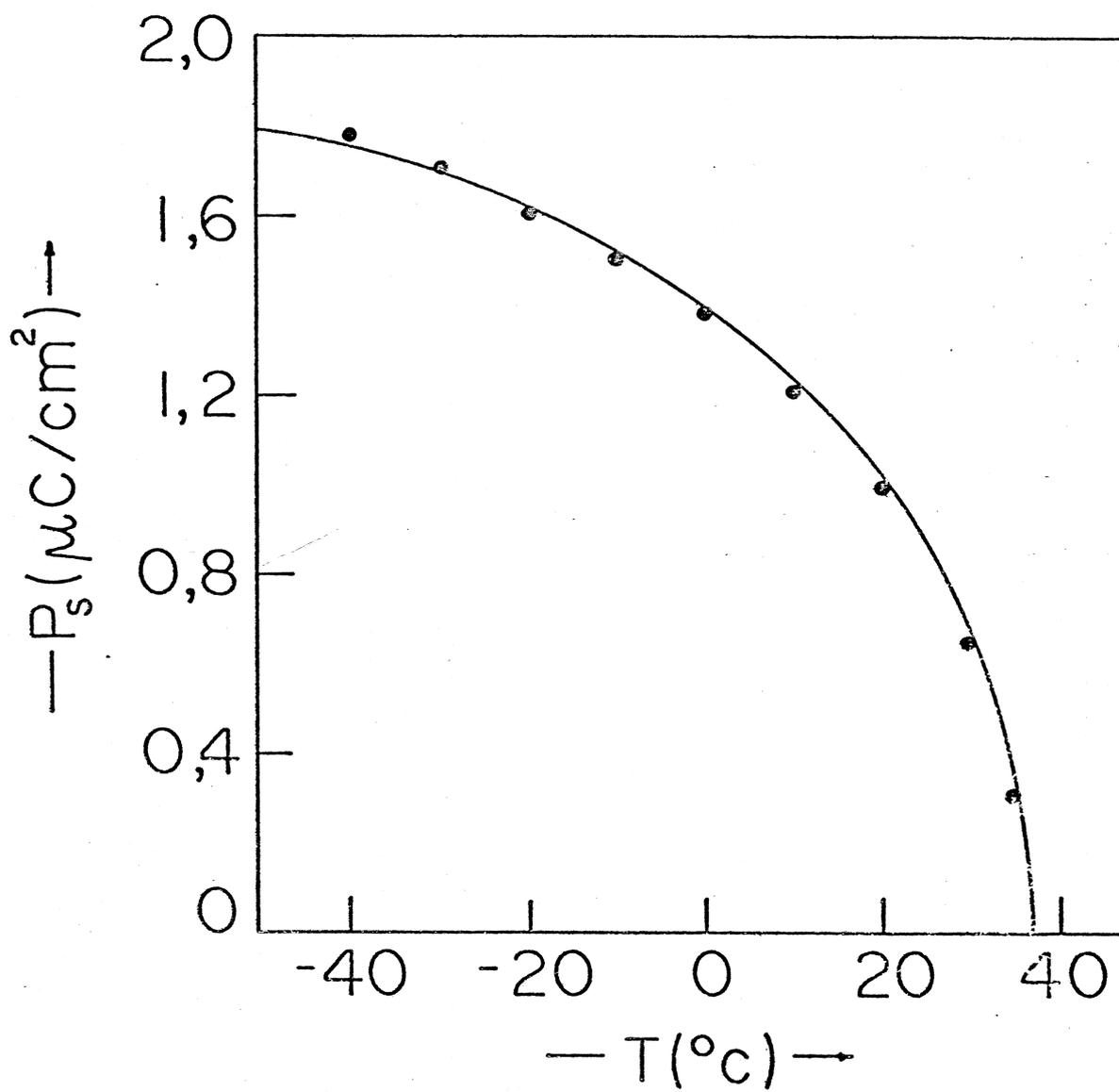


Figura 2.7(a) - Ajuste dos dados experimentais da polarização espontânea do cristal PbHPO_4 (Negran e colaboradores 1974) utilizando-se a ACL.

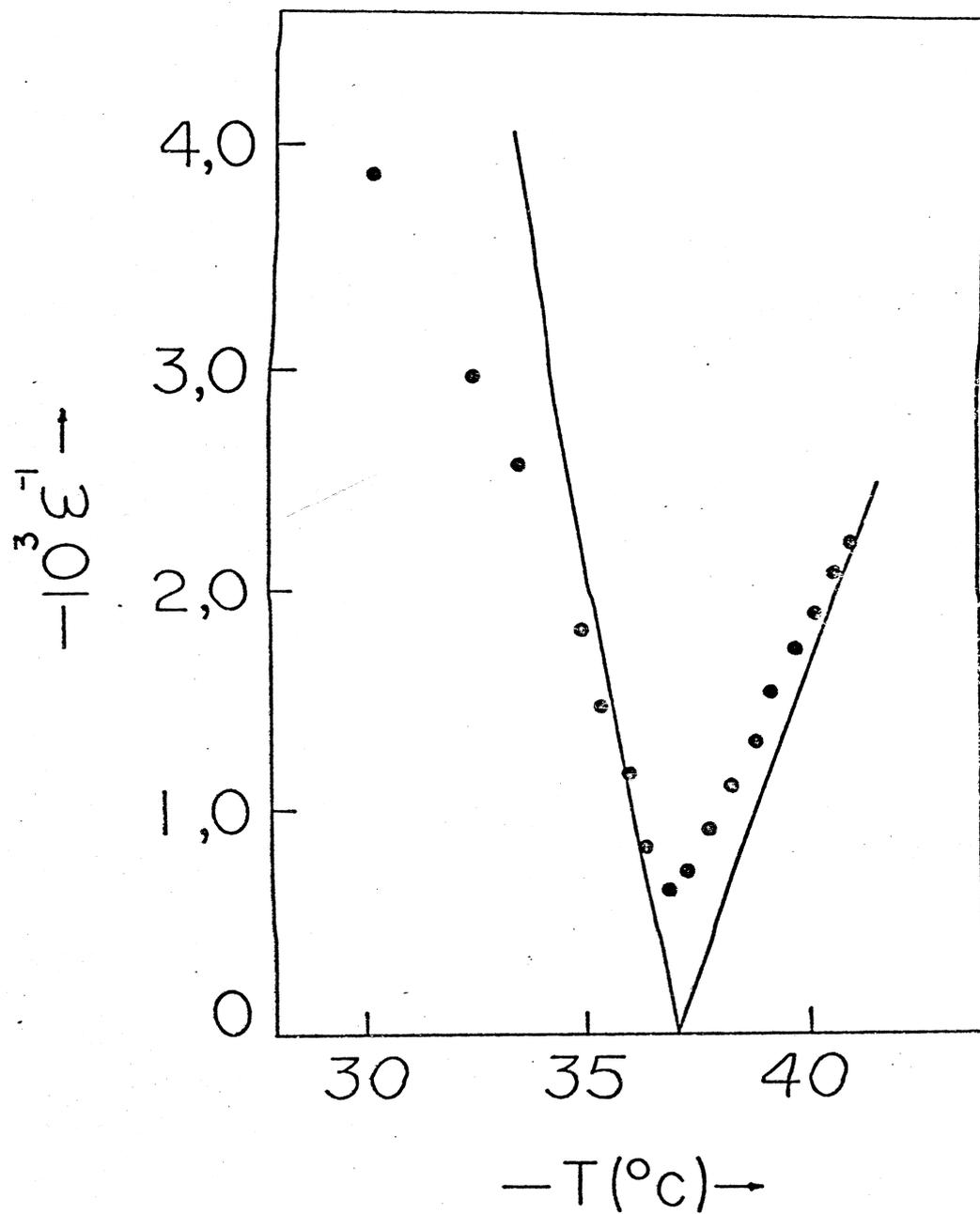


Figura 2.7(b) - Ajuste dos dados experimentais da constante dielétrica do cristal PbHPO_4 (Negran e colaboradores 1974) utilizando-se a ACL.

2.2 - Sistemas Compressíveis

As propriedades termodinâmicas dos modelos de Ising e Ising num campo transversal são estudadas, nesta seção, sob o ponto de vista compressível, dentro do mesmo espírito do modelo de Domb (Domb 1956, Salinas 1974). Supõe-se, inicialmente, que os pontos da rede cristalina sejam constituídos por massas que estão em vibração. Nesse caso, não se leva em conta as flutuações locais, isto é, as vibrações reais microscópicas da rede, mas sim o seu valor médio. Supõe-se ainda que o hamiltoniano do sistema possa ser separado numa parte elástica e numa parte de Ising como

$$H = H_R + H_I \quad . \quad (2.89)$$

Assim, a energia livre do sistema é dada por

$$F(T, v, N) = F_R(T, v, N) + F_I(T, v, N) \quad , \quad (2.90)$$

onde $v = V/N$, V sendo o volume do sistema, T a temperatura e N o número de sítios da rede.

Como a energia livre que leva em conta as vibrações da rede cristalina contribui com uma parte não singular para a energia livre total, ela pode ser escrita de uma maneira semi-fenomenológica como

$$F_R(T, v, N) = \frac{1}{2} N c (v - v_0)^2 + F_R^0(T, N) \quad , \quad (2.91)$$

onde c é uma constante que está relacionada com o inverso da compressibilidade isotérmica (K_T) e $F_R^0(T, N)$ é uma função analítica da temperatura, que surge devido ao movimento cinético dos pontos da rede. v_0 é uma constante positiva.

A energia livre de Ising, por sua vez, é determinada utilizando-se o método variacional dado por (2.1-2) na aproximação de cadeia linear, onde nesse caso as interações J_i são funções dependentes da distância entre os spins. Entretanto, os efeitos das flutuações locais do espaçamento da rede são também desprezados nessas interações, levando-se em conta somente o seu valor médio. Isto significa que elas podem ser escritas como $J_i = J_i(v)$. Como discutido na seção 1.2 do Capítulo 1, supõe-se

somente que J_2 e J_3 sejam dependentes de v , permitindo-se inclusive que J_3 mude de sinal para altas pressões, a fim de simular uma fase antiferroelétrica entre planos, tal como ocorre nos cristais CsH_2PO_4 e CsD_2PO_4 (Youngblood e colaboradores 1980).

2.2.1 - Modelo de Ising Compressível

Nesse caso H_I é dado por

$$H_I = - \sum_{i,j,k} (J_1 \sigma_{i+1,j,k} + J_2(v) \sigma_{i,j+1,k} + J_3(v) \sigma_{i,j,k+1} + h) \sigma_{i,j,k} \quad (2.92)$$

A energia livre F_I na fase ferroelétrica, isto é, onde t_0 das interações são positivas, é dada diretamente pelas equações (2.12-14) e (2.16). Tem-se então, para a energia livre total na fase ferroelétrica a campo externo nulo

$$F_f(T,v,N) = F_0(T,\gamma,N) - N \left[J_2(v) + J_3(v) \right] m^2 + N\gamma m + \frac{1}{2} N c(v-v_0)^2 + F_R^0(T,N) \quad (2.93)$$

onde

$$F_0(T,\gamma,N) = - N k_B T \ln \left\{ \exp(\beta J_1) \cosh \beta \gamma + \exp(\beta J_1) \left[\sinh^2 \beta \gamma + \exp(-4\beta J_1) \right]^{1/2} \right\} \quad (2.12)$$

$$m = \frac{\sinh \beta \gamma}{\left[\sinh^2 \beta \gamma + \exp(-4\beta J_1) \right]^{1/2}} \quad (2.13)$$

$$\gamma = 2 \left[J_2(v) + J_3(v) \right] m \quad (2.94)$$

A pressão é dada por

$$p = - \frac{1}{N} \frac{\partial F_f(T,v,N)}{\partial v} = \left[\frac{dJ_2(v)}{dv} + \frac{dJ_3(v)}{dv} \right] m^2 - c(v-v_0) \quad (2.95)$$

Utilizando-se os resultados da seção (2.1.1) na aproximação ACL para $J_3 < 0$, nota-se que a energia livre na fase antiferroelétrica \bar{e} é obtida através das mesmas equações acima substituindo-se apenas $J_3(v) \rightarrow |J_3(v)|$, m sendo agora o valor médio $\langle \sigma_{i,j,k} \rangle$ de cada sub-rede. A energia livre na fase paraelétrica \bar{e} é dada por

$$F_p(T, v, N) = - N k_B T \ln 2 \cosh \beta J_1 + \frac{1}{2} N c (v - v_0)^2 + F_R^0(T, N) \quad (2.96)$$

Devido ao fato da transição de fase sempre ocorrer para valores definidos da temperatura e pressão, \bar{e} é mais conveniente trabalhar com a energia livre de Gibbs, $G(T, p, N)$, a qual \bar{e} é obtida através de uma transformada de Legendre de (2.93) e (2.95), ou seja,

$$G_{f,a,p}(T, p, N) = F_{f,a,p}(T, v, N) + Npv \quad (2.97)$$

onde os índices f, a e p indicam as respectivas energias ferro, anti e paraelétrica. Portanto, para uma dada temperatura e uma dada pressão, a fase estável será aquela que possuir a menor energia livre de Gibbs.

Os resultados acima dependem muito do comportamento das interações J_2 e J_3 com o volume. A fim de se obter os aspectos qualitativos do diagrama de fases, pode-se supor que

$$J_2(v) = J_{20} - J_{21}(v - v_0) \quad (2.98)$$

$$J_3(v) = J_{30} - J_{31}(v - v_0) \quad (2.99)$$

que \bar{e} a dependência mais simples no volume. Nas equações acima os parâmetros são escolhidos de tal modo a se ter sempre $J_2(v) > 0$, sendo que $J_3(v)$ pode trocar de sinal à medida que o volume diminui, a fim de simular os resultados experimentais de difração de neutrons de Youngblood e colaboradores (1980) nos cristais ferroelétricos quasi-unidimensionais CsH_2PO_4 e CsD_2PO_4 . J_{20} , J_{30} e J_{31} são constantes positivas.

A fim de se ter uma idéia do procedimento seguido na obtenção do diagrama de fases p-T, \bar{e} é feita abaixo uma análise para $T=0$, pois nesse caso as energias livres são obtidas diretamente. Para $T=0$, a equação (2.12) \bar{e} é igual a

$$F_0(T=0, \gamma, N) = -N(J_1 + \gamma). \quad (2.100)$$

Eliminando-se o volume através das equações (2.94) e (2.95), as energias livres nas fases ferro e antiferroelétrica são então escritas como

$$G_{f,a}(T=0, p, N) = -NJ_1 - N \left[J_{20} \pm J_{30} + (J_{31} \mp J_{21}) \frac{\mp J_{21} + J_{31} \mp p}{c} \right] + \quad (2.101) \\ + \frac{1}{2c} N(\mp J_{21} + J_{31})^2 p - \frac{1}{2c} Np^2 + Npv_0 + F_R^0(0, N),$$

onde o sinal superior \bar{e} para a fase ferro e o inferior para a fase anti. A energia livre na fase paraelétrica \bar{e} dada por

$$G_p(T=0, p, N) = -NJ_1 - \frac{1}{2c} Np^2 + Npv_0 + F_R^0(0, N). \quad (2.102)$$

É fácil verificar que para pressões $p < p_0 - J_{21}$, onde $p_0 = c J_{30}/J_{31}$, a fase estável \bar{e} a fase ferroelétrica, enquanto que para $p > p_0 - J_{21}$ a fase estável \bar{e} a fase antiferroelétrica. Em $p = p_0 - J_{21}$, o sistema sofre uma transição de fase de primeira ordem ferroelétrica-antiferroelétrica com uma descontinuidade no volume dada por $\Delta v = 2 J_{31}/c$. Para uma dada pressão p e uma temperatura $T \neq 0$, resolve-se numericamente o sistema de equações (2.13), (2.94) e (2.95) e obtêm-se as três energias livres, que são comparadas para se determinar qual a fase estável. A figura 2.8 mostra esquematicamente o diagrama de fases assim obtido no plano p - T . Nota-se que para $J_{21} = 0$ o diagrama de fases possui uma forma simétrica, simetria essa quebrada quando se considera $J_{21} \neq 0$.

Nos diagramas de fases da figura 2.8, os pontos tricríticos que aparecem nas linhas de transição de fase ferro-para e anti-para foram omitidos. Esses pontos tricríticos, bem como as linhas de transição de segunda ordem, podem ser obtidos analiticamente através de uma expansão de Landau nas energias livres ferro e antiferroelétricas. Perto da transição tem-se $m \approx 0$ e $\gamma \approx 0$, de modo que a equação (2.13) pode ser escrita como

$$m = a\gamma + \frac{b}{6} \gamma^3 + \frac{c}{120} \gamma^5 + O(\gamma^7), \quad (2.103)$$

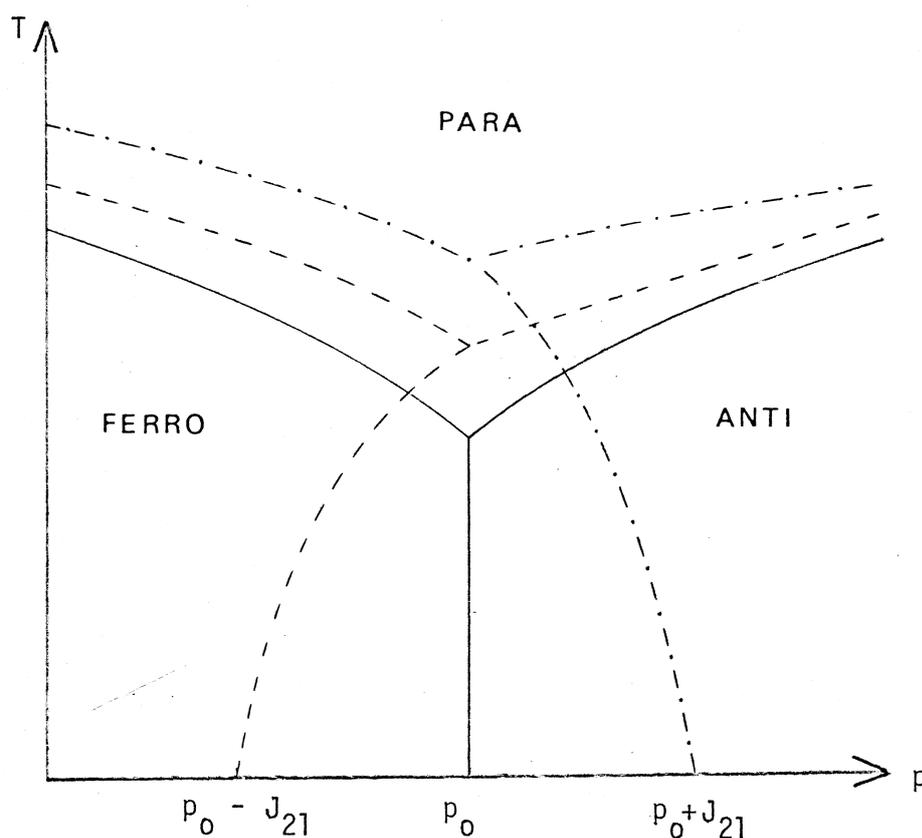


Figura 2.8 - Forma esquemática do diagrama de fases p-T admitindo-se uma dependência linear para as interações entre cadeias dada por (2.98-99). $J_{21} = 0$ (—); $J_{21} > 0$ (---) e $J_{21} < 0$ (- · - · - · -).

onde

$$a = \beta \exp(2\beta J_1) ,$$

$$b = \beta^3 \left[\exp(2\beta J_1) - 3\exp(6\beta J_1) \right] , \quad (2.104)$$

$$c = \beta^5 \left[\exp(2\beta J_1) - 30\exp(6\beta J_1) + 45\exp(10\beta J_1) \right] .$$

Expandindo-se agora $F_0(T, \gamma, N)$ em potências de γ e utilizando a equação (2.103) para se obter $\gamma = \gamma(m)$ tem-se

$$F_0(T, N; m) + N\gamma m = -N k_B T \ln 2 \cosh \beta J_1 + \frac{1}{2a} Nm^2 - \frac{b}{24a^4} Nm^4 + \left(\frac{b^2}{72a^7} - \frac{c}{720a^6} \right) Nm^6 + O(m^8) . \quad (2.105)$$

Utilizando-se agora as equações (2.94-95) para se eliminar a dependência no volume, obtém-se finalmente através de (2.93) e (2.97)

$$\begin{aligned}
 G_{f,a}(T,p,N;m) = & - N k_B T \ln 2 \cosh \beta J_1 + N p v_0 + F_R^0(T,N) + \\
 & + \left\{ \frac{1}{2a} - (J_{20} \pm J_{30}) + \frac{(\pm J_{31} - J_{21})}{c} p \right\} m^2 + \\
 & + \left\{ \frac{-b}{24a^4} - \frac{1}{2c} [-J_{21} \pm J_{31}]^2 \right\} m^4 + \\
 & + \left\{ \frac{b^2}{72a^7} - \frac{c}{720a^6} \right\} m^6 + O(m^8) ,
 \end{aligned} \tag{2.106}$$

onde novamente aqui o sinal superior \bar{e} para a energia ferro e o inferior para a energia anti. A temperatura do ponto tricrítico T_t e a linha de transição de fase de segunda ordem são obtidas, respectivamente, impondo-se que os coeficientes de ordem m^4 e m^2 sejam nulos. A figura 2.9 ilustra detalhadamente o diagrama de fases assim obtido no caso particular em que $J_2(v) = J_3(v)$. Nesse caso, as equações para a temperatura tricrítica e para as linhas de transição de fase de segunda ordem são dadas respectivamente por

$$3 \exp(-2\beta_t J_1) - \exp(-6\beta_t J_1) = 24\beta_t J_1^2 / c , \tag{2.107}$$

$$p = p_0 \bar{\pm} \exp(-2\beta J_1) c / 4\beta J_1 , \tag{2.108}$$

onde o sinal $- \bar{e}$ para a linha de transição de fase ferro-para e $+ \bar{e}$ para a linha anti-para. As linhas de transição de primeira ordem, bem como o ponto triplo, são obtidos numericamente. Esse diagrama \bar{e} semelhante ao obtido por Salinas (1974) utilizando a aproximação de campo médio usual. Diagramas de fases assim detalhados podem ser traçados para os casos apresentados na figura 2.8.

Os diagramas de fases obtidos acima estão em acordo com os resultados experimentais dos cristais CsH_2PO_4 e CsD_2PO_4 , apresentados na seção 1.2, no que se refere à existência de uma linha de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica com declividade negativa, uma linha de tran

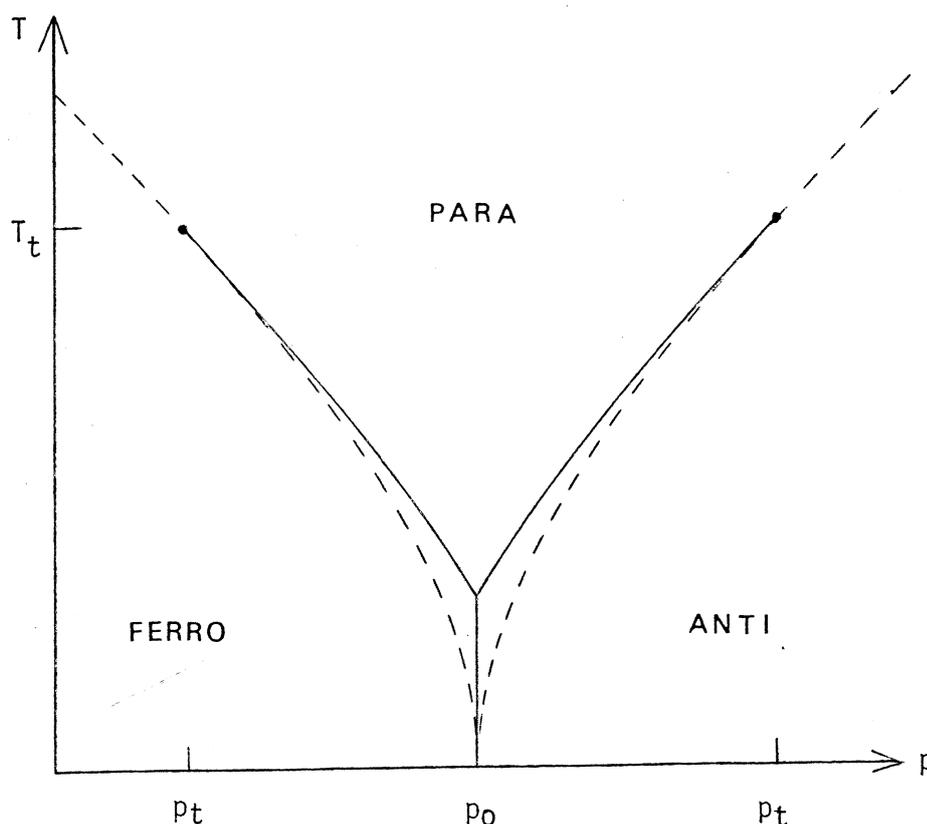


Figura 2.9 - Esquema detalhado do diagrama de fases p-T no caso em que $J_2(v) = J_3(v)$. As linhas contínuas representam transições de fase de primeira ordem. As linhas pontilhadas, dadas pelas equações (2.108), representam transições de fase de segunda ordem. Seus prolongamentos se encontram em p_0 . Os pontos representam os pontos tricríticos.

sição de fase ferroelétrica-antiferroelétrica de primeira ordem, o aparecimento do ponto triplo. No entanto, a declividade da linha de transição de fase antiferroelétrica-paraelétrica (dT_n/dp) é sempre positiva, enquanto que os resultados experimentais para esses cristais indicam ser esta declividade negativa. O fato de se obter $dT_n/dp > 0$ está relacionado com a hipótese linear de $J_3(v)$, onde um aumento de pressão acarreta sempre um aumento no módulo dessa interação, tornando a fase antiferroelétrica cada vez mais estável. Uma declividade negativa dessa linha de transição, para altas pressões, pode ser obtida supondo $J_3(v)$ da forma apresentada na figura 2.10, onde o módulo dessa interação passa por um máximo na fase

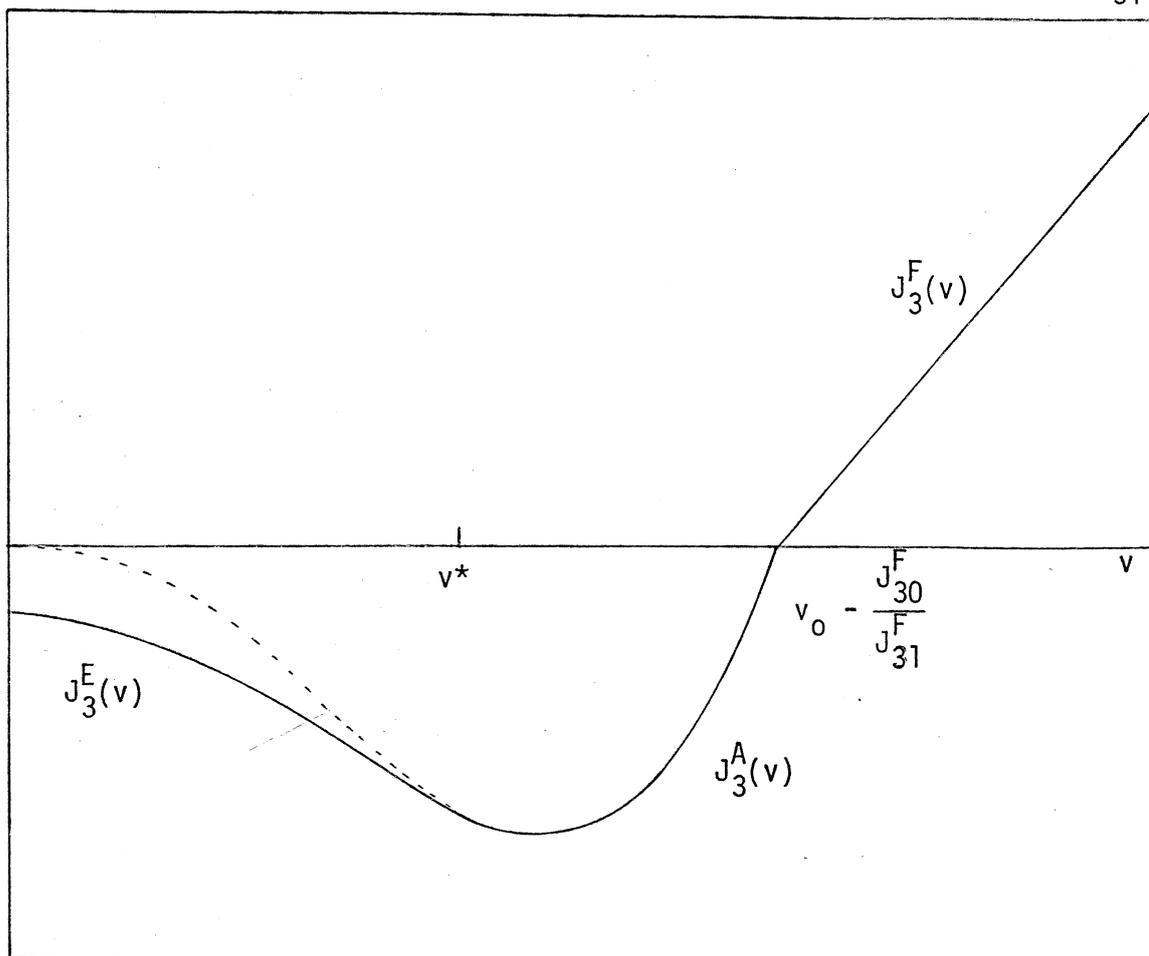


Figura 2.10 - Um possível comportamento da interação $J_3(v)$ com o volume. A linha pontilhada representa o prolongamento da forma quártica de $J_3^A(v)$.

antiferroelétrica. Uma possível função desse tipo pode ser obtida analiticamente supondo um comportamento linear na fase ferroelétrica

$$J_3^F(v) = J_{30}^F + J_{31}^F(v - v_0) \quad , \quad (2.109)$$

enquanto que na fase antiferroelétrica supõe-se que

$$J_3^A(v) = - J_{30}^A(v - v_0 + v')^2 + J_{31}^A(v - v_0 + v')^4 \quad , \quad (2.110)$$

$$J_3^E(v) = - J_{30}^E \exp \left[J_{31}^E(v - v_0) \right] \quad , \quad (2.111)$$

onde v' , J_{30}^F , J_{31}^F , J_{30}^A , J_{31}^A , J_{30}^E , J_{31}^E e v^* indicado na figura 2.10 são

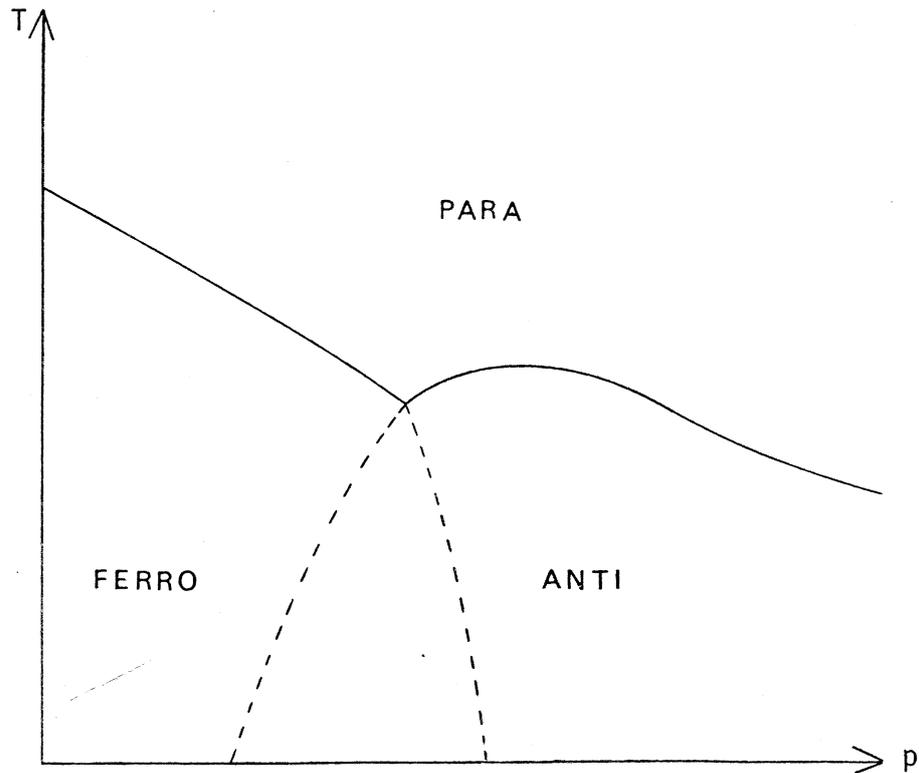


Figura 2.11 - Esquema do diagrama de fases para o caso em que $J_3(v)$ é da forma ilustrada na figura 2.10. Dependendo da escolha dos parâmetros teóricos, a declividade da linha de transição de fase ferro-anti pode ser positiva ou negativa, bem como o ponto de máximo na linha de transição anti-para pode ou não aparecer.

constantes positivas. Três desses parâmetros são eliminados através da imposição da continuidade da função em v^* e $v_0 - J_{30}^F/J_{31}^F$ e da continuidade da derivada em v^* . Não é necessário impor a continuidade da derivada em $v_0 - J_{30}^F/J_{31}^F$, pois nessa região o sistema sofre a transição de fase ferro-anti, havendo aí uma descontinuidade no volume. Obtêm-se então as seguintes relações entre os parâmetros:

$$\left(\frac{J_{30}^A}{J_{31}^A} \right)^{1/2} - v' = - \frac{J_{30}^F}{J_{31}^F},$$

$$J_{30}^E \exp \left[J_{31}^E (v^* - v_0) \right] = J_{30}^A (v^* - v_0 + v')^2 - J_{31}^A (v^* - v_0 + v')^4, \quad (2.112)$$

$$J_{30}^E J_{31}^E \exp \left[J_{31}^E (v^* - v_0) \right] = 2J_{30}^A (v^* - v_0 + v') - 4J_{31}^A (v^* - v_0 + v')^3.$$

O diagrama de fases é agora todo ele obtido numericamente. A figura 2.11 ilustra esquematicamente sua forma ao se considerar $J_3(v)$ como mostrado na figura 2.10. Dependendo da escolha dos vários parâmetros escritos acima, a declividade da linha de transição ferro-anti pode ser positiva ou negativa, bem como o ponto de máximo na linha de transição anti-para pode ou não ocorrer. Nota-se que, quando a linha de transição de fase ferro-anti é negativa, o ponto de máximo na linha de transição anti-para sempre aparece. Isso torna muito difícil encontrar um conjunto de parâmetros teóricos de modo a reproduzir quantitativamente o diagrama de fases experimental do cristal ferroelétrico quasi-unidimensional CsD_2PO_4 . A figura 2.12 mostra o melhor ajuste obtido desses dados experimentais utilizando-se os valores da tabela 2-IV, onde se considerou $J_2(v) = J_3(v)$. O restante dos parâmetros é obtido das relações dadas em (2.112). Nota-se que os ajustes das linhas de transição ferroelétrica-paraelétrica e antiferroelétrica-paraelétrica, as quais são obtidas experimentalmente com grande precisão, são razoáveis, embora a declividade da linha ferroelétrica-antiferroelétrica seja positiva. Entretanto, essa região não está ainda bem estudada, como se pode notar na figura 2.12. Através desse ajuste obtém-se, à pressão atmosférica, $2J_2(v) = 2J_3(v)$ da ordem de 2,1K para baixas temperaturas e da ordem de 2,5K perto de T_c , valores que concordam com o obtido por Youngblood e colaboradores (1980) que foi de 2,1K. A interação ao longo das cadeias que apresentam ligações de hidrogênio, $J_1 = 622,3\text{K}$, é da mesma ordem da obtida anteriormente por Blinc e colaboradores (1979) e Youngblood e colaboradores (1980), que são 683K e 650K respectivamente. Entretanto, utilizando-se os valores das constantes da rede do CsD_2PO_4 (Uesu e Kobayashi 1976), o valor estimado da constante c , $1,37-0,52 \times 10^7$ dinas/cm, prediz um valor da ordem de 10^{-14} uCGS para a compressibilidade isotérmica, a qual é pequena comparada com a de outros cristais com ligações de hidrogênio. Apesar de se ter considerado $J_2(v) = J_3(v)$, o que viola os resultados experimentais, essa hipótese, do ponto de vista teórico, não é tão drástica assim, pois ao se utilizar a aproximação de cadeia linear, sempre se obtém um resultado efetivo $J_2(v) + J_3(v)$, como se pode notar das equações (2.94-95).

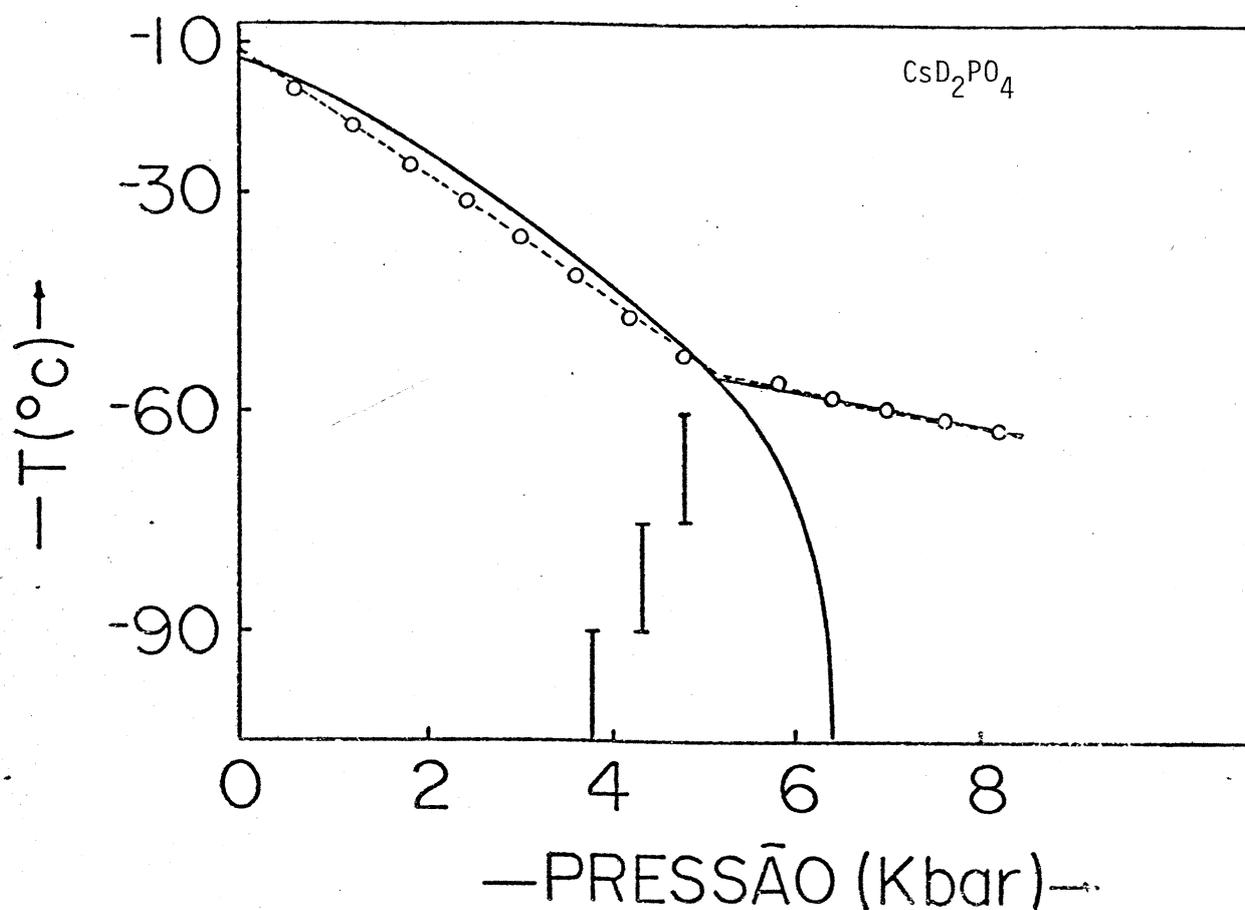


Figura 2.12 - As linhas pontilhadas representam os dados experimentais obtidos por Yasuda e colaboradores (1979) mostrados na tabela 1-I. As barras verticais indicam esquematicamente a grande histerese térmica da transição ferroelétrica - antiferroelétrica como obtida por Gesi e Osawa (1978). As linhas contínuas são os resultados teóricos utilizando-se os valores da tabela 2-IV.

De um modo geral, o presente modelo compressível, supondo o desacoplamento dado por (2.89) e estudado na aproximação ACL, parece ser muito simples para descrever de forma detalhada o diagrama de fases do cristal CsD_2PO_4 . Além disso, uma interação dada pelas equações (2.109-111) é altamente artificial, pois envolve uma grande quantidade de parâmetros, o que é indesejável sob o ponto de vista teórico.

J_1	$\frac{J_1}{J_{30}^F}$	$\frac{J_{31}^{F^2}}{J_{30}^F c}$	$\frac{J_{30}^A}{c}$	$\frac{J_{31}^A J_{30}^F}{c^2}$	$\frac{p_{tr} J_{31}^F}{J_{30}^F c}$	$\frac{J_{31}^F (v^* - v_0)}{J_{30}^F}$
622,3K	1.400	1,85	4,6	12,98	1,24	-1,25

Tabela 2-IV - Parâmetros teóricos referentes ao ajuste ilustrado na fig. 2.12

2.2.2 - Modelo de Ising Compressível num Campo Transverso

Nesse caso, o hamiltoniano H_I é escrito como

$$H_I = - \sum_{i,j,k} (J_1 \sigma_{i+1,j,k}^z + J_2(v) \sigma_{i,j+1,k}^z + J_3(v) \sigma_{i,j,k+1}^z + h) - \Omega \sum_{i,j,k} \sigma_{i,j,k}^x, \quad (2.113)$$

onde se supõe que o campo transverso, assim como J_1 , sejam independentes do volume. Esse modelo tem, no presente momento, interesse apenas teórico, uma vez que, como mostrado na seção 2.2.1, não se pôde obter, de uma forma satisfatória, os aspectos quantitativos do diagrama de fases experimental para o CsD_2PO_4 , onde os efeitos do tunelamento podem ser desprezados.

A energia livre de Gibbs na fase ferroelétrica, a campo externo nulo e na aproximação de cadeia linear, é obtida diretamente através das equações (2.70-74) da seção 2.1.2, com $n=N$ e considerando $2J_{\perp} = J_2(v) + J_3(v)$. Tem-se então

$$G_f(T,p,N) = N^3 k_B T \ln Z_{01} - N^3 k_B T \ln Z_{02} - N^3 [J_2(v) + J_3(v)] m^2 - \\ - N^3 \gamma_1 m + 2N^3 \gamma_2 m + \frac{1}{2} N c (v-v_0)^2 + Np(v-v_0) + Npv_0 + F_R^0(T,N) , \quad (2.114)$$

$$m = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \gamma_1} \ln Z_{01} = \frac{1}{2\beta} \frac{\partial}{\partial \gamma_2} \ln Z_{02} , \quad (2.71)$$

$$2\gamma_2 - \gamma_1 - 2 [J_2(v) + J_3(v)] m = 0 , \quad (2.115)$$

$$p = \left[\frac{dJ_2(v)}{dv} + \frac{dJ_3(v)}{dv} \right] m^2 - c (v-v_0) . \quad (2.95)$$

Nas equações acima Z_{01} e Z_{02} são dados, respectivamente, por (2.63) e (2.64-69). A energia livre na fase antiferroelétrica ($J_3 < 0$) é obtida através das mesmas equações acima substituindo-se $J_3(v) \rightarrow |J_3(v)|$, enquanto que a energia livre na fase paraelétrica é obtida impondo $m=0$. Considere-se aqui que $J_2(v)$ e $J_3(v)$ sejam dados por (2.98) e (2.99), respectivamente.

O diagrama de fases pode então ser obtido seguindo o mesmo procedimento da seção anterior. Os pontos tricríticos e as linhas de transição de fase de segunda ordem são agora muito trabalhosos de serem obtidos, uma vez que na expansão de Landau das energias livres ferro e antiferroelétrica é necessário agora o cálculo perturbativo dos auto-valores da matriz M , dada por (2.65), até ordem γ_2^6 . Entretanto, uma análise numérica mostra que os diagramas de fases são, nesse caso, qualitativamente idênticos aos ilustrados na figura 2.8 para pequenos valores do campo transversal. À medida que o campo transversal aumenta a temperatura do ponto triplo diminui, até que para grandes valores de Ω não existem a fase paraelétrica e a fase antiferroelétrica para pressões altas.

2.3 - Conclusões

i) Utilizando-se o princípio variacional de Bogoliubov, as propriedades termodinâmicas do modelo de Ising anisotrópico são estudadas segundo uma aproximação onde se leva em conta exatamente as interações ao longo de cadeias duplas, enquanto que as interações entre cadeias duplas são aproximadas por um campo médio (ACD). As temperaturas críticas são comparadas com aquelas obtidas através da aproximação de campo médio usual (ACM), da aproximação de cadeia linear (ACL) e com os resultados exatos, quando estes existem. Nota-se claramente que, à medida que se incorpora um maior número de interações no hamiltoniano de tentativa, os resultados aproximados para a temperatura crítica se aproximam cada vez mais dos valores exatos. Bons ajustes dos dados experimentais da polarização espontânea e da constante dielétrica do cristal ferroelétrico quase-unidimensional PbDPO_4 são obtidos utilizando-se tanto a ACL quanto a ACD. Observa-se que os valores para os parâmetros teóricos preditos por essas duas aproximações são da mesma ordem de grandeza, refletindo o fato de que para altas anisotropias ambas aproximações produzem resultados semelhantes.

ii) As propriedades termodinâmicas do modelo de Ising anisotrópico num campo transversal são estudadas utilizando-se a ACL, aliada ainda a certas técnicas aproximadas propostas por Ferreira e colaboradores, pois nesse caso não se conhece a solução analítica exata da versão unidimensional desse modelo com campos longitudinal e transversal diferentes de zero. Os resultados são equivalentes aos previstos pela aproximação de Bethe-Peierls para o modelo de Ising, embora possam ser obtidos de uma maneira mais simples. Os ajustes dos dados experimentais da polarização espontânea e da constante dielétrica do cristal ferroelétrico PbHPO_4 são qualitativa e quantitativamente semelhantes aos obtidos anteriormente por De Carvalho e Salinas, onde os efeitos do tunelamento foram desprezados. Essa concordância está associada com o fato de se obter, no presente ajuste, um pequeno valor para a constante de tunelamento, em comparação com a interação ao longo das cadeias unidimensionais que apresentam as ligações de hidrogênio.

iii) A versão compressível do modelo de Ising anisotrópico é estudada na ACL, dentro do espírito do modelo de Domb, supondo-se que somente as interações entre cadeias sejam dependentes do volume da rede. Admitindo-se uma dependência linear, obtem-se um diagrama de fases no plano pressão-temperatura que concorda com o análogo obtido experimentalmente para os cristais ferroelétricos quasi-unidimensionais CsH_2PO_4 e CsD_2PO_4 nos seguintes pontos: existência de uma linha de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica com declividade negativa; existência de uma fase antiferroelétrica para pressões altas; existência de uma linha de transição de fase de primeira ordem ferroelétrica-antiferroelétrica e existência de um ponto triplo. No entanto, a linha teórica de transição de fase antiferroelétrica-paraelétrica possui sempre uma declividade positiva, enquanto que a observada experimentalmente é sempre negativa. Apesar de se conseguir uma declividade negativa para essa linha de transição de fase, admitindo-se um comportamento não linear para as interações entre cadeias, um ajuste quantitativo do diagrama de fases p-T para o cristal CsD_2PO_4 é difícil de ser obtido. Nesse caso, somente uma boa concordância com as linhas de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e antiferroelétrica-paraelétrica pode ser obtida.

iv) A versão compressível do modelo de Ising anisotrópico num campo transversal é estudada de modo análogo ao modelo de Ising, mas apenas com interesse teórico. Os diagramas de fases são qualitativamente idênticos aos obtidos para o modelo de Ising se o campo transversal for pequeno. À medida que o campo transversal aumenta a temperatura do ponto triplo diminui, até que para grandes valores de Ω só existem as fases paraelétrica e, para altas pressões, a antiferroelétrica.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICAS

Neste capítulo são estudadas as propriedades dinâmicas do modelo de Ising tridimensional anisotrópico num campo transversal descrito pelo hamiltoniano (1.3). Devido ao fato do problema tridimensional ser reduzido ao de uma cadeia linear num campo efetivo (veja Apêndice C), como sugerido por Scalapino e colaboradores (1975), nenhuma generalidade é perdida ao se considerar $J_2 = J_3$. A dinâmica do modelo unidimensional é então tratada segundo o formalismo de Mori (1965), onde a transformada de Laplace da função relaxação pode ser representada através de uma fração continuada (Apêndice A). Embora exata, essa representação só é viável de ser utilizada truncando-se a fração continuada em algum estágio. São então analisados os tipos de cortes propostos por Lovesey e Meserve (1972), Tommet e Huber (1975) e De Raedt e De Raedt (1977), sendo que maior ênfase é dado ao corte de quatro-polos proposto por esses últimos autores, uma vez que esse tipo de truncamento da fração continuada mostrou-se ser mais consistente do que os outros cortes utilizados anteriormente no estudo do modelo de Heisenberg unidimensional. O cálculo dos momentos necessários para o truncamento da fração continuada até esse estágio envolve o conhecimento de funções de correlações estáticas e da função de correlação longitudinal dependente do tempo. Embora as correlações estáticas possam ser calculadas exatamente, esta última só pode ser obtida segundo certas aproximações (Gonçalves 1977, 1980). Utiliza-se então a função de correlação longitudinal dependente do tempo calculada na aproximação c-cíclica

e c-cíclica melhorada (Apêndice B), sendo ambas aproximações comparadas através do cálculo da temperatura crítica em função do campo transversal para o caso isotrópico (isto é, $J_1 = J_2 = J_3$). O comprimento de correlação unidimensional é também obtido e um ajuste com os resultados experimentais de difração quase-elástica de neutrons para o cristal ferroelétrico quase-unidimensional CsD_2PO_4 é feito.

3.1 - Dinâmica do Modelo Unidimensional

Nesta seção estudam-se as propriedades dinâmicas do modelo de Ising unidimensional num campo transversal, o qual pode ser escrito como

$$H_{1D} = - 2J \sum_i S_i^Z S_{i+1}^Z - \Omega \sum_i S_i^X, \quad (3.1)$$

onde J é a interação de exchange, Ω é o campo transversal e S_i^v , $v = x, y, \text{ ou } z$, são expressos pelas matrizes de Pauli

$$S_i^X = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad S_i^Y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad S_i^Z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (3.2)$$

Aqui, a troca de σ_i^v , definido para o hamiltoniano (1.3), por S_i^v , foi feita apenas para manter a mesma notação utilizada em trabalhos anteriores (Lieb e colaboradores 1961, Pfeuty 1970, Barouch e McCoy 1971, Gonçalves 1980).

3.1.1 - Procedimento Teórico

A dinâmica do sistema descrito pelo hamiltoniano (3.1) pode ser estudada através da transformada de Laplace da função relaxação longitudinal normalizada

$$\psi^{ZZ}(q, \omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \frac{R^{ZZ}(q, t)}{R^{ZZ}(q, 0)} dt, \quad (3.3)$$

onde q é o vetor de onda unidimensional e a função relaxação longitudinal $R^{ZZ}(q,t)$ é definida por

$$R^{ZZ}(q,t) = \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_{1D}} S^Z(q,t) e^{-\lambda H_{1D}} S^Z(-q,0) \rangle d\lambda - \beta \langle S^Z(q,t) \rangle \langle S^Z(-q,0) \rangle, \quad (3.4)$$

sendo $\beta = 1/k_B T$ e $\langle \dots \rangle = \text{Tr} \dots e^{-\beta H_{1D}} / \text{Tr} e^{-\beta H_{1D}}$. Como mostrado no Apêndice A, essa transformada de Laplace pode ser escrita exatamente numa representação de fração continuada (Mori 1965)

$$\psi^{ZZ}(q,\omega) = \{i\omega + \delta_1 f_1(i\omega)\}^{-1}, \quad f_\ell(i\omega) = \{i\omega + \delta_{\ell+1} f_{\ell+1}(i\omega)\}^{-1}, \quad (3.5)$$

onde os δ_i 's são dados por

$$\delta_1 = \langle \omega_q^2 \rangle, \quad \delta_1 \delta_2 = \langle \omega_q^4 \rangle - \langle \omega_q^2 \rangle^2, \quad (3.6)$$

$$\delta_1 \delta_2 \delta_3 = \langle \omega_q^6 \rangle - \langle \omega_q^4 \rangle^2 / \langle \omega_q^2 \rangle, \quad \text{etc.}$$

Na equação acima, os momentos $\langle \omega_q^n \rangle$ são definidos por

$$\langle \omega_q^n \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n \text{Re} \psi^{ZZ}(q,\omega) d\omega, \quad (3.7)$$

onde Re significa a "parte real".

Embora a expressão (3.5) seja exata ela é inviável de ser utilizada, a menos que algum corte seja feito em algum estágio pois, caso contrário, seria necessário o cálculo de todos os momentos, os quais, mesmo para os sistemas mais simples, são muito trabalhosos quando n se torna grande. Esse corte pode ser feito, por exemplo, supondo que a função $f_\ell(i\omega)$ possa ser escrita como

$$f_\ell(i\omega) = \{i\omega + \tau_\ell^{-1}(q)\}^{-1}, \quad (3.8)$$

onde o tempo de relaxação $\tau_\ell(q)$ é uma constante independente de ω e expressa em termos dos momentos $\langle \omega_q^n \rangle$. Assim, a equação (3.5) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\psi_{\ell+1}^{ZZ}(q, \omega) = g_\ell(z)/g_{\ell+1}(z) \quad , \quad (3.9)$$

onde $g_j(z)$ é um polinômio de ordem j em $z = i\omega$. Na equação (3.8), a dependência em z da função $f_{\ell+1}(i\omega)$ foi desprezada, ou seja, $\delta_{\ell+1} f_{\ell+1}(z) = \delta_{\ell+1} f_{\ell+1}(0) = \tau_\ell^{-1}(q)$. Como as funções $f_\ell(z)$ são transformadas de Laplace de funções dependentes do tempo (veja Apêndice A), o corte acima equivale a supor $f_\ell(t) = \exp(-t/\tau_\ell)$. Portanto, a dependência em z na função $f_\ell(z)$ pode ser ignorada se $|z| \ll \tau_\ell^{-1}(q)$. Por outro lado, se a variável dinâmica em estudo, no caso $S^Z(t)$, for uma função que varie lentamente numa certa escala de tempo Δt , a região de interesse no plano complexo deve ser tal que $|z| \sim 1/\Delta t$, ou seja, $\Delta t \gg \tau_\ell(q)$. Logo, a aproximação acima deve ser boa somente para descrever processos lentos. Além disso, como a evolução temporal de $S^Z(t)$ é determinada pelos polos de (3.9) (Mori 1965), a condição $|z| \ll \tau_\ell^{-1}(q)$ implica que esses polos devem estar localizados dentro do semi-círculo de raio $\tau_\ell^{-1}(q)$ na metade esquerda do plano complexo, a fim de que essa aproximação seja válida. O truncamento da fração continuada dada pela equação (3.8) corresponde à chamada aproximação de n -polos ($n=\ell+1$).

O formalismo descrito acima foi utilizado por vários autores no estudo de vários sistemas. Lovesey e Meserve (1972) estudaram o modelo de Heisenberg unidimensional na aproximação de três-polos considerando

$$\tau_2^{-2}(q)_{LM} = \pi \delta_2 / 2 \quad , \quad (3.10)$$

e calculando o segundo e quarto momentos exatamente no modelo clássico. Nessa mesma aproximação, Tommet e Huber (1975) estudaram o modelo de Ising isotrópico num campo transversal, acima de T_c , considerando

$$\tau_2^{-2}(q)_{TH} = \frac{\pi}{2} \left\{ \frac{\delta_2^{3/2} + 0,5 \delta_1^2 \delta_2^{-1/2}}{\delta_1 + \delta_2} \right\}^2 \quad , \quad (3.11)$$

e calculando os respectivos momentos na aproximação campo-médio-fase-aleatória. Blinc e colaboradores (1978) estenderam os resultados de Tommet e Huber (1975) incluindo uma anisotropia nas interações J_j . Outras abordagens utilizando a equação (3.5) até $\ell=2$, mas considerando a chamada aproximação Gaussiana, foram feitas por Tomita e Mashiyama (1972) no modelo de Heisenberg unidimensional e por Pak (1976) no modelo de Ising num campo transversal no limite de altas temperaturas, sendo os resultados obtidos em ambos os casos similares aos anteriores. Entretanto, formas mais consistentes do que as apresentadas acima para o tempo de relaxação $\tau_\ell(q)$ foram propostas por De Raedt e De Raedt (1977) e aplicadas no estudo da dinâmica do modelo de Heisenberg unidimensional. Eles mostraram, através de uma comparação com os dados experimentais do magneto quase-unidimensional $(\text{CD}_3)_4\text{NMnCl}_3$ (TMMC), que resultados melhores que os de Lovesey e Meserve (1972) e Tomita e Mashiyama (1972) são obtidos se a fração continuada for truncada em estágios posteriores. Nesse caso, os respectivos tempos de relaxação são dados, até ordem $\ell=3$, por

$$\tau_2^{-2}(q)_{\text{DR}} = \delta_1 + \delta_2, \quad (3.12)$$

$$\tau_3^{-2}(q)_{\text{DR}} = \delta_2 + \delta_3. \quad (3.13)$$

Mais recentemente, De Raedt (1979) mostrou também que a aproximação de quatro polos com $\tau_3(q)$ dado por (3.13) está em melhor concordância com os resultados de simulação numérica para o modelo de Heisenberg unidimensional do que a correspondente aproximação de três-polos. Portanto, no estudo da dinâmica do modelo de Ising unidimensional num campo transversal descrito por (3.1), maior ênfase será dada aos resultados que se obtêm quando se utilizam os tempos de relaxação dados por (3.12-13), embora outros tipos de cortes, tais como o de Lovesey e Meserve (1972) sejam também analisados.

Os momentos necessários no estudo da dinâmica do presente modelo unidimensional até a aproximação de quatro-polos podem então ser obtidos através do hamiltoniano (3.1) e da equação (A.42) do Apêndice A.

$$\langle \omega_q^n \rangle = \frac{(-1)^{m+1} \langle [L^{n-m-1} S^z(q), L^m S^z(-q)] \rangle}{R^{ZZ}(q,0)}, \quad (A.42)$$

onde $L A = [H_{1D}, A]$. Embora esse cálculo seja direto, envolvendo apenas comutadores entre os operadores S_i^y , ele é um tanto extenso de modo que somente os resultados finais estão apresentados abaixo:

$$\begin{aligned}
 \langle \omega_q^2 \rangle &= \Omega \langle S^x \rangle / N R^{ZZ}(q,0) , \\
 \langle \omega_q^4 \rangle &= \left\{ \Omega^3 \langle S^x \rangle + 4J\Omega^2 \left[\langle S_1^z S_2^z \rangle - \cos q d \langle S_1^x S_2^x \rangle \right] \right\} / N R^{ZZ}(q,0) , \\
 \langle \omega_q^6 \rangle &= \left\{ \Omega^5 \langle S^x \rangle + 4J\Omega^4 \left[\langle S_1^z S_2^z \rangle + \langle S_1^y S_2^y \rangle - 2\cos qd \langle S_1^x S_2^x \rangle \right] + \right. \\
 &\quad + (2J)^2 \Omega^3 \left[\langle S^x \rangle + 2\langle S_1^z S_2^x S_3^z \rangle + 2\cos 2qd \langle S_1^x S_2^x S_3^x \rangle - 2\cos qd \langle S_1^x S_2^z S_3^z \rangle - \right. \\
 &\quad - 2\cos qd \langle S_1^x S_2^y S_3^y \rangle \left. \right] + (2J)^3 \Omega^2 \left[2 \langle S_1^z S_2^z \rangle - \cos qd \langle S_1^x S_2^x \rangle - \right. \\
 &\quad \left. \left. - 4 \cos qd \langle S_1^z S_2^y S_3^y S_4^z \rangle \right] \right\} / N R^{ZZ}(q,0) , \tag{3.14}
 \end{aligned}$$

onde d é a distância entre os spins mais próximos e as médias que aparecem nos numeradores são as funções de correlação estáticas. As correlações nulas devido à simetria foram omitidas. Embora essas correlações estáticas possam ser obtidas exatamente (Pfeuty 1970, Barouch e Mc Coy 1971), certas funções dependentes do tempo so podem ser calculadas segundo certas aproximações. Por exemplo, a função de correlação longitudinal dependente do tempo $\langle S_1^z(t) S_{1+n}^z(0) \rangle$, necessária no cálculo de $R^{ZZ}(q,0)$, foi obtida primeiramente na chamada aproximação c-cíclica e posteriormente em sua versão "melhorada" (Gonçalves 1980). Estas duas aproximações estão apresentadas no Apêndice B.

Portanto, utilizando-se a definição (3.4) mais a equação (B.14) do Apêndice B,

$$\langle S_1^z(t) S_{1+n}^z(0) \rangle = \frac{1}{4N} \sum_k \sum_{j=1}^{m+1} (-1)^{j-1} M_{n+1}^j \cos(j-1)kd \left[\cos E_k t - i \operatorname{sen} E_k t \tanh \frac{\beta E_k}{2} \right], \tag{B.14}$$

a função relaxação $R^{ZZ}(q,0)$ na aproximação c-cíclica pode ser escrita como

$$R^{ZZ}(q,0) = \frac{1}{N} \sum_{n=-N}^{+N} \exp(-inqd) \frac{1}{2N} \sum_k \sum_{j=1}^{n+1} \frac{(-1)^{j-1} M_{n+1}^j \cos(j-1)kd}{E_k} \tanh \frac{\beta E_k}{2} . \quad (3.15)$$

Por outro lado, utilizando (B.21)

$$\begin{aligned} \langle S_1^Z(t) S_{1+n}^Z(0) \rangle &= \frac{1}{4N} \sum_k \sum_{j=1}^{n+1} \left\{ (-1)^{j-1} M_{n+1}^j \cos(j-1)kd \cos Jt \left[\cos E_k t - i \operatorname{sen} E_k t \right] \right. \\ &\quad - i (-1)^j M_{n+1}^j \operatorname{sen} Jt \left[\tanh \frac{\beta E_k}{2} \cos E_k t - i \operatorname{sen} E_k t \right] \times \\ &\quad \left. \times \frac{\Omega \cos(j-2)kd + J \cos(j-1)kd}{E_k} \right\} , \quad (B.21) \end{aligned}$$

na aproximação c-cíclica melhorada $R^{ZZ}(q,0)$ se torna

$$\begin{aligned} R^{ZZ}(q,0) &= \frac{1}{N} \sum_{n=-N}^{+N} \exp(-inkd) \frac{1}{4N} \sum_k \sum_{j=1}^{n+1} \left\{ (-1)^{j-1} M_{n+1}^j \cos(j-1)kd \times \right. \\ &\quad \times \left[J \operatorname{senh} \beta J - E_k \tanh \frac{\beta E_k}{2} (1 + \operatorname{cosh} \beta J) \right] / (J^2 - E_k^2) - (-1)^j M_{n+1}^j \times \\ &\quad \times \frac{\Omega \cos(j-2)kd + J \cos(j-1)kd}{E_k} \times \\ &\quad \left. \times \left[J \tanh \frac{\beta E_k}{2} (1 + \operatorname{cosh} \beta J) - E_k \operatorname{senh} \beta J \right] / (J^2 - E_k^2) \right\} . \quad (3.16) \end{aligned}$$

Os termos que aparecem nas equações (3.15) e (3.16), bem como as funções de correlação estáticas necessárias em (3.14), encontram-se no referido A pênndice.

Através das equações acima, mais a escolha da função de corte τ_ℓ , a dinâmica do modelo descrito por (3.1) pode então ser obtida. Por exemplo, utilizando-se a relação de Kubo (1957) obtém-se a susceptibilidade de dinâmica

$$\chi^{ZZ}(q,\omega) = \chi^{ZZ}(q) \{ 1 - i\omega \psi^{ZZ}(q,\omega) \} , \quad (3.17)$$

onde

$$\chi^{ZZ}(q) = N R^{ZZ}(q,0) \quad (3.18)$$

é a susceptibilidade estática. Por outro lado, a função de correlação

$$S(q,\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S^Z(q,t) S^Z(-q,0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.19)$$

pode ser obtida via (3.17) através do teorema da flutuação dissipação

$$S^{ZZ}(q,\omega) = -\pi^{-1} (1 - e^{-\beta\omega})^{-1} \text{Im} \chi^{ZZ}(q,\omega) , \quad (3.20)$$

ou

$$S^{ZZ}(q,\omega) = \pi^{-1} (1 - e^{-\beta\omega})^{-1} \omega \chi^{ZZ}(q) \text{Re} \psi^{ZZ}(q,\omega) . \quad (3.21)$$

Na próxima seção, a função relaxação dada por (3.5) será discutida utilizando-se vários tipos de cortes e as funções unidimensionais, tais como a função de correlação dada por (3.21), serão analisadas na seção posterior, dentro de uma comparação com o modelo altamente anisotrópico (ou quase-unidimensional).

3.1.2 - Análise dos Momentos e Funções de Corte da Função Relaxação

Conhecida a função relaxação $R^{ZZ}(q,0)$ e portanto todas as funções de correlação estáticas, obtêm-se diretamente de (3.14) os momentos e de (3.6) os valores de δ 's. No limite $T \rightarrow \infty$, as equações (3.15) e (3.16), além de serem idênticas, podem ser somadas analiticamente resultando nas seguintes expressões para os momentos:

$$\begin{aligned} \langle \omega_q^2 \rangle &= \Omega^2 , \\ \langle \omega_q^4 \rangle &= \Omega^4 + 2\Omega^2 J^2 e \\ \langle \omega_q^6 \rangle &= \Omega^6 + 6J^2 \Omega^4 + 8J^4 \Omega^2 . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Nesse caso obtêm-se de (3.6)

$$\delta_1 = \Omega^2, \quad \delta_2 = 2J^2 \quad \text{e} \quad \delta_3 = 2J^2 + \Omega^2, \quad (3.23)$$

que são os valores exatos (Pak 1976).

Para temperaturas finitas, tanto os elementos matriciais $G(n)$ definidos pela equação (B.16) do Apêndice B, como as somas (3.15) e (3.16) são efetuados numericamente, obedecendo essas duas últimas a um certo critério de convergência. Nota-se que a convergência dessas somas é muito lenta para baixas temperaturas ($k_B T/J \leq 0.5$) e pequenos valores da razão $\alpha = \Omega/J$. Todavia, à medida que o campo transversal aumenta, temperaturas cada vez menores do que a citada acima podem ser atingidas.

Antes de se fazer uma análise dos vários tipos de corte apresentados na seção anterior, é importante ter uma idéia do que acontece aos momentos e aos δ 's quando se utilizam aproximações (3.15) e (3.16).

Como discutido por Gonçalves (1980), a aproximação c-cíclica-melhorada quebra a simetria translacional do sistema, sendo válida somente para altas temperaturas ($k_B T/J \approx 20$). Entretanto, para valores de $\alpha < 2$ e mesmo para temperaturas $k_B T/J > 2$, os valores numéricos dos δ 's não apresentam sensíveis diferenças se calculadas na aproximação c-cíclica ou em sua versão melhorada. Além disso, como a aproximação c-cíclica produz resultados mais coerentes para certas propriedades estáticas, tal como a temperatura crítica em função do campo transversal obtida na seção 3.2, somente essa aproximação será utilizada no estudo da dinâmica do modelo de Ising unidimensional num campo transversal.

A figura 3.1 mostra as regiões de validade da aproximação c-cíclica em função da temperatura $k_B T/J$, do vetor de onda q , e da razão $\alpha = \Omega/J$. Como se pode notar das equações (3.22) e (3.23), no limite de altas temperaturas, obtém-se o resultado exato para os momentos, os quais independem do vetor de onda q . Para temperaturas finitas, entretanto, o valor de δ_2 passa a ser negativo para grandes valores do campo transversal. Cada linha no diagrama da figura 3.1 representa uma temperatura, sendo válidos os pontos (α, q) que se situam à sua esquerda. Nota-se que, à medida que a temperatura diminui, o domínio de validade da aproximação c-cíclica no plano α - q se torna menor. Porém, nenhuma anomalia ocorre para valores de $\alpha = \Omega/J < 1$ (espera-se que em sistemas reais o tunelamento não

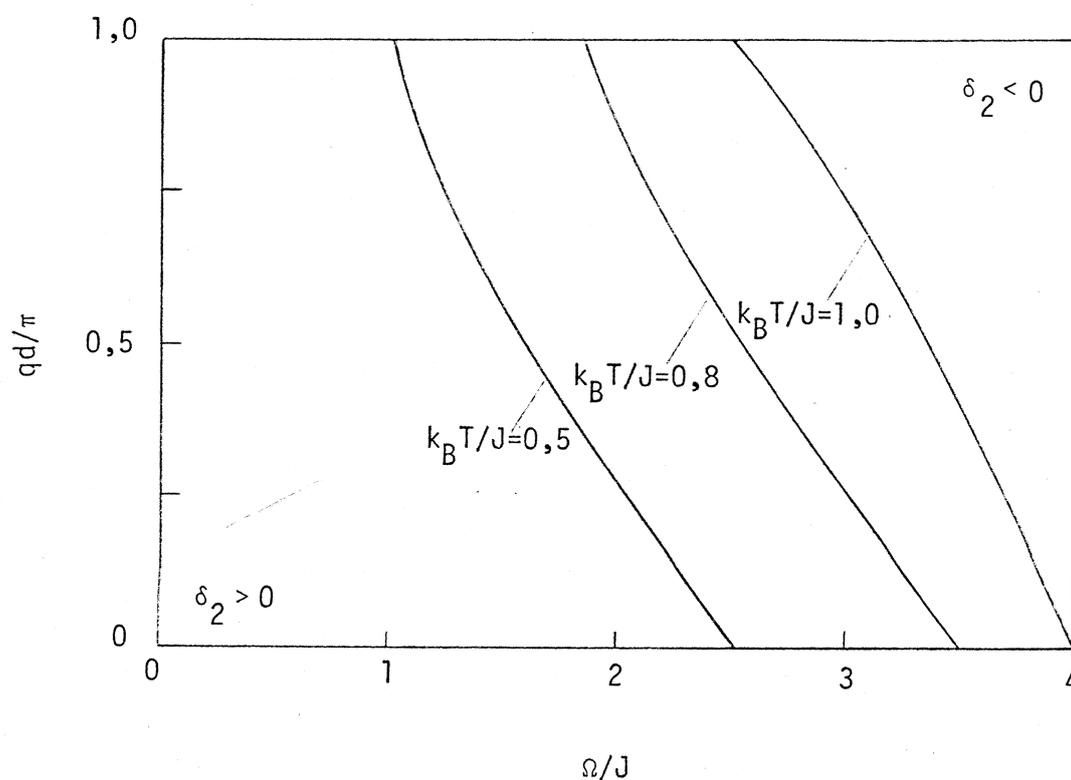


Figura 3.1 - Região de validade da aproximação c-cíclica. Cada linha representa uma temperatura, sendo válidos os pontos (α, q) que se situem à sua esquerda, onde todos os δ 's são positivos. Essas linhas foram traçadas semi-quantitativamente.

seja superior ao 'exchange') e temperaturas acima de $k_B T/J > 0,5$ (temperatura essa, bem menor que a temperatura crítica obtida através da aproximação de campo médio). Esses resultados são importantes na análise dos vários tipos de cortes propostos na literatura.

Na aproximação de três-polos a equação (3.9) é escrita como

$$\psi_3^{ZZ}(q, \omega) = \frac{z^2 + \tau_2^{-1} z + \delta_2}{z^3 + \tau_2^{-1} z^2 + (\delta_1 + \delta_2)z + \delta_1 \tau_2^{-1}}, \quad (3.24)$$

enquanto que na de quatro-polos

$$\psi_4^{ZZ}(q, \omega) = \frac{z^3 + \tau_3^{-1} z^2 + (\delta_2 + \delta_3)z + \delta_2 \tau_3^{-1}}{z^4 + \tau_3^{-1} z^3 + (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3)z^2 + (\delta_1 + \delta_2) \tau_3^{-1} z + \delta_1 \delta_3} \quad (3.25)$$

onde $z = i\omega$. Em ambos os casos, os zeros dos polinômios que aparecem nos denominadores podem ser calculados analiticamente, uma vez conhecidos os momentos e escolhido o tempo de relaxação τ_ℓ . A aproximação será então válida se os respectivos polos encontrarem-se internos ao semi-círculo de raio τ_ℓ^{-1} .

i) Lovesey-Meserve

O domínio de validade da aproximação de três-polos, obtida através de (3.24) com τ_2 dado por (3.10), está representado pelas curvas contínuas no diagrama da figura 3.2. Essa aproximação é válida para pequenos valores da razão $\alpha = \Omega/J$, pois para $\alpha \lesssim 0,5$ todos os polos encontram-se internos ao semi-círculo de raio $\tau_2^{-1}(q)_{LM}$, enquanto que para $\alpha \gtrsim 2$ (respeitando os limites da figura 3.1) sempre dois polos localizam-se fora desse semi-círculo, quaisquer que sejam a temperatura e o vetor de onda. Dois valores intermediários, $\alpha = 1,0$ e $\alpha = 1,5$ estão representados na figura 3.2, onde a seta indica a região de validade dessa aproximação no plano (T, q) . Nota-se claramente que à medida que α aumenta essa região diminui.

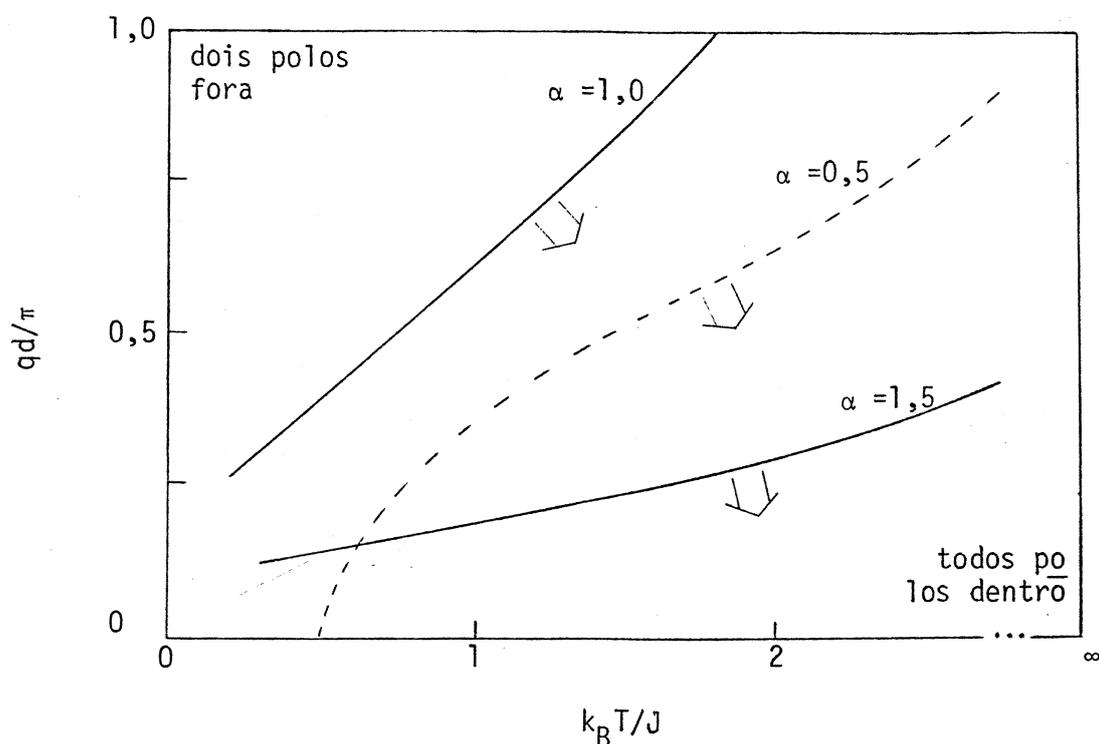


Figura 3.2 - Diagrama mostrando os domínios de validade das aproximações de três-polos (linha contínua) e de quatro-polos (linha pontilhada) utilizando-se os cortes de Lovesey e Meserve. Cada linha representa um valor da razão $\alpha = \Omega/J$ e a seta indica a região onde os respectivos polos encontram-se todos internos ao semi-círculo de raio τ_ℓ^{-1} . Na aproximação de três polos, para $\alpha \leq 0,5$ todos os polos estão internos ao correspondente semi-círculo, enquanto que para $\alpha \geq 2$ sempre dois polos encontram-se fora desse semi-círculo, quaisquer que sejam a temperatura e o vetor de onda. O mesmo acontece, na aproximação de quatro-polos, respectivamente para $\alpha \geq 1$ e $\alpha \leq 0,25$. As curvas nesse diagrama foram traçadas semi-quantitativamente.

A aproximação de quatro-polos é aqui obtida através de (3.25) com o tempo de relaxação dado por $\tau_3^{-2}(q)_{LM} = \pi\delta_3/2$. Nesse caso, para $\alpha \gtrsim 1$ todos os polos encontram-se internos ao semi-círculo de raio $\tau_3^{-1}(q)_{LM}$ enquanto que para $\alpha \lesssim 0,25$ sempre dois polos encontram-se fora do referido semi-círculo, quaisquer que sejam a temperatura e o vetor de onda. O valor intermediário $\alpha = 0,5$ está representado pela linha tracejada no diagrama da figura 3.2.

ii) Tommet-Huber

A validade da aproximação de três-polos utilizando-se o corte de Tommet e Huber dado por (3.11) pode ser resumida da seguinte maneira:

$\alpha \gtrsim 3$ - é sempre válida, respeitando os limites da figura 3.1

$1 < \alpha < 3$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{para } k_B T/J \lesssim 1 \text{ a aproximação é válida desde que } qd \gtrsim \pi/4 \\ \text{para } k_B T/J \gtrsim 2 \text{ a aproximação não é válida qualquer que seja } q. \end{array} \right.$

$0,5 < \alpha \lesssim 1$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{para } k_B T/J \lesssim 1 \text{ a aproximação é válida desde que } qd \lesssim \pi/4 \\ \text{para } k_B T/J \gtrsim 2 \text{ a aproximação não é válida qualquer que seja } q. \end{array} \right.$

$\alpha \lesssim 0,5$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{para } k_B T/J \lesssim 1 \text{ a aproximação é válida desde que } qd \lesssim \pi/2 \\ \text{para } k_B T/J \gtrsim 2 \text{ a aproximação é válida qualquer que seja } q. \end{array} \right.$

Essa aproximação não é de grande interesse, uma vez que o corte dado por (3.11) parece não possuir um caráter tão geral quanto os cortes de Lovesey e Meserve e De Raedt e De Raedt.

iii) De Raedt - De Raedt

As aproximações de três e quatro-polos são aqui obtidas através da equação (3.24) com τ_2 dado por (3.12) e da equação (3.25) com τ_3 dado por (3.13), respectivamente. Enquanto que a aproximação de três polos, respeitando os limites da figura 3.1, é sempre válida, a aproxima

ção de quatro-polos não é válida somente numa pequena região delimitada por $1,5 \lesssim \alpha \lesssim 3$, $2 \lesssim k_B T/J \ll \infty$ e $qd \gtrsim 3\pi/4$. Portanto, como se pode notar, os cortes propostos por De Raedt e De Raedt (1979) são mais consistentes que aqueles propostos por Lovesey e Meserve (1972) e Tommet e Huber (1975) quando utilizados no estudo da dinâmica do modelo de Ising unidimensional num campo transverso. Devido a esse fato, somente esses dois cortes foram utilizados na obtenção da função relaxação dada pela equação (3.5).

3.1.3 - Resultados dos Cortes de De Raedt - De Raedt

As figuras 3.3 e 3.4 mostram esquematicamente as formas da função relaxação $\text{Re}\psi^{ZZ}(q, \omega)$, em função de ω , no plano (q, T) , para vários valores da razão $\alpha = \Omega/J$ nas aproximações de três e quatro-polos, respectivamente. A pequena região onde dois polos localizam-se fora do semicírculo de raio $\tau_3^{-1}(q)_{DR}$ na aproximação de quatro-polos para $\alpha = 1,5$ foi omitida na figura 3.4 por questão de clareza.

As figuras 3.5 e 3.6 mostram a função relaxação para vários valores da temperatura, vetor de onda e razão $\alpha = \Omega/J$ na aproximação de três e quatro-polos, respectivamente.

Uma comparação entre essas duas aproximações, para vários valores de α , é mostrada na figura 3.7 para $T = \infty$ e na figura 3.8 para $k_B T/J = 1$ e dois valores de q (0 e π/d).

Das figuras 3.3 e 3.4 nota-se uma boa concordância qualitativa entre as aproximações de três e quatro-polos para pequenos valores de α ($\alpha \lesssim 0,5$) ou baixas temperaturas ($k_B T/J \lesssim 0,5$), embora quantitativamente, a discrepância pode ser bem grande, como se pode observar das figuras 3.7 e 3.8. Qualitativamente, essas duas aproximações são também semelhantes para grandes valores de α e $q \approx \pi/d$.

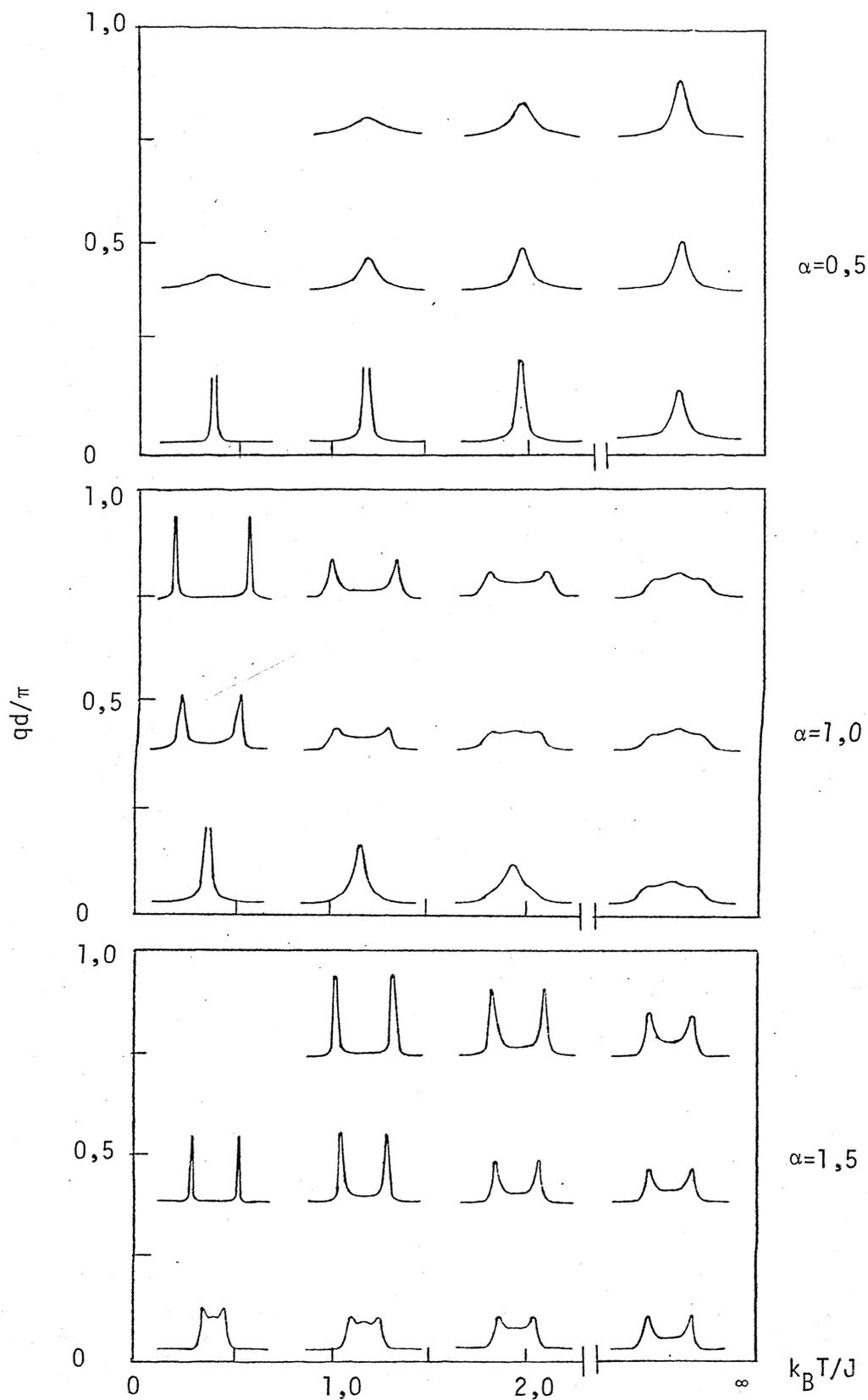


Figura 3.3 - Forma de $\text{Re}\psi^{ZZ}(q,\omega)$ em função de ω no plano (q,T) para vários valores de $\alpha = \Omega/J$ na aproximação de três-polos utilizando o corte de De Raedt e De Raedt.

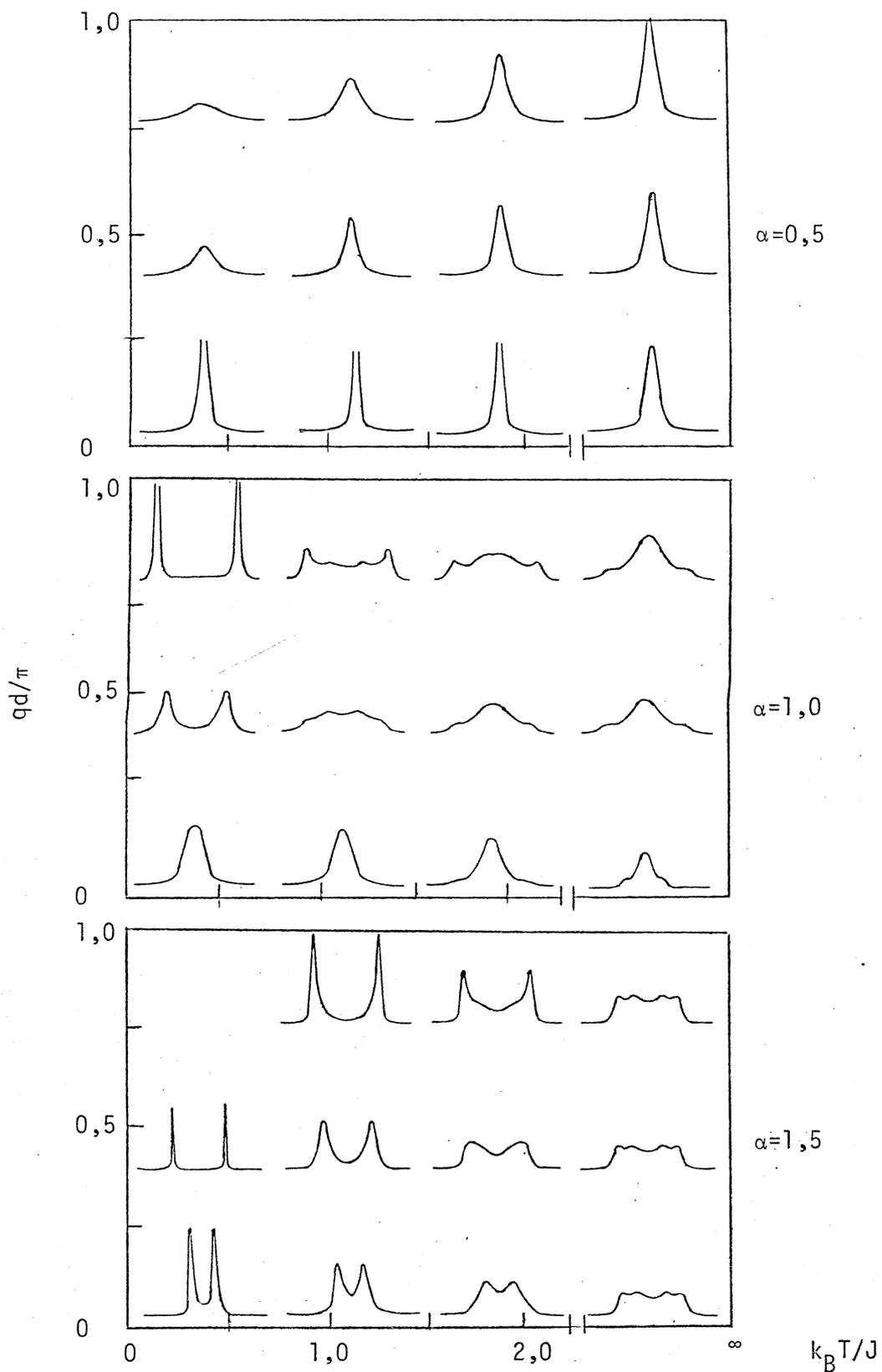


Figura 3.4 - Forma de $\text{Re}\psi^{ZZ}(q,\omega)$ em função de ω no plano (q,T) para vários valores de α na aproximação de quatro-polos utilizando o corte de De Raedt e De Raedt.

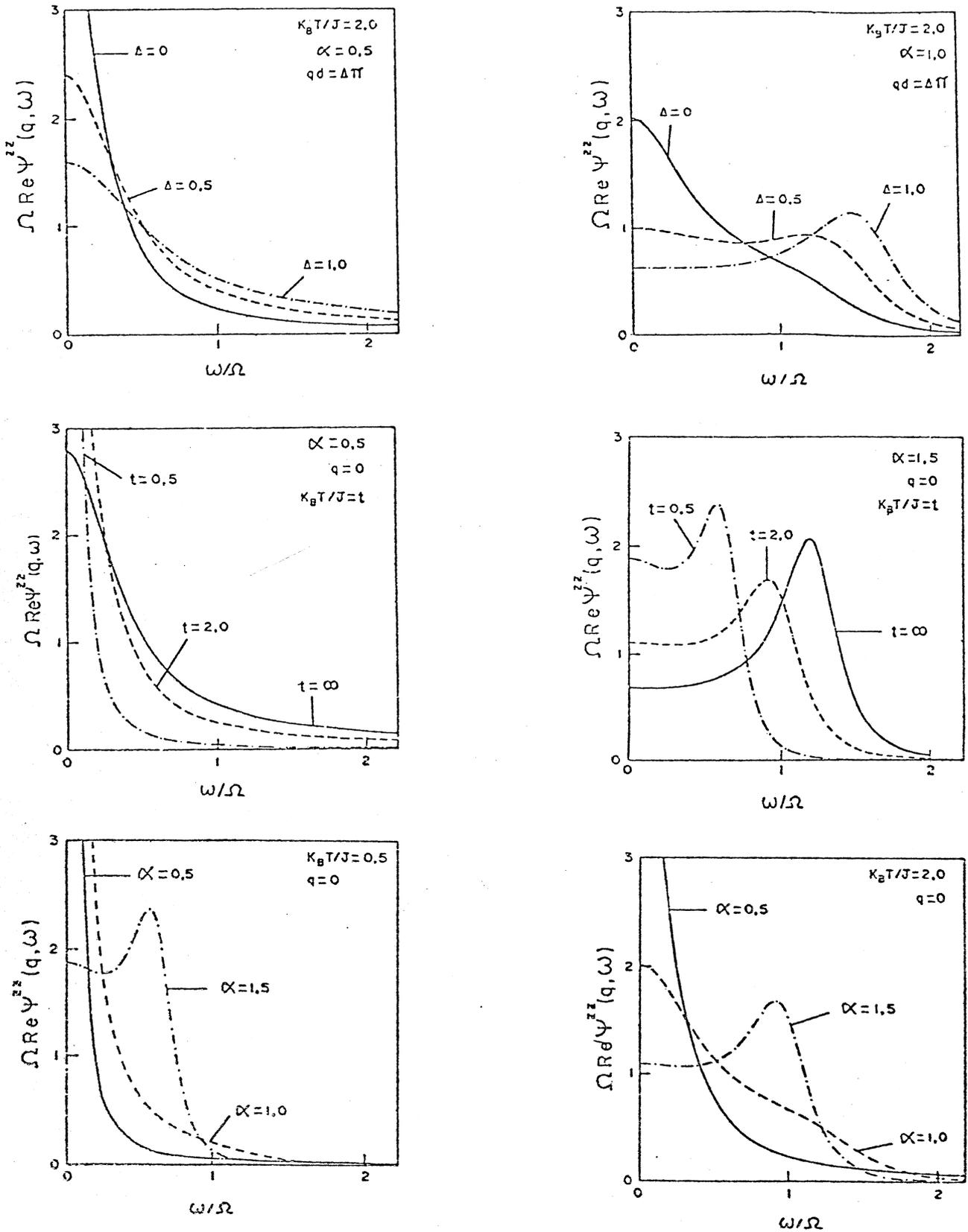


Figura 3.5 - $\text{Re} \Psi^{ZZ}(q, \omega)$ em função de ω para vários valores da temperatura, do vetor de onda e da razão $\alpha = \Omega/J$ na aproximação de três-pólos utilizando-se o corte de De Raedt e De Raedt.

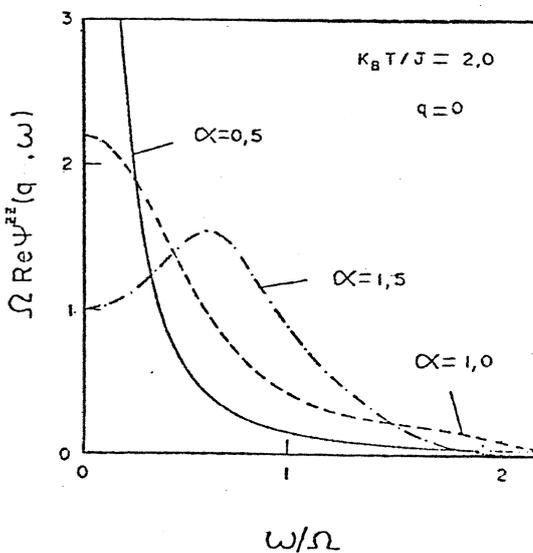
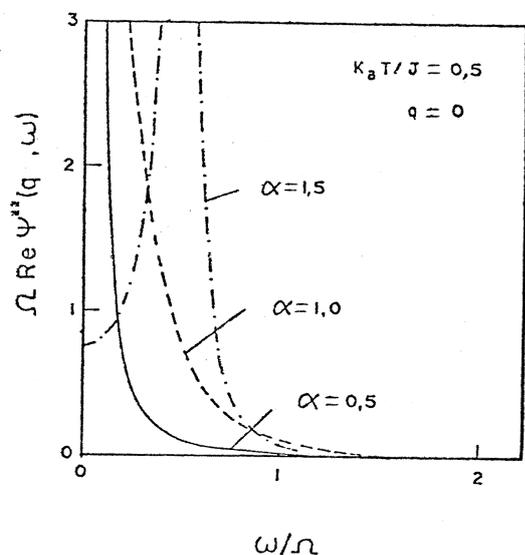
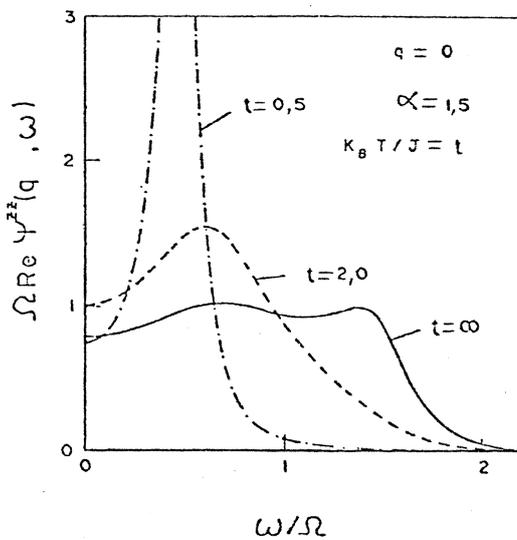
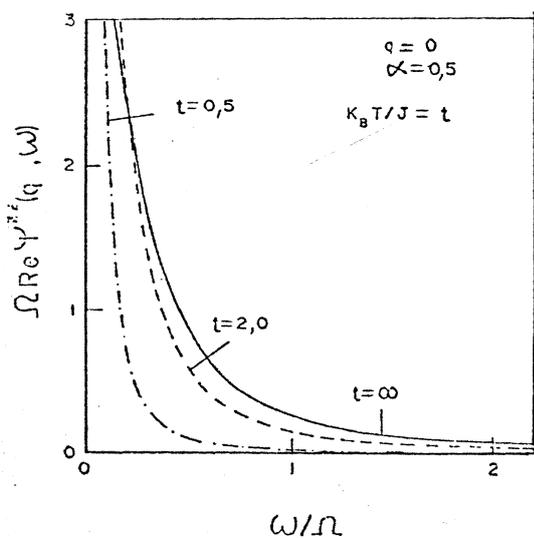
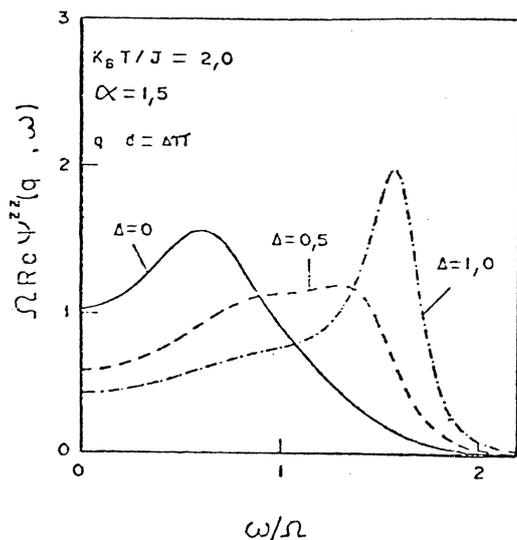
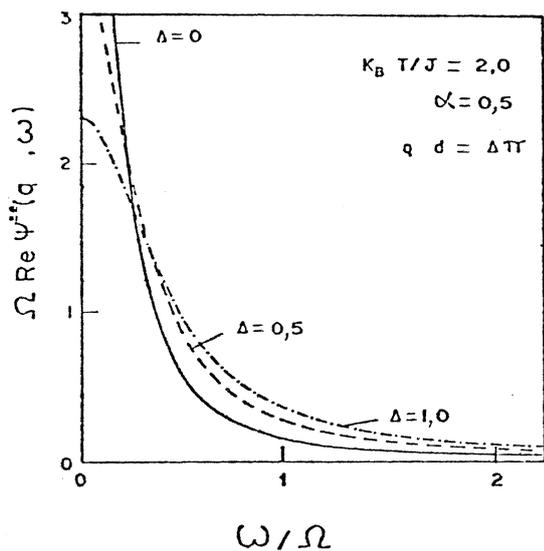


Figura 3.6 - $\text{Re}\psi^{ZZ}(q, \omega)$ em função de ω para vários valores da temperatura, do vetor de onda e da razão $\alpha = \Omega/J$ na aproximação de quatro-polos utilizando-se o corte de De Raedt e De Raedt.

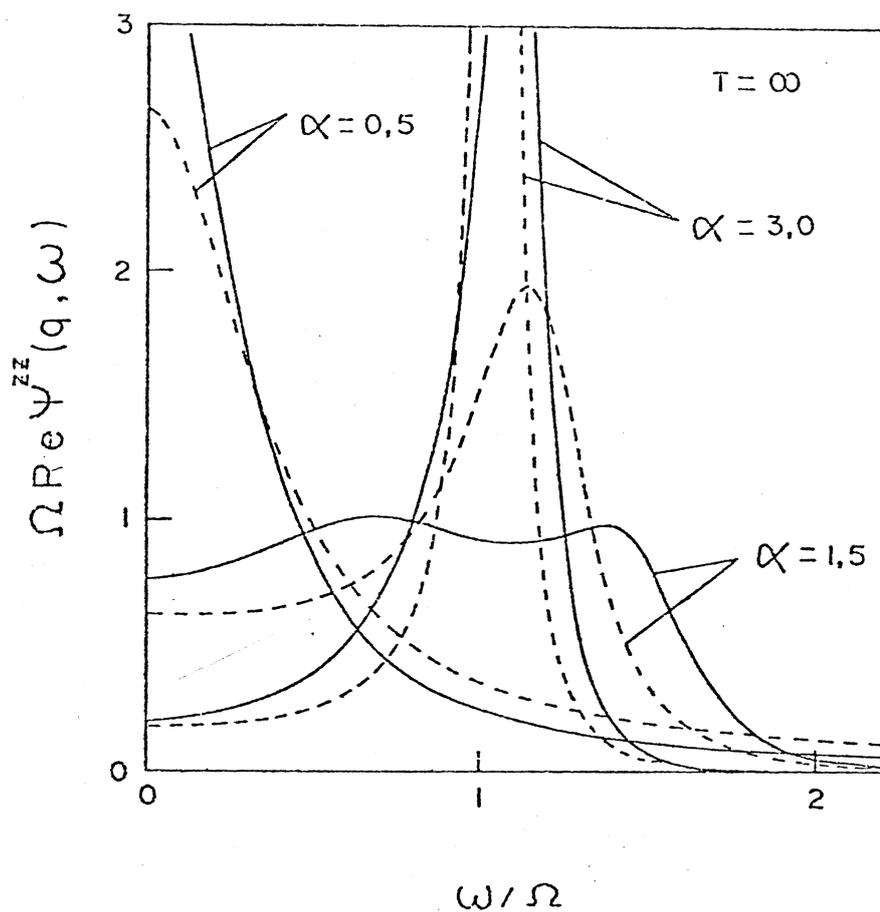


Figura 3.7 - $\text{Re} \psi^{ZZ}(q, \omega)$ em função de ω em $T = \infty$ para vários valores de $\alpha = \Omega/J$, na aproximação de quatro-polos (curva contínua) em comparação com a aproximação de três-polos (curva traçada) utilizando-se os cortes de De Raedt e De Raedt.

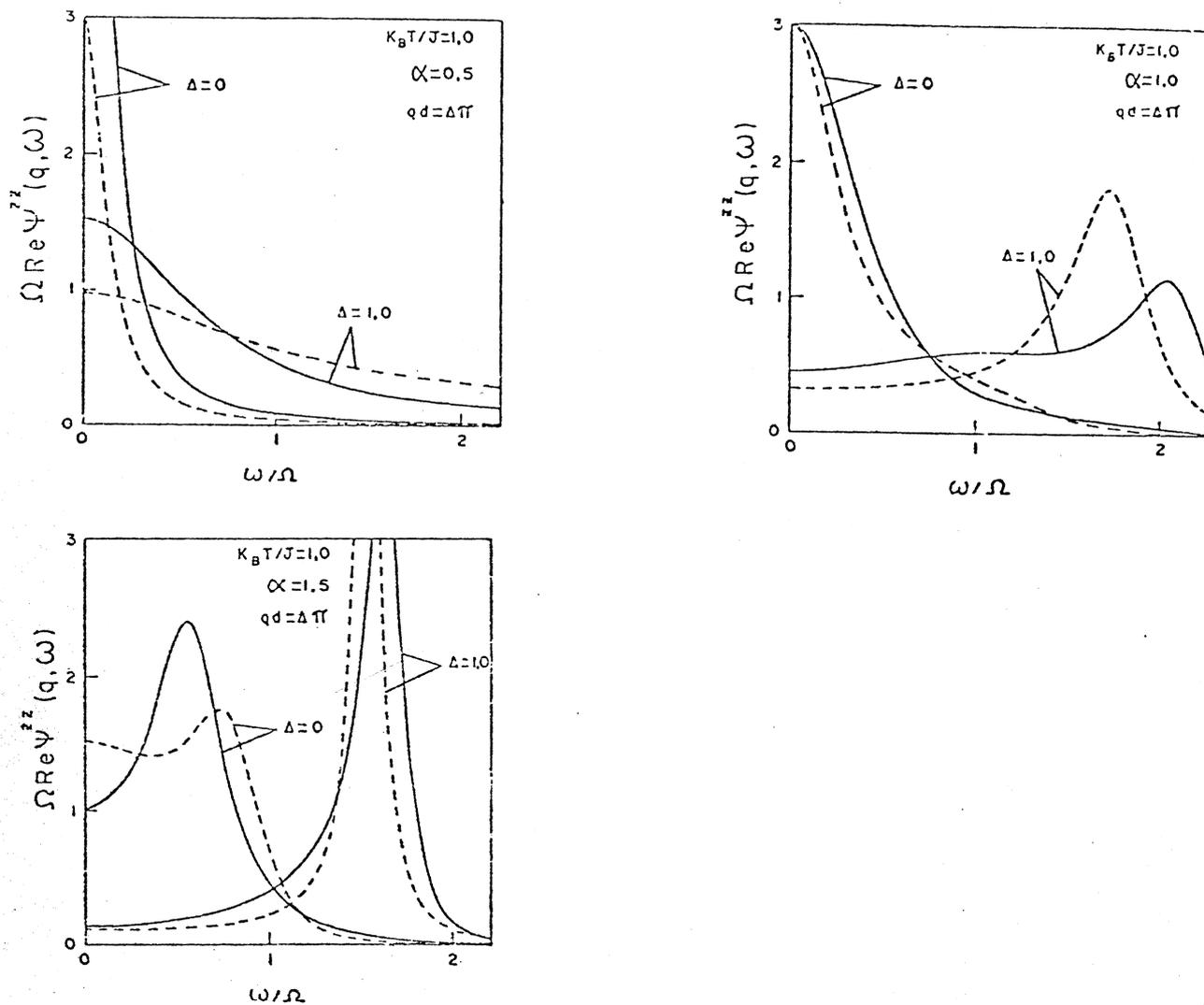


Figura 3.8 - Comparação das aproximações de três-polos (curva tracejada) e de quatro-polos (curva contínua) utilizando-se os cortes de De Raedt e De Raedt em $k_B T/J=1$, para vários valores de q (0 e π/d) e vários valores de $\alpha = \Omega/J$.

3.1.4 - Comprimento de Correlação

Uma outra propriedade interessante que pode ser obtida a través do conhecimento das funções de correlação estáticas é o comprimento de correlação unidimensional.

As funções de correlação estáticas $c_n^v = \langle S_i^v S_{i+n}^v \rangle$ são sempre decrescentes à medida que a distância entre os spins aumenta. Um comportamento exponencial da forma

$$c_n^v = cte e^{-n\Gamma}, \quad (3.26)$$

onde Γ é o inverso do comprimento de correlação definido por $\Gamma = d/\xi$, sendo d a distância entre spins mais próximos e ξ o comprimento de correlação, resultaria na seguinte transformada de Fourier espacial para $q \approx 0$:

$$c_q^v = \langle S_q^v S_{-q}^v \rangle = \sum_{n=-N}^{+N} c_n^v e^{iqdn} = cte \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (qd)^2}. \quad (3.27)$$

Embora, na maioria dos casos, as funções de correlação não sejam expressões analíticas assim tão simples, o comprimento de correlação pode ser determinado através de uma analogia com a equação (3.27). Por exemplo, no modelo de Ising unidimensional sem campo transversal tem-se

$$c_n^z = \langle S_{1+n}^z S_1^z \rangle = \frac{1}{4} (\tanh \beta J/2)^n, \quad (3.28)$$

cuja transformada de Fourier espacial, no limite $q \approx 0$, é dada por

$$c_q^z = \frac{1}{4} \frac{(1-p^2)/p}{(1-p)^2/p + (qd)^2}, \quad (3.29)$$

onde $p = \tanh \beta J/2$. Portanto, o inverso do comprimento de correlação é dado por

$$\Gamma^2 = (1-p)^2/p. \quad (3.30)$$

A equação (3.29) pode ainda ser escrita como

$$c_q^z = \frac{1}{4} \frac{A}{\Gamma^2} \left[1 - \left(\frac{qd}{\Gamma} \right)^2 \right], \quad A = (1-p^2)/p. \quad (3.31)$$

Para campo transversal não nulo, a função de correlação longitudinal estática é dada por

$$c_n^z = \langle S_1^z S_{1+n}^z \rangle = \frac{1}{4} M_{n+1}^1, \quad (3.32)$$

onde o determinante de Toeplitz M_{n+1}^1 é definido pelas equações (B.15 -16) do Apêndice B. Nesse caso, tem-se

$$c_q^z = \frac{1}{4} \left[S_1 - S_2 (qd)^2 \right], \quad (3.33)$$

onde $q \approx 0$ e

$$S_1 = 1 + 2 (M_2^1 + M_3^1 + \dots + M_{N+1}^1) \quad e \quad (3.34)$$

$$S_2 = M_2^1 + 2^2 M_3^1 + \dots + N^2 M_{N+1}^1. \quad (3.35)$$

O inverso do comprimento de correlação é então

$$\Gamma^2 = S_1/S_2, \quad (3.36)$$

cujo limite $\alpha \rightarrow 0$ reproduz o resultado (3.30). A figura 3.9 mostra o comportamento de Γ em função da temperatura para vários valores da razão $\alpha = \Omega/J$. Como pode ser visto, o comportamento do comprimento de correlação é semelhante ao do modelo de Ising sem campo transversal para valores $\alpha < 1$ ($\Omega < J$). À medida que Ω aumenta, esse comportamento se torna bastante diferente quando $\alpha > 1$. Nesse caso, como foi mostrado anteriormente por Pfeuty (1970), o sistema não se ordena mesmo no estado fundamental. Essa figura mostra também o comportamento de Γ para $T=0$.

Esses resultados podem ser utilizados para analisar os dados de difração quase-elástica de neutrons obtidos por Frazer e colaboradores (1979) para o cristal ferroelétrico quase-unidimensional CsD_2PO_4 . De acordo com esse trabalho, perto de $T_c = 264\text{K}$, o comprimento de correlação se estende a uma distância de mais de 180 grupos PO_4 , enquanto que para $T = 314\text{K}$, essa distância é de aproximadamente 50 grupos PO_4 , o que corresponde a $\Gamma = 0,0055$ e $\Gamma = 0,020$, respectivamente. Os valores obtidos utilizando-se a equação (3.30) | nesse cristal os efeitos de tunelamento

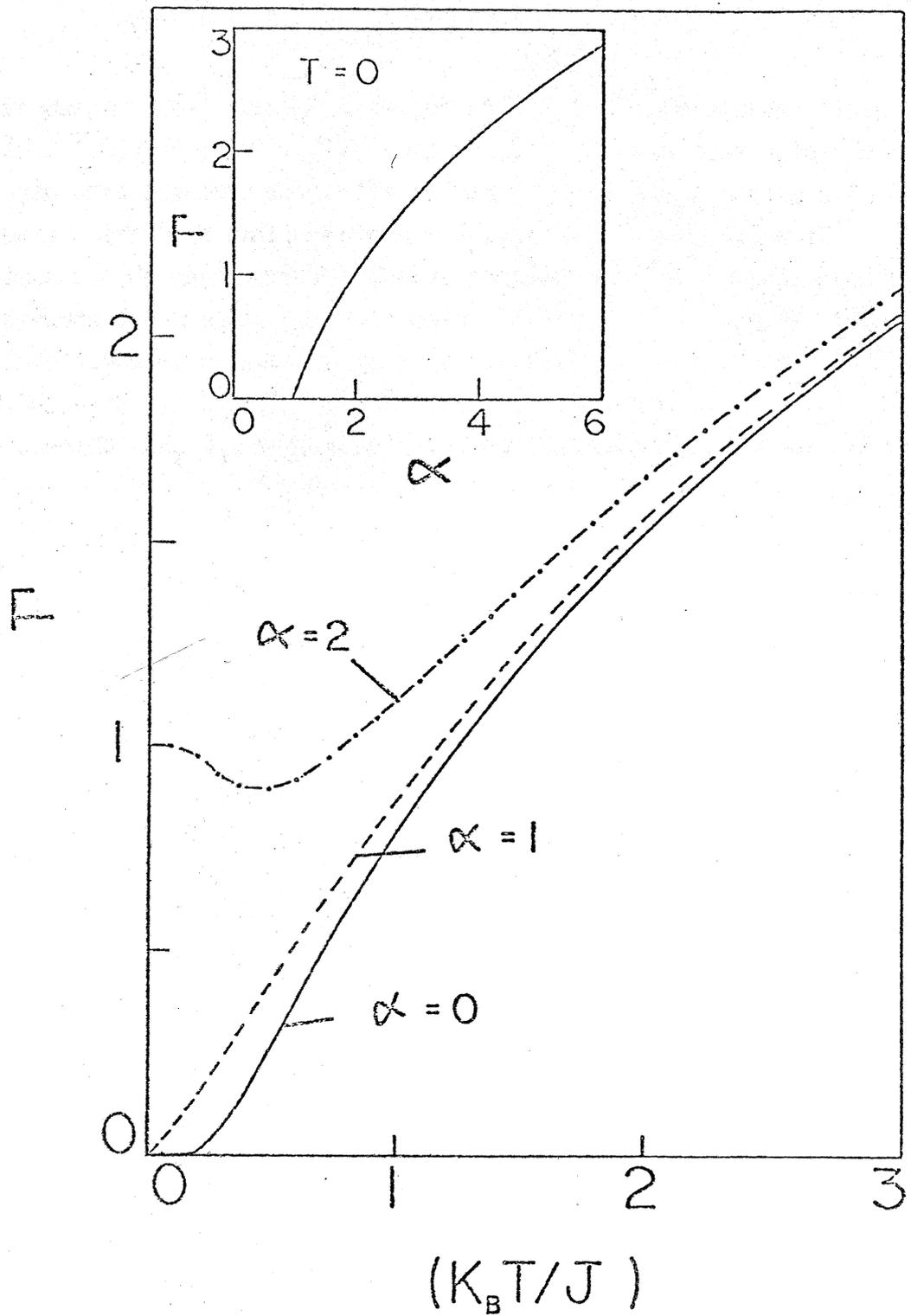


Figura 3.9 - Inverso do comprimento de correlação ($\Gamma = d/\xi$) em função da temperatura para vários valores de $\alpha = \Omega/J$. O gráfico inserido nessa figura mostra o comportamento para $T=0$.

podem ser desprezados | com $J = 1.475,8K$ nas mesmas temperaturas listadas acima são $\Gamma = 0,0074$ e $\Gamma = 0,018$, respectivamente. Com esse valor de J e a equação para a temperatura crítica dada por (2.88) do Capítulo 2, obtêm-se para o fator de anisotropia $\eta = J_{\perp}/J_{\parallel}$ o valor $\eta = 3,3 \times 10^{-4}$. Esses valores são da mesma ordem daqueles obtidos por Blinc e colaboradores (1979), através de um ajuste da constante dielétrica em função da temperatura. Infelizmente, nenhum ajuste pôde ser feito utilizando-se o resultado (3.36) para $\Omega \neq 0$, pois não há ainda dados disponíveis para o cristal hidrogenado CsH_2PO_4 , onde os efeitos do tunelamento devem ser importantes.

3.2 - Dinâmica do Modelo Tridimensional Anisotrópico

O estudo da dinâmica será agora estendido ao modelo tridimensional anisotrópico descrito pelo hamiltoniano (1.3), onde $J_2 = J_3$. Para manter a mesma notação da seção precedente, o referido hamiltoniano pode ser escrito como

$$H_{3D} = - \sum_{i,j,k} \left[2 J_{//} S_{i+1,j,k}^z + 2 J_{\perp} S_{i,j+1,k}^z + 2 J_{\perp} S_{i,j,k+1}^z + h_{i,j,k}(t) \right] S_{i,j,k}^z - \Omega \sum_{i,j,k} S_{i,j,k}^x, \quad (3.37)$$

onde $J_{//}$ é a interação de exchange ao longo das cadeias, J_{\perp} é a interação entre as cadeias, $h_{i,j,k}(t)$ é o campo externo dependente do tempo e Ω o campo transverso. $S_{i,j,k}^v$, $v = x, y$ ou z , são definidos por (3.2).

As propriedades dinâmicas do hamiltoniano descrito acima podem ser estudadas através da susceptibilidade longitudinal $\chi_{3D}^{ZZ}(\vec{q}, \omega)$, a qual pode ser obtida aproximadamente, acima de T_c , segundo o método sugerido por Scalapino e colaboradores (1975). Nesse caso tem-se (Apêndice C)

$$\chi_{3D}^{ZZ}(q_{//}, q_{\perp}, \omega) = \frac{\chi_{1D}^{ZZ}(q_{//}, \omega)}{1 - 8J_{\perp}(q_{\perp})\chi_{1D}^{ZZ}(q_{//}, \omega)}, \quad T > T_c, \quad (3.38)$$

onde $\chi_{1D}^{ZZ}(q_{//}, \omega)$ é a susceptibilidade dinâmica longitudinal unidimensional, $q_{//}$ e q_{\perp} são as componentes do vetor de onda \vec{q} ao longo e perpendicular às cadeias, respectivamente, $J_{\perp}(q_{\perp}) = J_{\perp} \cos q_{\perp} d_{\perp}$ onde d_{\perp} é a distância entre cadeias. Essa aproximação será tanto melhor quanto menor for o valor da razão $\eta = J_{\perp}/J_{//}$ (isto é, $J_{\perp} \ll J_{//}$) e se a susceptibilidade dinâmica unidimensional for obtida exatamente.

A susceptibilidade longitudinal estática, no limite $\vec{q} = 0$, é dada por

$$\chi_{3D}^{ZZ}(0) = \frac{\chi_{1D}^{ZZ}(0)}{1 - 8J_{\perp}\chi_{1D}^{ZZ}(0)}. \quad (3.39)$$

Para altas temperaturas onde $8J_{\perp}\chi_{1D}^{ZZ}(0) \ll 1$, o sistema é praticamente unidimensional. Entretanto, à medida que a temperatura diminui, as intera -

ções entre cadeias se tornam importantes, resultando numa divergência na susceptibilidade para temperaturas dadas por $8J_{\perp}x_{1D}^{ZZ}(0) \approx 1$. Nessa região o sistema é nitidamente tridimensional. A temperatura crítica é então dada por

$$8J_{\perp}x_{1D}^{ZZ}(0) = 1 \quad , \quad (3.40)$$

onde $x_{1D}^{ZZ}(0)$ é obtido através das equações (3.18), mais (3.15) ou (3.16), dependendo de se estar utilizando as aproximações c-cíclica ou c-cíclica-melhorada, respectivamente. A figura 3.10 mostra a temperatura crítica em função do tunelamento obtida da equação (3.40) em comparação com outros resultados aproximados para o caso isotrópico, isto é, $J_{\perp} = J_{\parallel}$. A curva pontilhada representa os resultados obtidos através da aproximação de campo médio usual; a curva contínua é dada pela equação (2.87) do Capítulo 2 com $z=2$; a curva traço-dois-pontos são os resultados de expansões em série de Elliot e Wood (1971); a curva traço-ponto e a curva tracejada são obtidas da equação (3.40), utilizando-se as aproximações c-cíclica e c-cíclica-melhorada, respectivamente. Pode-se notar dessa figura que: i) embora a temperatura crítica para $\Omega = 0$ utilizando a aproximação c-cíclica seja diferente da obtida pela equação (2.87) com $z=2$ (onde as interações nas cadeias foram levadas em conta exatamente nesse limite), essas duas curvas permanecem sempre juntas e pouco distanciadas à medida que o campo transversal aumenta. A tabela 3-I mostra a temperatura crítica para $\Omega = 0$ e o campo transversal crítico $\Omega_c(T_c = 0)$ para as várias aproximações; ii) embora a temperatura crítica para $\Omega = 0$ utilizando a aproximação c-cíclica-melhorada seja idêntica à indicada pela curva contínua, à medida que o campo transversal aumenta essa aproximação produz resultados errados, devido certamente à quebra de simetria translacional que ela provoca no modelo unidimensional. Essas duas considerações, mais o fato discutido na seção 3.1.2, de que os valores dos δ 's da equação (3.6) não apresentam sensíveis diferenças se obtidos na aproximação c-cíclica ou em sua versão melhorada, na região de temperatura onde esta última é válida, são portanto a justificativa do uso da primeira no tratamento da dinâmica do modelo unidimensional.

Uma das funções mais importantes no estudo da dinâmica do modelo (3.37) é a função de correlação

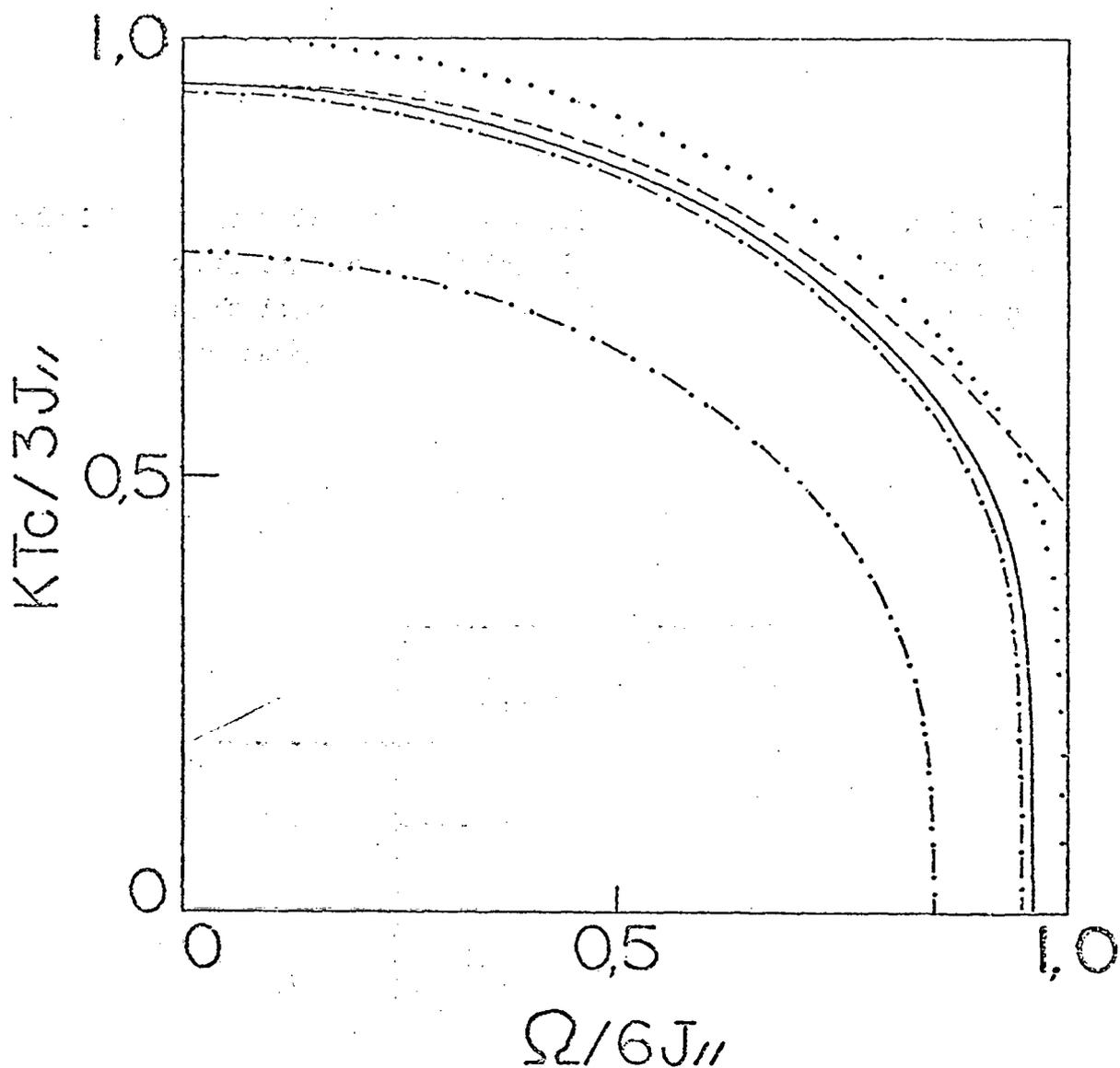


Figura 3.10 - Temperatura crítica em função do campo transversal do modelo tridimensional isotrópico ($J_{||} = J_{\perp}$) para várias aproximações : campo médio usual (.....); expansões em série de Elliott e Wood (1971) (- · - · - · - · - · - ·); equação (3.40) utilizando a aproximação c-cíclica (- - - - -); equação (3.40) utilizando a aproximação c-cíclica-melhorada (- · - · - · - · - · - ·); equação (2.87) do Capítulo 2 com $z=2$ (—).

Tabela 3-1 - Valores da temperatura crítica para $\Omega = 0$ (primeira linha) e campo transversal crítico ($T_c = 0$ - segunda linha) para o modelo de Ising tridimensional isotrópico ($n=1$) segundo várias aproximações.

	$k_B T_c / 3J_{//}$	$\Omega / 6J_{//}$
ACM	1	0
	0	1
(a)	0,9477	0
	0	0,9665
(b)	0,9404	0
	0	0,9556
SÉRIES ^(c)	0,756	0
	0	0,860

(a) - equação (2.87) com $z=2$

(b) - equação (2.40) utilizando a aproximação c-cíclica

(c) - Elliott e Wood (1971).

$$S_{3D}^{ZZ}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle (S^Z(\vec{q}, t) S^Z(-\vec{q}, 0)) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (3.41)$$

pois esta quantidade é proporcional à seção de choque de espalhamento inelástico de neutrons. Essa função de correlação pode ser obtida da equação (3.38) através do teorema da flutuação-dissipação

$$S_{3D}^{ZZ}(q_{//}, q_{\perp}, \omega) = -\pi^{-1} (1 - e^{-\beta\omega})^{-1} \text{Im } \chi_{3D}^{ZZ}(q_{//}, q_{\perp}, \omega), \quad (3.42)$$

onde Im significa a "parte imaginária". Portanto, utilizando-se os resultados da seção anterior, mais especificamente a susceptibilidade unidimensional dinâmica dada por (3.17), calculada na aproximação c-cíclica e na aproximação de quatro-polos com o corte dado por De Raedt e De Raedt(1977), obtêm-se de (3.38) a correspondente susceptibilidade tridimensional e finalmente, de (3.42), a função de interesse $S_{3D}^{ZZ}(\vec{q}, \omega)$, a qual estabelece o elo entre teoria e experiência.

As figuras 3.11 e 3.12 mostram o comportamento de $S_{3D}^{ZZ}(\vec{q}, \omega)$ em função da frequência, em comparação com a respectiva correlação unidimensional dada por (3.21), para pequenos valores da razão $\eta = J_{\perp}/J_{//}$. Na figura 3.11, o valor de $\alpha = \Omega/J_{//} = 0,5$ foi escolhido para mostrar o caráter do pico central. Nota-se, nesse caso, que a inclusão de uma pequena interação entre cadeias aumenta a intensidade do espectro. Por outro lado, na figura 3.12, o valor $\alpha = 1,5$ mostra o comportamento dos modos coletivos. Nesse caso, a inclusão de uma pequena interação entre cadeias, além de aumentar a intensidade do espectro, diminui o valor da frequência característica dos modos coletivos.

A figura 3.13 mostra a intensidade e a meia largura $\Delta\omega/\Omega$ do pico central para os valores utilizados na figura 3.11. Uma análise para valores de η menores que os utilizados nos gráficos das figuras 3.11-13 se torna um pouco mais difícil pois, como discutido na seção 3.1.2, a convergência da soma dada pela equação (3.15) é muito lenta para $T \sim T_c$.

Infelizmente, não se têm ainda dados experimentais disponíveis de difração inelástica de neutrons em cristais quasi-unidimensionais tais como CsH_2PO_4 e PbHPO_4 . Esses dados seriam fundamentais na corroboração ou não do modelo proposto pelo hamiltoniano (3.37), o qual certamente parece ser o mais adequado na descrição desses compostos.

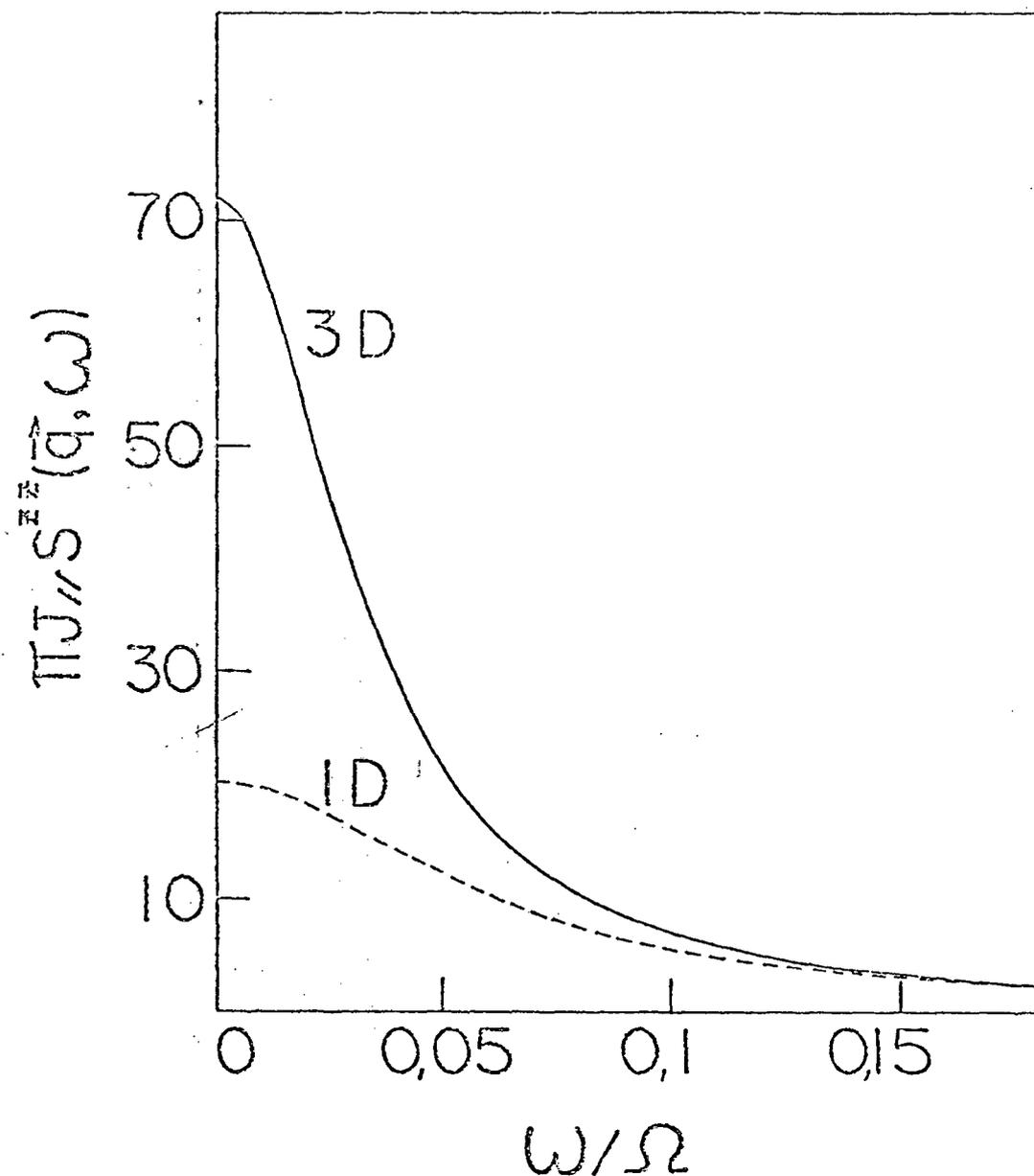


Figura 3.11 - $S^{ZZ}(\vec{q}, \omega)$ em função de ω mostrando o caráter de pico central nos modelos unidimensional e tridimensional para $\alpha = \Omega/J = 0,5$, $\eta = J_{\perp}/J_{//} = 0,0516$ (correspondendo a $k_B T_c/J_{//} = 0,5$), $q_{//} = 0,1 \pi/d_{//}$, $q_{\perp} = 0$ e $T = 1,1T_c$.

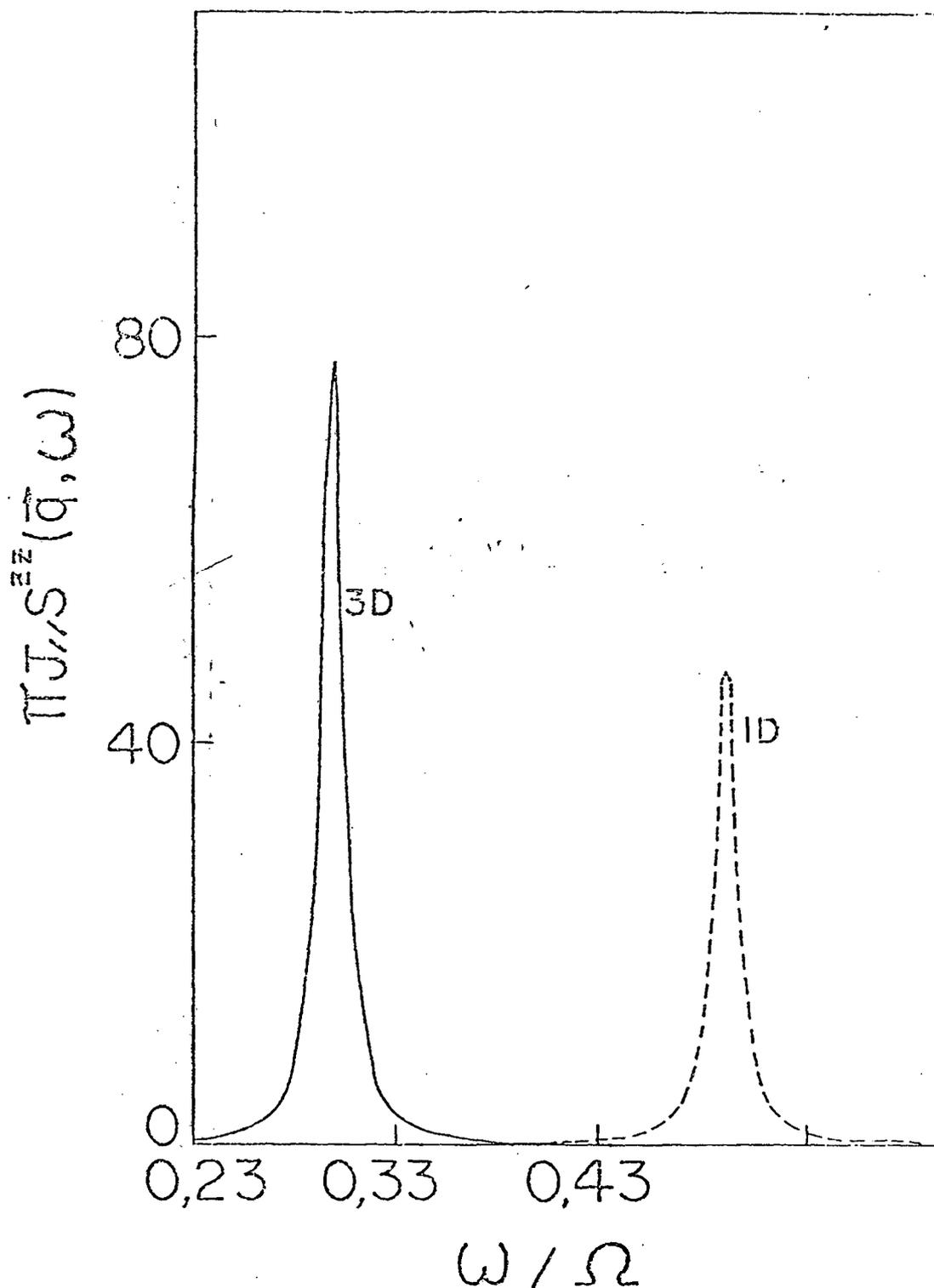


Figura 3.12 - $S^{ZZ}(q, \omega)$ em função de ω mostrando os modos coletivos nos modelos unidimensional e tridimensional para $\alpha = \Omega/J = 1,5$, $\eta = 0,0651$ (correspondendo a $k_B T_c / J_{//} = 0,5$), $q_{//} = 0,1 \pi / d_{//}$, $q_{\perp} = 0$ e $T = 1,1 T_c$.

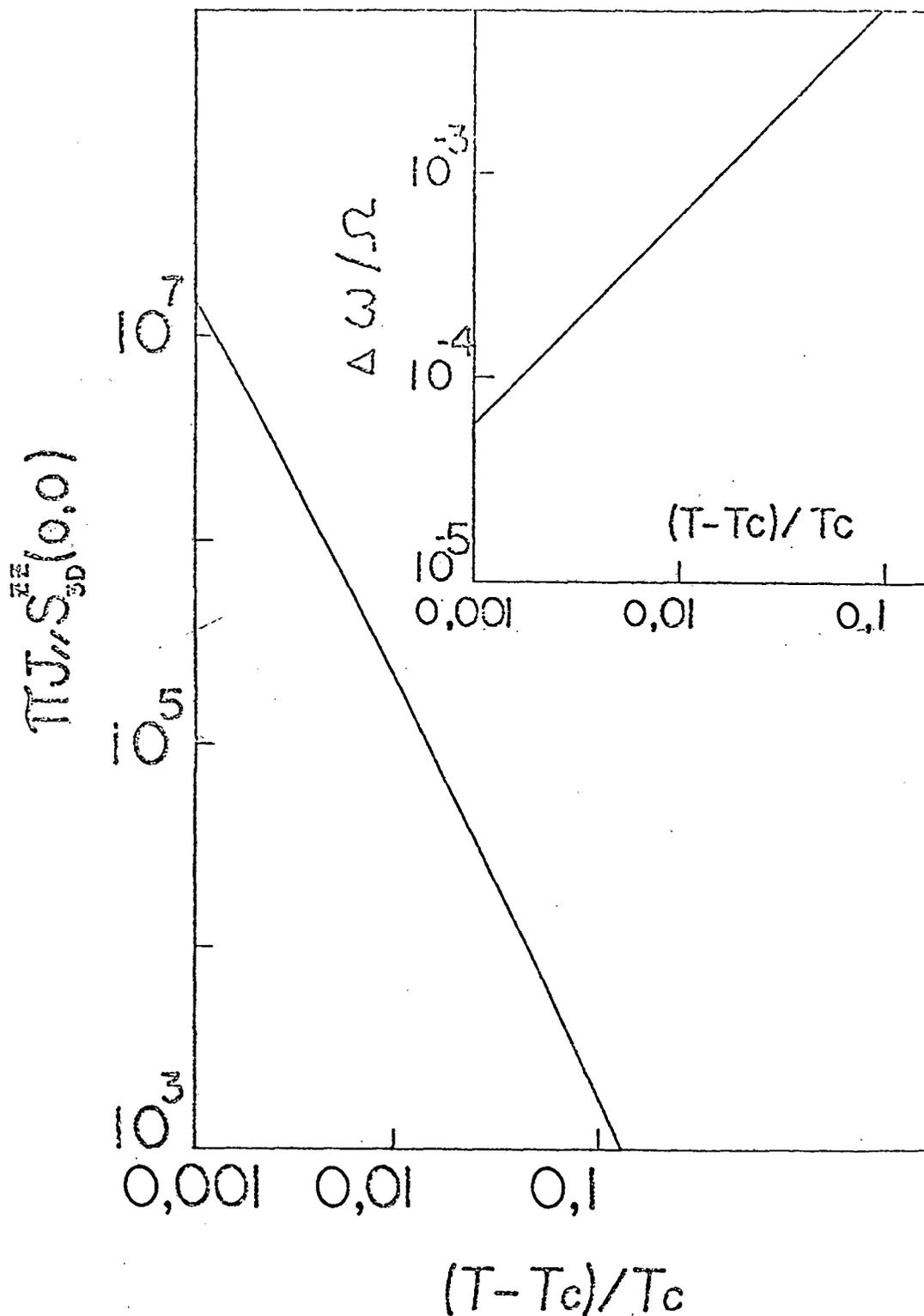


Figura 3.13. - Intensidade do pico central do modelo tridimensional em função da temperatura reduzida para os valores $\alpha = 0,5$, $n = 0,0516$, $q_{\perp} = q_{\parallel} = 0$. O gráfico inserido nessa figura mostra a semi-largura $\Delta\omega/\Omega$ para os mesmos valores.

3.3 - Conclusões

i) A susceptibilidade longitudinal estática do modelo de Ising unidimensional num campo transverso foi obtida utilizando-se a função de correlação longitudinal dependente do tempo calculada nas aproximações c-cíclica e c-cíclica-melhorada. Embora a aproximação c-cíclica não reproduza o conhecido resultado exato no limite de campo transverso nulo, uma análise da temperatura crítica em função do tunelamento para o modelo de Ising tridimensional anisotrópico mostrou que essa aproximação é mais adequada de ser utilizada, no estudo da dinâmica do modelo unidimensional, do que a correspondente aproximação c-cíclica melhorada, uma vez que essa última quebra a simetria translacional do sistema, sendo válida, para campo transverso não nulo, somente para altas temperaturas.

ii) Em $T = \infty$ a aproximação c-cíclica (e nesse caso também a c-cíclica-melhorada) levam aos valores exatos para os momentos $\langle \omega_q^n \rangle$ do modelo de Ising unidimensional num campo transverso. Porém, para temperaturas finitas, a aproximação c-cíclica não é válida para grandes valores do campo transverso, pois nesse caso, certas funções, como por exemplo, $\delta_2 = \langle \omega_q^4 \rangle - \langle \omega_q^2 \rangle^2$, que devem ser sempre positivas, assumem valores negativos.

iii) Os cortes propostos por De Raedt e De Raedt para o truncamento da fração continuada de Mori da função relaxação longitudinal unidimensional, tanto nas aproximações de três-polos quanto na de quatro polos, são mais consistentes do que outros cortes propostos na literatura (tais como o de Lovesey e Meserve e o de Tommet e Huber). Essas duas aproximações são qualitativamente semelhantes quanto à forma da função relaxação em função da frequência para baixas temperaturas ($k_B T/J \lesssim 0,5$) ou pequenos valores do campo transverso ($\Omega/J \lesssim 0,5$), embora quantitativamente as diferenças sejam grandes. Elas são também qualitativamente semelhantes para grandes valores do campo transverso (desde que não exceda o limite de validade da aproximação c-cíclica) e vetores de onda $q \approx \pi/d$.

iv) Uma boa concordância entre o comprimento de correlação unidimensional obtido teoricamente e os dados experimentais do cristal ferroelétrico quasi-unidimensional CsD_2PO_4 foi obtida utilizando-se os valores $\Omega = 0$, $J_{//} = 1.475,8\text{K}$ e $\eta = J_{\perp}/J_{//} = 3,3 \times 10^{-4}$. Esses resultados são comparáveis aos obtidos por Blinc e colaboradores ($\Omega = 0$, $J_{//} = 1.365\text{K}$ e $\eta = 6 \times 10^{-4}$) através de um ajuste da constante dielétrica em função da temperatura para esse mesmo cristal.

v) Utilizando-se os resultados obtidos para o modelo unidimensional na aproximação de quatro-polos com o corte dado por De Raedt e De Raedt, a dinâmica do modelo tridimensional altamente anisotrópico foi estudada segundo o método sugerido por Scalapino e colaboradores, onde o problema de cadeias acopladas é reduzido ao de uma cadeia linear num campo efetivo. Os efeitos da inclusão de uma pequena interação entre cadeias resultou num aumento da intensidade do espectro e na diminuição da frequência característica dos modos coletivos, quando estes existem.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES GERAIS

Com o objetivo de tratar alguns sistemas físicos de baixa dimensionalidade, foram estudadas, neste trabalho, as propriedades termodinâmicas e dinâmicas dos modelos anisotrópicos de Ising e Ising num campo transverso. Os resultados teóricos foram então aplicados aos dados experimentais conhecidos dos cristais ferroelétricos quasi-unidimensionais PbHPO_4 e CsD_2PO_4 , bem como de seus isomorfos deuterados.

As funções termodinâmicas obtidas nas aproximações de cadeia linear (ACL) e de cadeia dupla (ACD), foram capazes de dar uma boa descrição quantitativa dos dados experimentais da constante dielétrica e polarização espontânea dos cristais PbHPO_4 e PbDPO_4 , respectivamente. Uma boa concordância com os dados experimentais da constante dielétrica do cristal CsD_2PO_4 foi obtida anteriormente por Blinc e colaboradores utilizando esse mesmo modelo na aproximação ACL. Portanto, esses resultados indicam que o modelo anisotrópico dado por (1.3) parece ser bastante adequado na descrição microscópica da transição de fase tipo ordem-desordem que ocorre nesses cristais. Embora o modelo compressível dado por (2.92), estudado na aproximação ACL com as hipóteses (2.89), (2.90) e (2.91), seja capaz de descrever vários aspectos qualitativos do diagrama de fases experimental no plano p-T do cristal CsD_2PO_4 , uma concordância quantitativa é muito difícil de ser obtida. Esse resultado mostra claramente que esse modelo é ainda muito simples para se levar em conta, de uma maneira satisfatória, os efeitos da pressão nesses compostos. Nesse caso, alguns

refinamentos, como por exemplo, o tratamento das vibrações cristalinas de uma maneira mais apurada e a inclusão de uma interação spin-rede, precisam ainda ser considerados.

A dinâmica do modelo de Ising anisotrópico num campo transversal dado (1.3) foi obtida através do conhecimento da dinâmica do modelo unidimensional. Esta última, por sua vez, foi obtida via fração continuada de Mori para a função relaxação longitudinal. Dos vários tipos de cortes existentes na literatura para essa fração continuada, aquele proposto por De Raedt e De Raedt mostrou-se ser o mais consistente. Entretanto, nesse caso, não se dispõe de dados experimentais de difração inelástica de neutrons onde os resultados teóricos poderiam ser utilizados.

Fica claro, portanto, que a simplicidade da estrutura cristalina desses compostos quase-unidimensionais pode permitir um melhor entendimento do mecanismo básico da transição de fase tipo ordem - desordem em cristais com ligações de hidrogênio. Medidas de difração inelástica de neutrons serão de grande importância para uma melhor caracterização dessa família de ferroelétricos. Finalmente, algumas perspectivas de pesquisa futura podem ser citadas nessa linha de estudos de sistemas de baixa dimensionalidade: modelos mais realísticos, incluindo os efeitos de impurezas na rede cristalina, ou modelos desordenados, onde, por exemplo, os íons de deutério e os íons de hidrogênio possam ambos estar presentes na estrutura cristalina com concentrações variáveis são plausíveis de serem estudados, tanto teórica quanto experimentalmente. Essa última hipótese, aliás, pode ser verificada através de uma inspeção na tabela I-I. Enquanto que as medidas de T_C são praticamente as mesmas para os cristais hidrogenados, segundo as várias referências, essas mesmas medidas, para os compostos deuterados, possuem uma pequena diferença, devido certamente às diferentes concentrações de íons de deutério encontradas nas amostras analisadas.

APÊNDICE A

FRAÇÃO CONTINUADA DE MORI

Considere o espaço de Hilbert formado pelas variáveis dinâmicas, as quais satisfazem a seguinte equação de movimento :

$$\frac{dA(t)}{dt} = iLA(t), \quad (\text{A.1})$$

onde L é o operador de Liouville, $LA = [H, A]$, e $A(t) = e^{iLt}A$. A métrica desse espaço de Hilbert é definida pelo produto escalar

$$(F, G^+) = \int_0^\beta \langle e^{\lambda H} F e^{-\lambda H} G^+ \rangle d\lambda, \quad (\text{A.2})$$

onde $\langle \dots \rangle$ significa a média térmica tomada no ensemble canônico definido pelo hamiltoniano H na temperatura $\beta = 1/k_B T$, k_B sendo a constante de Boltzmann. G^+ é o conjugado hermitiano de G . Embora os resultados obtidos por Mori (1965) independam da forma específica de (F, G^+) , o produto escalar definido acima é conveniente pois ele equivale à chamada função relaxação, quantidade esta importante no estudo de processos irreversíveis (Kubo 1957). Em geral, a integral da equação (A.2) não pode ser calculada exatamente. No entanto, se $F = LE$ tem-se

$$\begin{aligned}
 (LE, G^+) &= \int_0^\beta \langle e^{\lambda H} [H, E] e^{-\lambda H} G^+ \rangle d\lambda = \int_0^\beta \frac{d}{d\lambda} \langle e^{\lambda H} E e^{-\lambda H} G^+ \rangle d\lambda = \\
 &= \langle e^{\beta H} E e^{-\beta H} G^+ \rangle - \langle E G^+ \rangle = - \langle [E, G^+] \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{A.3}$$

O operador $A = A(0)$ define um vetor nesse espaço de Hilbert sendo o operador projeção nesse eixo A dado por

$$P_0 G = \frac{(G, A^+)}{(A, A^+)} A.
 \tag{A.4}$$

Dessa forma, a variável $A(t)$ pode ser escrita como

$$A(t) = \varepsilon_0(t) A + A'(t)
 \tag{A.5}$$

onde

$$\varepsilon_0(t) = \frac{(A(t), A^+)}{(A, A^+)},
 \tag{A.6}$$

$$A'(t) = (1 - P_0) A(t).
 \tag{A.7}$$

Operando agora $(1 - P_0)$ em ambos os lados da equação (A.1) e utilizando o resultado (A.5) obtem-se a seguinte equação para $A'(t)$:

$$\frac{d A'(t)}{dt} - i L_1 A'(t) = \varepsilon_0(t) f_1,
 \tag{A.8}$$

onde

$$L_1 = (1 - P_0) L,
 \tag{A.9}$$

$$f_1 = i L_1 A.
 \tag{A.10}$$

Multiplicando-se ambos os membros de (A.8) por $e^{-iL_1 t}$ obtem-se

$$A'(t) = \int_0^t \Xi_0(s) f_1(t-s) ds, \quad (\text{A.11})$$

onde

$$f_1(t) = e^{iL_1 t} f_1. \quad (\text{A.12})$$

Tem-se de (A.12)

$$(f_1(t), A^+) = 0 \quad e \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{df_1(t)}{dt} = iL_1 f_1, \quad (\text{A.14})$$

sendo esta última idêntica à equação (A.1). Portanto, pode-se repetir o mesmo procedimento acima, considerando o operador P_1 de projeção no eixo f_1 de modo que

$$f_1(t) = \Xi_1(t) f_1 + f_1'(t), \quad (\text{A.15})$$

onde

$$\Xi_1(t) = \frac{(f_1(t), f_1^+)}{(f_1, f_1^+)}, \quad (\text{A.16})$$

$$f_1'(t) = (1 - P_1) f_1(t). \quad (\text{A.17})$$

Obtem-se então

$$f_1'(t) = \int_0^t \Xi_1(s) f_2(t-s) ds \quad (\text{A.18})$$

onde

$$f_2(t) = e^{iL_2 t} f_2, \quad (\text{A.19})$$

$$L_2 = (1 - P_1) L_1, \quad (\text{A.20})$$

$$f_2 = iL_2 f_1. \quad (\text{A.21})$$

De (A.19) pode-se notar que esse procedimento pode ser seguido sucessivamente obtendo-se :

$$f_j(t) = \Xi_j(t) f_j + \int_0^t \Xi_j(s) f_{j+1} (t - s) ds, \quad (\text{A.22})$$

onde

$$\Xi_j(t) = \frac{(f_j(t), f_j^+)}{(f_j, f_j^+)}, \quad (\text{A.23})$$

$$f_j(t) = e^{iL_j t} f_j, \quad (\text{A.24})$$

$$\left. \begin{aligned} f_j &= iL_j f_{j-1} \\ \tilde{L}_j &= (1 - P_{j-1}) L_{j-1} \end{aligned} \right\}, j \geq 1 \quad (\text{A.25})$$

$$f_0(t) = A(t) \text{ e } L_0 = L. \quad (\text{A.26})$$

Pode-se mostrar através de (A.25) que f_1 é perpendicular a f_0 , f_2 é perpendicular a f_0 e f_1 , f_j é perpendicular a f_0, f_1, \dots, f_{j-1} . A figura A.1 mostra esquematicamente os três primeiros vetores. Tem-se ainda de (A.24)

$$(f_j(t), f_i^+) = 0 \text{ para } i < j. \quad (\text{A.27})$$

Através da relação entre $f_j(t)$ e $f_{j+1}(t)$ dada pela equação (A.22), pode-se obter uma relação entre $\Xi_j(t)$ e $\Xi_{j+1}(t)$. Chamando de $i\omega_j$ a projeção de \dot{f}_j no eixo f_j tem-se

$$i\omega_j = \frac{(f_j, \dot{f}_j^+)}{(f_j, f_j^+)}. \quad (\text{A.28})$$

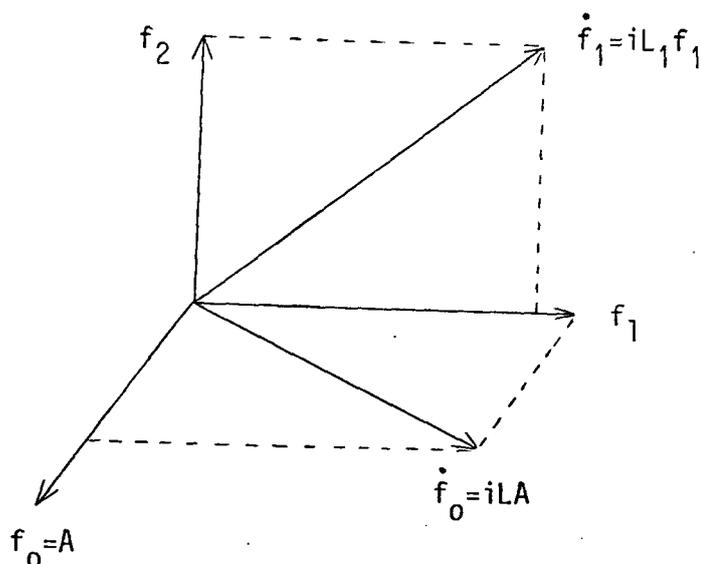


Figura A.1 - Relação esquemática entre f_0 , f_1 e f_2 .

$$\dot{f}_j = i\omega_j f_j + f_{j+1} \quad , \quad (\text{A.29})$$

$$\frac{df_j(t)}{dt} = i\omega_j f_j(t) + e^{iL_j t} f_{j+1} \quad . \quad (\text{A.30})$$

Diferenciando a equação (A.23), inserindo o resultado (A.30) e utilizando a relação $(L_j f, g^+) = (f, L_j g^+)$, onde f e g são quantidades ortogonais ao subespaço de dimensão j definindo pelos vetores f_0, f_1, \dots, f_{j-1} , obtém-se

$$\frac{d\varepsilon_j(t)}{dt} = i\omega_j \varepsilon_j(t) + \frac{(f_{j+1}, f_j^+(-t))}{(f_j, \dot{f}_j^+)} \quad . \quad (\text{A.31})$$

Utilizando agora a equação (A.22) mais a relação $\varepsilon_j(s)^* = \varepsilon_j(-s)$, a equação (A.31) é finalmente escrita como

$$\frac{d\varepsilon_j(t)}{dt} = i\omega_j \varepsilon_j(t) - \int_0^t \varepsilon_{j+1}(t-s) \Delta_{j+1}^2 \varepsilon_j(s) ds \quad (\text{A.32})$$

onde

$$\Delta_j^2 = \frac{(f_j, f_j^+)}{(f_{j-1}, f_{j-1}^+)} \quad (A.33)$$

Tomando a transformada de Laplace de (A.32) tem-se

$$\Xi_j(z) = \frac{1}{z - i\omega_j + \Xi_{j+1}(z) \Delta_{j+1}^2} \quad (A.34)$$

Em sistemas físicos de interesse, onde os operadores são hermitianos, obtem-se de (A.28) e (A.3) $\omega_0 = \omega_1 = \dots = 0$. Tem-se portanto.:

$$\Xi_0(z) = \frac{1}{z + \frac{\Delta_1^2}{z + \frac{\Delta_2^2}{z + \dots}}} \quad (A.35)$$

que é a representação em fração continuada da transformada de Laplace da função relaxação normalizada $\Xi_0(t)$.

Os Δ_j^2 's dados pela equação (A.33) podem ser obtidos em função dos momentos $\langle \omega^n \rangle$ definidos por

$$\langle \omega^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega^n P(\omega) = \frac{1}{i^n} \left[\frac{d^n \Xi_0(t)}{dt^n} \right]_{t=0} \quad (A.36)$$

onde $P(\omega)$ é a transformada da Fourier de $\Xi_0(t)$

$$P(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Xi_0(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\pi} \text{Re} \Xi_0(z=i\omega) \quad (A.37)$$

A última igualdade de (A.36) é obtida através de (A.37). Por exemplo, de (A.33) tem-se

$$\Delta_1^2 = \frac{(f_1, f_1^+)}{(A, A^+)} = \frac{(\dot{A}, \dot{A}^+)}{(A, A^+)}. \quad (\text{A.38})$$

Por outro lado de (A.36) tem-se

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{1}{i^2} \frac{((iL)^2 A, A^+)}{(A, A^+)} = \frac{(\dot{A}, \dot{A}^+)}{(A, A^+)}. \quad (\text{A.39})$$

Portanto, $\Delta_1^2 = \langle \omega^2 \rangle$. Seguindo esse mesmo procedimento obtem-se

$$\Delta_1^2 \Delta_2^2 = \langle \omega^4 \rangle - \langle \omega^2 \rangle^2, \quad (\text{A.40})$$

$$\Delta_1^2 \Delta_2^2 \Delta_3^2 = \langle \omega^6 \rangle - \langle \omega^4 \rangle^2 / \langle \omega^2 \rangle, \text{ etc.}$$

Ainda de (A.36) pode-se escrever

$$\begin{aligned} \langle \omega^n \rangle &= \frac{(L^n A, A^+)}{(A, A^+)} = \frac{\langle [L^{n-1} A, A^+] \rangle}{(A, A^+)} = \\ &= (-1)^{m+1} \frac{\langle [L^{n-m-1} A, L^m A^+] \rangle}{(A, A^+)}. \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

No caso específico de (3.1), (3.3) e (3.4), esses momentos são dados por

$$\langle \omega^n \rangle = (-1)^{m+1} \frac{\langle [L^{n-m-1} S^Z(q), L^m S^Z(-q)] \rangle}{R^{ZZ}(q, 0)}, \quad (\text{A.42})$$

onde

$$LA = [H_{1D}, A].$$

APÊNDICE B

APROXIMAÇÃO C-CICLICA E C-CICLICA-MELHORADA

B.1 - Diagonalização do Hamiltoniano e Funções de Correlação Dinâmicas

Considere o Hamiltoniano de Ising unidimensional num campo transverso

$$H = - 2J \sum_{j=1}^N S_j^Z S_{j+1}^Z - \Omega \sum_{j=1}^N S_j^X, \quad (B.1)$$

onde

$$S_j^v = S_{1+N}^v, \quad v = x, y \text{ ou } z, \quad (B.2)$$

e $S_j^v = 1/2 \sigma_j^v$, σ_j^v sendo as conhecidas matrizes de Pauli. Introduzindo - se os operadores de levantamento e abaixamento (Lieb e colaboradores 1961)

$$S_j^Z = (a_j^+ + a_j)/2; \quad S_j^Y = (a_j^+ - a_j)/2, \quad S_j^X = a_j^+ a_j - 1/2 \quad (B.3)$$

e a transformada de Jordan e Wigner (1928)

$$a_j^+ = \exp \left[i\pi \sum_{\ell=1}^{j-1} c_\ell^+ c_\ell \right] c_j^+; \quad c_1^+ = a_1^+, \quad (B.4)$$

onde c_j são operadores de fermions, o hamiltoniano (B.1) pode ser escrito

como (Mc Coy e colaboradores 1971)

$$H = H^+ P^+ + H^- P^-, \quad (B.5)$$

onde

$$P^\pm = \frac{1}{2} (1 \pm P) = \frac{1}{2} \left[1 \pm \exp(i\pi \sum_{\ell=1}^N c_\ell^+ c_\ell) \right] \quad (B.6)$$

e

$$H^\pm = -\frac{J}{2} \sum_{j=1}^{N-1} (c_j^+ c_{j+1} + c_j^+ c_{j+1}^+ + CH) - \Omega \sum_{j=1}^N (c_j^+ c_j - 1/2) \pm \frac{J}{2} (c_N^+ c_1^+ + c_N^+ c_1 + CH), \quad (B.7)$$

onde CH indica o conjugado hermitiano. Introduzindo-se agora a transformada de Bogoliubov - Valatin (1959-1961)

$$c_k = X_k^* \beta_k + Y_k \beta_k^+, \quad (B.8)$$

onde c_k é definido através da transformada de Fourier

$$c_j^+ = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_k e^{ikdj} c_k^+, \quad (B.9)$$

sendo d o espaçamento entre spins mais próximos, obtem-se

$$H^\pm = \sum_k E_k (\beta_k^+ \beta_k - 1/2), \quad (B.10)$$

onde

$$E_k^2 = (J \cos kd + \Omega)^2 + J^2 \sin^2 kd \quad (B.11)$$

Na somatória da equação (B.10), os valores de k para H^+ são aqueles obtidos através da imposição de condições de contorno anti-cíclicas nos operadores c_j^+ dados por (B.9), enquanto que para H^- os valores de k são os obtidos impondo condições de contorno cíclicas em (B.9).

Por outro lado, a função de correlação longitudinal dependente do tempo pode ser escrita como (Capel e colaboradores 1974)

$$\langle S_j^Z(t) S_{j+n}^Z(0) \rangle = \frac{\text{Tr} [e^{-\beta H^-} e^{iH^- t} S_j^Z e^{-iH^+ t} S_{j+n}^Z]}{\text{Tr} [e^{-\beta H^-}]} = \quad (B.12)$$

$$= \langle e^{iH^- t} S_j^Z e^{-iH^- t} O(t) S_{j+n}^Z \rangle ,$$

onde

$$O(t) = e^{iH^- t} e^{-iH^+ t} \quad (B.13)$$

e o traço em (B.12) é calculado sobre os auto-estados de H^- . A equação (B.12) é muito difícil de ser calculada exatamente uma vez que a evolução temporal do operador S_j^Z é dada por dois Hamiltonianos diferentes.

B.2 - Aproximação C-Cíclica

Essa aproximação consiste em desprezar a diferença entre os operadores H^+ e H^- supondo $O(t) = 1$. Nesse caso tem-se (Veja, por exemplo, Gonçalves 1977, 1980)

$$\langle S_1^Z(t) S_{1+n}^Z(0) \rangle = \frac{1}{4N} \sum_k \sum_{j=1}^{n+1} (-1)^{j-1} M_{n+1}^j \cos(j-1) kd \times$$

$$\times [\cos E_k t - i \text{sen } E_k t \tanh \frac{\beta E_k}{2}] , \quad (B.14)$$

onde M_{n+1}^j é o determinante reduzido do determinante de Toeplitz

$$M = \begin{vmatrix} G(0) & G(-1) & \dots & \dots & \dots & G(-n) \\ G(1) & & & & & \dots \\ \dots & & & & & \\ \dots & & & & & \\ \dots & & & & & \\ G(n) & \dots & \dots & \dots & \dots & G(0) \end{vmatrix} \quad (B.15)$$

obtido através da subtração da linha $n+1$ e da coluna j e

$$G(n) = \frac{1}{N} \sum_k \tanh \frac{\beta E_k}{2} \frac{\Omega \cos nkd + J \cos(n+1) kd}{E_k} \quad (B.16)$$

No limite $\Omega \rightarrow 0$ a equação (B.14) se reduz a

$$\langle S_1^Z(t) S_{1+n}^Z(0) \rangle = \frac{1}{4} \left(\tanh \frac{\beta J}{2} \right)^n [\cos Jt - i \sin Jt \tanh \beta J/2], \quad (B.17)$$

o qual é diferente do resultado exato (Mc Coy e Wu 1973)

$$\langle S_1^Z(t) S_{1+n}^Z(0) \rangle = \frac{1}{4} (\tanh \beta J/2)^n. \quad (B.18)$$

B.3 - Aproximação C-Cíclica-Melhorada

A aproximação c-cíclica-melhorada é obtida desprezando-se o comutador entre H^+ e H^- . Obtem-se então

$$O(t) \cong e^{i(H^- - H^+)t} = \cos Jt - i \sin Jt A_1 B_N, \quad (B.19)$$

onde

$$A_j = c_j^+ + c_j \quad \text{e} \quad B_j = c_j^+ - c_j. \quad (B.20)$$

Nessa aproximação tem-se (Gonçalves 1977, 1980)

$$\begin{aligned} \langle S_1^Z(t) S_{1+n}^Z(0) \rangle = & \frac{1}{4N} \sum_k \sum_{j=1}^{n+1} \left\{ (-1)^{j-1} M_{n+1}^j \cos(j-1) kd \cos Jt \times \right. \\ & \times \left[\cos E_k t - i \sin E_k t \tanh \frac{\beta E_k}{2} \right] - \\ & - i (-1)^j N_{n+1}^j \sin Jt \left[\tanh \frac{\beta E_k}{2} \cos E_k t - i \sin E_k t \right] \times \\ & \left. \times \frac{\Omega \cos(j-2) kd + J \cos(j-1) kd}{E_k} \right\}, \quad (B.21) \end{aligned}$$

onde N_{n+1}^j é o determinante reduzido do determinante de Toeplitz deslocado.

$$N = \begin{vmatrix} G(-1) & G(-2) & \dots & \dots & \dots & G(n-1) \\ G(0) & & & & & \\ \dots & & & & & \\ \dots & & & & & \\ \dots & & & & & \\ G(n-1) & \dots & \dots & \dots & \dots & G(-1) \end{vmatrix} \quad (B.22)$$

O limite $\Omega \rightarrow 0$ de (B.21) reproduz o resultado exato (B.18). Entretanto, para $\Omega \neq 0$, a aproximação (B.19) quebra a simetria translacional do sistema, sendo válida somente para altas temperaturas (Gonçalves 1980).

B.4 - Funções de Correlação Estáticas

É simples obter as funções de correlação estáticas, tais como as que aparecem na equação (3.14), utilizando os seguintes resultados (Lieb e colaboradores 1961, Gonçalves 1977) :

$$S_j^x = -\frac{1}{2} A_j B_j, \quad S_j^y = \frac{j-1}{\pi} A_\ell B_\ell \frac{B_j}{2i}, \quad S_j^z = \frac{j-1}{\pi} A_\ell B_\ell \frac{A_j}{2}, \quad (B.23)$$

$$\{A_j, B_\ell\} = 0, \quad \{A_j, A_\ell\} = \{B_j, B_\ell\} = 0, \quad A_j^2 = 1, \quad B_j^2 = -1, \quad (B.24)$$

$$\langle A_j A_\ell \rangle = \delta_{j,\ell}, \quad \langle B_j B_\ell \rangle = -\delta_{j,\ell}, \quad G(n) = \langle B_j A_\ell \rangle, \quad (B.25)$$

onde A_j e B_j são dados por (B.20), $\{\dots\}$ é o anticomutador e $n = j-\ell$. Tem-se, por exemplo

$$\begin{aligned} \langle S_1^z S_2^z \rangle &= \frac{1}{4} \langle A_1 A_1 B_1 A_2 \rangle = \frac{1}{4} G(-1), \\ \langle S_1^y S_2^y \rangle &= -\frac{1}{4} \langle B_1 A_1 B_1 B_2 \rangle = \frac{1}{4} \langle A_1 B_2 \rangle = \frac{1}{4} G(1), \\ \langle S_1^x S_2^x \rangle &= \frac{1}{4} \langle A_1 B_1 A_2 B_2 \rangle = \frac{1}{4} [G^2(0) - G(1) G(-1)], \end{aligned} \quad (B.26)$$

$$\langle S_1^x S_2^x S_3^x \rangle = \frac{1}{8} \langle A_1 B_1 A_2 B_2 A_3 B_3 \rangle = \frac{1}{8} \begin{vmatrix} G(0) & G(-1) & G(-2) \\ G(1) & G(0) & G(-1) \\ G(2) & G(1) & G(0) \end{vmatrix},$$

etc., onde nas duas últimas equações utiliza-se o teorema de Wick(1950) para expressar o valor médio do produto de operadores através dos valores médios do produto de dois operadores.

APÊNDICE C

APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO EM SISTEMAS QUASI-UNIDIMENSIONAIS

Considere o hamiltoniano descrito pela equação (3.37) do capítulo 3

$$H_{3D} = - \sum_{\ell, m, n} [2J_{//} S_{\ell+1, m, n}^Z + 2J_{\perp} S_{\ell, m+1, n}^Z + 2J_{\perp} S_{\ell, m, n+1}^Z + h_{\ell, m, n}(t)] S_{\ell, m, n}^Z - \Omega \sum_{\ell, m, n} S_{\ell, m, n}^X \quad (C.1)$$

Se o campo longitudinal externo $h_{\ell, m, n}(t)$ for pequeno, obtem-se a seguinte relação através da teoria de resposta linear :

$$\langle S^Z(\vec{q}, \omega) \rangle = \chi_{3D}^{ZZ}(\vec{q}, \omega) h(\vec{q}, \omega), \quad (C.2)$$

onde $\chi_{3D}^{ZZ}(\vec{q}, \omega)$ é a susceptibilidade dinâmica longitudinal e as transformadas de Fourier são definidas por

$$f(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{\ell, m, n} e^{-i[q_{//}d_{//}\ell + q_{\perp}d_{\perp}m + q_{\perp}d_{\perp}n]} f_{\ell, m, n}(t), \quad (C.3)$$

onde

$$\vec{q} = (q_{//}, q_{\perp}, q_{\perp}) \quad \text{e} \quad \vec{d} = (d_{//}, d_{\perp}, d_{\perp}).$$

Se entretanto os spins das cadeias adjacentes à cadeia (m,n) forem substituídos pelos seus valores médios, o hamiltoniano para essa cadeia se torna

$$H_{3D}^{m,n} = - \sum_{\ell} [2J_{//} S_{\ell+1;m,n}^Z + h_{\ell,m,n}^{ef}(t)] S_{\ell,m,n}^Z - \Omega \sum_{\ell} S_{\ell,m,n}^X, \quad (C.4)$$

onde o campo efetivo \bar{e} é dado por

$$h_{\ell,m,n}^{ef}(t) = h_{\ell,m,n}(t) + 2J_{\perp} (S_{\ell,m+1,n}^Z + S_{\ell,m-1,n}^Z) + 2J_{\perp} (S_{\ell,m,n+1}^Z + S_{\ell,m,n-1}^Z). \quad (C.5)$$

A teoria de resposta linear aplicada agora ao hamiltoniano (C.4) resulta em

$$\langle S^Z(\vec{q}, \omega) \rangle = \chi_{1D}^{ZZ}(q_{//}, \omega) h^{ef}(\vec{q}, \omega), \quad (C.6)$$

onde

$$h^{ef}(\vec{q}, \omega) = h(\vec{q}, \omega) + 8J_{\perp}(q_{\perp}) \langle S^Z(\vec{q}, \omega) \rangle, \quad (C.7)$$

$$J_{\perp}(q_{\perp}) = J_{\perp} \cos q_{\perp} d_{\perp}. \quad (C.8)$$

Através de (C.6) e (C.7) obtém-se

$$\langle S^Z(\vec{q}, \omega) \rangle = \frac{\chi_{1D}^{ZZ}(q_{//}, \omega)}{1 - 8J_{\perp}(q_{\perp}) \chi_{1D}^{ZZ}(q_{//}, \omega)} h(\vec{q}, \omega). \quad (C.9)$$

Portanto, nessa aproximação, a susceptibilidade longitudinal dinâmica tridimensional está relacionada com $\chi_{1D}^{ZZ}(q_{//}, \omega)$ e $J_{\perp}(q_{\perp})$:

$$\chi_{3D}^{ZZ}(\vec{q}, \omega) = \frac{\chi_{1D}^{ZZ}(q_{//}, \omega)}{1 - 8J_{\perp}(q_{\perp}) \chi_{1D}^{ZZ}(q_{//}, \omega)}. \quad (C.10)$$

Esse formalismo pode ser aplicado a qualquer sistema onde a solução do problema unidimensional pode ser obtido, senão exatamente, o mais próximo possível do exato.

REFERÊNCIAS

- Barouch E. e Mc Coy B.M. (1971) Phys. Rev. A3 786.
- Blinc R. (1960) J. Phys. Chem. Solids 13 204.
- Blinc R. e Svetina S. (1966) Phys. Rev. 147 423.
- Blinc R. e Zeks B. (1974) "Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics", American Elsevier, N.Y.
- Blinc R., Zeks B e Tahir-Kheli R.A. (1978) Phys. Rev. B18 338.
- Blinc R., Zeks B., Levstik A., Filipic C., Slak J., Burgar M., Zupancic I., Shuvalov L.A. e Baranov A.I. (1979) Phys. Rev. Lett. 43 231.
- Bogoliúbov N.N. (1959) Sov. Phys. Usp. 67 236.
- Brush S.G. (1967) Rev. Mod. Phys. 39 883.
- Capel H.W., Van Dongen E.J. e Siskens Th. J. (1974) Physica 76A 445.
- Cheung T.H. (1974) Z. Phys. 267 251.
- Chock D.P., Resibois P., Dewel G. e Dagonnier R. (1971) Physica 53 364.
- De Carvalho A.V. e Salinas S.R. (1978) J. Phys. Soc. Japan 44 238.
- De Gennes P.G. (1963) Solid State Comm. 1 132.
- De Raedt H. e De Raedt B. (1977) Phys. Rev. B15 5379.
- De Raedt H. (1979) Phys. Rev. B19 2585.
- Domb C. (1956) J. Chem. Phys. 25 783.
- Domb C. (1974) em " Phase Transitions and Critical Phenomena", Vol. 3 editado por C. Domb e M.S. Green, Academic Press, New York.

- Domb C. e Green M.S. (1976) editores, "Phase Transitions and Critical Phenomena", Vol. 6, Academic Press, New York.
- Elliott R.J. e Wood C. (1971) J. Phys. C4 2359.
- Falk H. (1970) Am. J. Phys. 38 858.
- Ferreira L.G., Salinas S.R. e Oliveira M.J. (1977) Phys. Status Solidi b83 229.
- Frazer B.C., Semmingsen D., Ellenson W.D. e Shirane G. (1979) Phys. Rev. B20 2745.
- Gesi K. e Ozawa K. (1978) Japan. J. Appl. Phys. 17 435.
- Glauber R.J. (1963) J. Math. Phys. 4 294.
- Gonçalves L.L. (1977) - Tese de Doutorado, Universidade de Oxford.
- Gonçalves L.L. (1980) J. Phys. A13 223.
- Hertz J. (1976) Phys. Rev. B14 1165.
- Ising E. (1925) Z. Physik 31 253.
- James F. (1975) Comput. Phys. Commun. 10 343.
- Jordan P. e Wigner E. (1928) Z. Phys. 47 631.
- Kubo R. (1957) J. Phys. Soc. Japan 12 570.
- Lenz W. (1920) Physik. Z. 21 613.
- Levstik A., Blinc R., Kadaba P., Cizikov S., Levstik I. e Filipic C. (1975) Solid State Commun. 16 1339.
- Lieb E.H., Schultz T. e Mattis D.C. (1961) Ann. Phys. 16 407.
- Lovesey S.W. e Meserve R.A. (1972) Phys. Rev. Lett. 28 614.
- Mazur P. e Siskens Th. J. (1973) Physica 69A 259.

- Mazur P. e Siskens Th. J. (1974) *Physica* 71A 560.
- Mc Coy B.M., Barouch E. e Abraham D.B. (1971) *Phys. Rev.* A4, 2331.
- Mc Coy B.M. e Wu T.T. (1973) "The Two-dimensional Ising Model", Cambridge: Harvard U.P.
- Moore M.A. e Williams H.C.W.L. (1972) *J. Phys.* C5 3185.
- Mori H. (1965) *Progr. Theor. Phys.* 34 399.
- Mori K. (1981) *Ferroelectrics* 34 203.
- Negrán T.J., Glass A.M., Brickenkamp C.S., Rosenstein R.D., Osterheld R.K. e Susott T. (1974) *Ferroelectrics* 6 179.
- Niemeijer Th. (1967) *Physica* 36 377.
- Onsager L. (1944) *Phys. Rev.* 65 117.
- Pak K.N. (1976) *Phys. Status Solidi* b74 673.
- Pauling L. (1935) *J. Am. Chem. Soc.* 57 2680. Ver também L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3^a ed. Cornell Univ. Press, 1960.
- Pfeuty P. (1970) *Ann. Phys.* 57 79.
- Plascak J.A. (1977) Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo.
- Plascak J.A. e Salinas S.R. (1981) *Chem. Phys. Lett.* 83 545.
- Salinas S.R. (1974) *J. Phys.* C7 241.
- Salinas S.R. e Nagle J.F. (1974) *Phys. Rev.* B9 4920.
- Scalapino D.J., Imry Y. e Pincus P. (1975) *Phys. Rev.* B11 2042.
- Slater J.C. (1941) *J. Chem. Phys.* 9 16.
- Stanley H. (1971) "Phase Transitions and Critical Phenomena", Clarendon Press, Oxford.

- Stinchcombe R.B. (1973A) J. Phys. C6 2459.
- Stinchcombe R.B. (1973B) J. Phys. C6 2484.
- Suzuki M. e Kubo R. (1968) J. Phys. Soc. Japan 24 51.
- Tomita H. e Mashiyama H. (1972) Progr. Theor. Phys. 48 1133.
- Tommet T.N. e Huber D.L. (1975) Phys. Rev. B11 1971.
- Uesu Y. e Kobayashi J. (1976) Phys. Status Solidi a34 475.
- Vaks V.G. e Zinenko V.I. (1973) Sov. Phys. Jept 37 330.
- Valatin J.G. (1961) Phys. Rev. 122 1012.
- Wick G.C. (1950) Phys. Rev. 80 268.
- Yanase A., Takeshige Y. e Suzuki M. (1976) J. Phys. Soc. Japan 41 1108.
- Yasuda N., Okamoto M., Shimizu H. e Fujimoto S. (1978A) Phys. Rev. Lett. 41 1311.
- Yasuda N., Okamoto M., Shimizu H., Fujimoto S., Yoshino K. e Inuishi Y. (1978B) Japan. J. Appl. Phys. 17 437.
- Yasuda N., Fujimoto S., Okamoto M. e Shimizu H. (1979) Phys. Rev. B20 2755.
- Young A.P. (1975) J. Phys. C8 L309.
- Youngblood R., Frazer B.C., Eckert J. e Shirane G. (1980) Phys. Rev. B22 228.