

Modelos de Vértices e Transições de Fases em Uma Dimensão

J. A. PLASCAK

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais

e

SILVIO R. SALINAS

Instituto de Física, Universidade de São Paulo

Recebido em 2 de Agosto de 1979

We use the transfer matrix technique to obtain exact expressions for the free-energy of some one-dimensional analogs of the so-called vertex or ice model. These models, which may exhibit a phase transition even in one dimension, were originally used by Slater, and also by Takagi, to explain the phase transition in the hydrogen-bonded ferroelectric crystal $\text{KH}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$. In particular, we discuss the mathematical mechanism of the thermodynamic anomalies in the 6, 8, 12 and 16 - vertex models.

Utilizamos a técnica da matriz de transferência para obter a energia livre exata de alguns análogos unidimensionais dos chamados modelos estatísticos de vértices ou modelos do gelo. Estes modelos, que podem exibir transições de fases mesmo em uma dimensão, foram originariamente utilizados por Slater e depois por Takagi para explicar a transição de fases no cristal ferroelétrico com pontes de hidrogênio $\text{KH}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$. Discutimos em particular o mecanismo matemático das anomalias termodinâmicas nos modelos de 6, 8, 12 e 16 vértices.

1. INTRODUÇÃO

Neste artigo vamos definir e resolver exatamente alguns análogos unidimensionais de modelos estatísticos que foram originariamente propostos para explicar a entropia residual do gelo¹ e a transição de fases no cristal ferroelétrico KH_2PO_4 ². Estes dois materiais se caracterizam pela presença de pontes de hidrogênio dispostas numa rede tridimensional, de coordenação tetraédrica. A consideração das posições acessíveis aos íons de hidrogênio nas pontes conduz ao estabelecimento dos modelos estatísticos que vamos estudar e que são genericamente conhecidos como modelos de vértices ou modelos do gelo. Numa estrutura unidimensional, as funções de partição associadas aos modelos de vértices podem ser facilmente calculadas pela técnica da matriz de transferência, que foi utilizada por Onsager para a solução original do problema de Ising em duas dimensões³. No entanto, ao contrário do hamiltoniano de Ising, os nossos modelos podem exibir uma transição de fases mesmo em uma dimensão. Este fato, que está relacionado à presença de interações do tipo volume excluído, é que torna os modelos de vértices particularmente interessantes sob o ponto de vista didático.

Tanto na estrutura do gelo quanto na do KH_2PO_4 (que vamos chamar de KDP) cada vértice, que é formado por um oxigênio no caso do gelo ou por um grupo PO_4 no caso do KDP, está ligado a quatro outros vértices através das chamadas pontes de hidrogênio. Para estabelecer as posições dos íons de hidrogênio na estrutura do gelo, Pauling¹ propôs as seguintes regras: (1) cada ponte de hidrogênio deve conter um e apenas um íon de hidrogênio (a ponte funciona como um duplo poço de potencial, com dois mínimos próximos dos vértices nas suas extremidades); (2) no entorno de cada vértice deve haver dois e apenas dois íons de hidrogênio (isto é, fica preservada a neutralidade elétrica dos grupos H_2O). Com base nestas "regras do gelo", Pauling verificou que há um número W muito grande de configurações em que os íons de hidrogênio podem ser encontrados e obteve um valor aproximado para este número,

$$W \approx 2^{2N} \left(\frac{6}{16}\right)^N \quad (1.1)$$

onde N é o número de vértices (isto é, de átomos de oxigênio). Supondo que todas estas configurações fossem equivalentes a baixas temperaturas, Pauling calculou um valor para a entropia residual do gelo por mol,

$$S = \frac{R}{N} \ln W \approx R \ln (1,5), \quad (1.2)$$

que estava muito próximo dos valores experimentais da época

O cálculo aproximado do valor de W pode ser efetuado considerando-se as microconfigurações de hidrogênios no entorno de cada vértice (ver figura 1). Das 16 configurações de vértices que são possíveis, apenas 6 obedecem a regra (2), da neutralidade elétrica, e devem ser levadas em conta. Portanto, na expressão (1.1) o fator 2^{2N} , que dá o número total de configurações submetidas apenas à regra (1), deve ser multiplicado pelo fator $(6/16)^N$ para se submeter aos requisitos da neutralidade elétrica.

A transição de fases no KDP foi explicada por Slater² pela atribuição de valores distintos para as energias das seis configura-

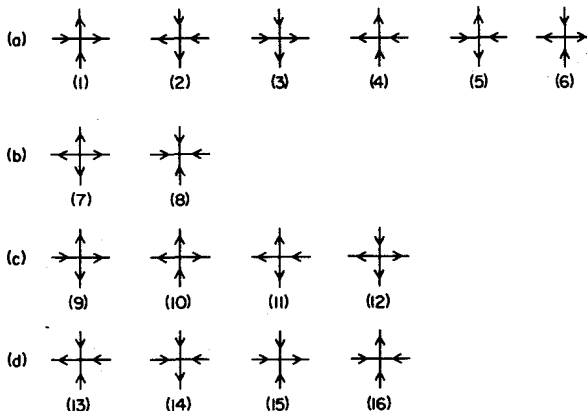


Fig.1 - Configurações de íons de hidrogênio no entorno de um vértice. Uma seta apontando para dentro indica um íon de hidrogênio perto do vértice, enquanto uma seta para fora indica um íon afastado. As configurações (1) a (6) obedecem estritamente as regras do gelo (elas é que definem o modelo de seis vértices). As configurações (7) e (8), que são duplamente ionizadas, definem, com as seis configurações anteriores, o chamado modelo de oito vértices. As configurações dos tipos (9) a (12) correspondem a um vértice ionizado negativamente, enquanto as configurações (13) a (16) correspondem a uma ionização positiva.

rações de hidrogênios que são permitidas pelas "regras do gelo" no entorno de cada vértice. Assim, há duas configurações de vértices que têm energia nula (estados fundamentais) e quatro configurações que têm energia $\epsilon > 0$ (estados excitados). Na figura 1 (a), as configurações dos tipos (1) e (2) têm energia nula e as configurações dos tipos (3), (4), (5) e (6) têm energia $\epsilon > 0$. Slater efetuou um cálculo aproximado da função de partição deste modelo e mostrou que a transição de fases é de primeira ordem (em concordância, aliás, com resultados experimentais recentes para o KH_2PO_4 e o seu isomorfo deuterado KD_2PO_4), com uma temperatura crítica dada por

$$T_C = \frac{\epsilon}{k \ln 2} \quad (1.3)$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Não há cálculos exatos da entropia de transição do gelo ou da função de partição do KDP em três dimensões. Através de técnicas de expansões exatas em séries, pode-se mostrar que o resultado (1.2) é bastante razoável⁴ e que a transição no modelo do KDP é de primeira ordem, com a temperatura crítica dada por (1.3) para qualquer dimensão⁵. No entanto, é possível definir análogos bidimensionais dos modelos do gelo ou do KDP (numa rede quadrada, por exemplo), para os quais Lieb, utilizando a técnica da matriz de transferência e certos conceitos desenvolvidos em conexão com o estudo do estado fundamental do hamiltoniano de Heisenberg, foi capaz de obter exatamente o valor de W e uma forma para a função canônica de partição⁶. Vários outros modelos bidimensionais, que podem ser definidos pela atribuição de energias distintas às seis configurações de vértices compatíveis com as regras do gelo, foram resolvidos por diversos autores e são revistos num trabalho de Lieb e Wu⁷.

Causou muito interesse a solução por Baxter⁸, há alguns anos, de um modelo bidimensional do KDP incluindo as duas configurações duplamente ionizadas (dos tipos 7 e 8 na figura 1). Este modelo de 8 vértices tem um comportamento termodinâmico peculiar, com expoentes críticos dependendo das energias das configurações dos vértices, em contradição com as idéias atuais sobre a universalidade do comportamento crítico. Também existem na literatura algumas considerações sobre mo-

delos mais gerais, incluindo todos os 16 vértices, que só podem ser resolvidos exatamente em situações muito especiais⁷. Um modelo de 16 vértices foi proposto e resolvido de maneira aproximada por Takagi⁹ para estudar a influência dos íons na transição de fases do KDP.

Como já dissemos, o objetivo deste trabalho é a construção e a solução exata de análogos unidimensionais de modelos de 6, 8, 12 e 16 vértices. A técnica da matriz de transferência¹⁰ será utilizada a fim de mostrar que a transição de fases está associada à degenerescência do seu autovalor máximo. A existência da transição nestes modelos unidimensionais se relaciona com a presença de interações duras, do tipo volume excluído, que não estão presentes no hamiltoniano de Ising. É importante apontar que argumentos como o de Landau¹¹, que excluem transições em uma dimensão, não se aplicam na presença destas interações duras. Um outro análogo unidimensional dos modelos do KDP de Slater e Takagi já havia sido discutido por Nagle¹². Os nossos análogos unidimensionais, no entanto, são um pouco mais complexos e realmente constituem o núcleo básico a partir do qual os modelos bidimensionais devem ser construídos.

Na secção 2 definimos a geometria do análogo unidimensional dos modelos de vértices e discutimos a técnica da matriz de transferência. Na secção 3 resolvemos um modelo generalizado de 6 vértices e particularizamos as soluções para o modelo de Slater do KDP e para o modelo antiferroelétrico F de Rys⁷. Na secção 4 resolvemos o modelo de 8 vértices e discutimos um possível diagrama de fases. O modelo de Takagi (16 vértices) e um modelo iônico de 12 vértices para a transição de fases no cristal ferroelétrico $C_4O_4H_2$ são resolvidos na secção 5. Finalmente apresentamos algumas conclusões na secção 6.

2. CONSTRUÇÃO DOS MODELOS E DA MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA

Os nossos modelos são constituídos por uma cadeia dupla de N vértices na direção horizontal e $M=2$ vértices na direção vertical, de acordo com a geometria indicada na figura 2a. Vamos adotar condições periódicas de contorno tanto na direção horizontal quanto na dire-

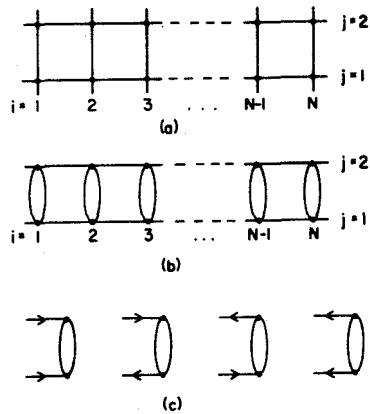


Fig.2 - Na parte (a) está definida a geometria dos nossos análogos unidimensionais. Na parte (b), as condições periódicas de contorno na direção vertical evidenciam que cada vértice está ligado aos seus vizinhos através de quatro pontes de hidrogênio. Na parte (c) indicamos graficamente os quatro valores possíveis de um estado Φ_i .

ção vertical. Podemos então dizer que cada vértice está efetivamente ligado a quatro outros vértices através de pontes de hidrogênio (na figura 2b já indicamos a geometria do modelo com condições periódicas de contorno na direção vertical). No fundo esta cadeia dupla é o germen do modelo bidimensional, que poderia ser obtido pela justaposição, ao longo da direção vertical, de um número crescente de cadeias.

A nossa tarefa consiste em calcular a função canônica de partição associada a estes modelos,

$$Z = \sum_C \exp\left(-\frac{1}{kT} E(C)\right), \quad (2.1)$$

onde C designa uma configuração de íons em toda a rede de ligações de hidrogênio e $E(C)$ é a energia correspondente a esta configuração. O cálculo de Z fica mais simples se considerarmos apenas as ligações de hidrogênio na direção horizontal e designarmos por Φ_i o estado do par de ligações horizontais de hidrogênio entre os vértices i e $i+1$ (ver figura 2). Para qualquer i , o estado Φ é totalmente especificado quando damos os sentidos, para a esquerda ou para direita, das setas que definem as posições dos íons de hidrogênio nas ligações (há, portanto, quatro valores distintos de Φ_i , que estão indicados na figura 2c). Por ou-

tro lado, um estado da rede como um todo fica parcialmente especificado quando damos a sequência $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\}$. Em termos destas sequências a função de partição (2.1) pode ser escrita como

$$Z = \sum_{\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\}} T\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\} \quad (2.2)$$

onde é fácil verificar que a função $T\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\}$ se fatoriza na forma

$$T\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\} = T(\phi_1, \phi_2)T(\phi_2, \phi_3) \dots T(\phi_{N-1}, \phi_N) . \quad (2.3)$$

Como deverá ficar absolutamente claro na secção seguinte, onde aplicamos o método ao modelo de seis vértices, um termo do tipo $T(\phi_i, \phi_{i+1})$ é dado por

$$T(\phi_i, \phi_{i+1}) = \sum_{\sigma} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\sigma}}{kT}\right) , \quad (2.4)$$

onde σ designa uma configuração das ligações verticais, ao longo da coluna $i+1$ (há duas ligações verticais, como na figura 2b), compatível com os particulares valores dos estados ϕ_i e ϕ_{i+1} . A energia ϵ_{σ} é dada pela soma das energias das configurações de vértices formadas pelos estados 0_i e ϕ_{i+1} e pela configuração vertical σ . Na próxima secção vamos calcular explicitamente os valores de $T(\phi_i, \phi_{i+1})$ para os modelos de seis vértices.

Como o estado ϕ_i pode assumir quatro valores, designados por ϕ^a , onde $a = 1, 2, 3, 4$, podemos dizer que os valores de $T(\phi_i, \phi_{i+1})$ constituem os elementos de uma matriz T de ordem 4×4 . Esta é a chamada matriz de transferência, que aparece de maneira análoga na solução do modelo de Ising¹⁰. Em termos da matriz de transferência, a função de partição pode ser reescrita como um produto matricial

$$Z = \sum_{\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\}} \underline{T}(\phi_1, \phi_2) \underline{T}(\phi_2, \phi_3) \dots \underline{T}(\phi_{N-1}, \phi_N) \quad (2.5)$$

Levando em conta as condições periódicas de contorno na direção horizontal, este produto é dado pelo traço de $(\underline{T})^N$, ou seja

$$Z = \text{Tr} (\underline{T})^N = \sum_k (\lambda_k)^N \quad (2.6)$$

onde λ_k é o *k*ésimo autovalor da matriz \underline{T} .

A discussão da transição de fases que ocorre neste modelo centraliza-se, portanto, no estudo dos autovalores da matriz de transferência. Caso haja um autovalor máximo λ_m , qualquer que seja a temperatura, a função energia livre por vértice no limite termodinâmico será dado por

$$f(T) = \lim_{N \rightarrow \infty} - \frac{kT}{2N} \ln Z = - \frac{kT}{2} \ln \lambda_m . \quad (2.7)$$

No entanto, se o autovalor máximo corresponder a diferentes expressões algébricas em diferentes regiões de temperatura, a energia livre se ramifica, abrindo a possibilidade de uma transição de fases.

3. MODELOS DE 6 VÉRTICES

Neste seção vamos considerar um modelo de 6 vértices generalizado, com as seguintes energias: as configurações de vértices dos tipos (1) e (2) têm energia ϵ_1 , as configurações (3) e (4) têm energia ϵ_2 e as configurações (5) e (6) têm energia ϵ_3 (ver figura 1). Para $\epsilon_1 = 0$ e $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon > 0$ este modelo corresponde ao análogo unidimensional do modelo de Slater para o KDP. Na realidade, quando ϵ_1 ou ϵ_2 forem as menores energias o modelo é estritamente ferroelétrico (pois o estado fundamental corresponde a configurações de vértices que possuem um momento de dipolo elétrico). Para $\epsilon_3 = 0$ e $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon > 0$ este modelo corresponde ao análogo do chamado modelo F (que é estritamente antiferroelétrico).

Utilizando a definição (2.4) é fácil construir a seguinte matriz de transferência:

$$T = \begin{pmatrix} K_1^2 + K_2^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2K_1 K_2 & K_3^2 & 0 \\ 0 & K_3^2 & 2K_1 K_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K_1^2 + K_2^2 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

onde $K_i = \exp(-\epsilon_i/kT)$ para $i = 1, 2, 3$. Os elementos desta matriz de transferência estão representados graficamente na figura 3. Para obter as suas expressões algébricas basta encontrar as configurações possíveis de setas verticais e calcular a energia correspondente a cada vértice. Os autovalores de (3.1) são

$$\lambda_1 = \lambda_2 = K_1^2 + K_2^2 \quad (3.2a)$$

$$\lambda_3 = 2K_1 K_2 - K_3^2 \quad (3.2b)$$

$$\lambda_4 = 2K_1 K_2 + K_3^2 \quad (3.2c)$$

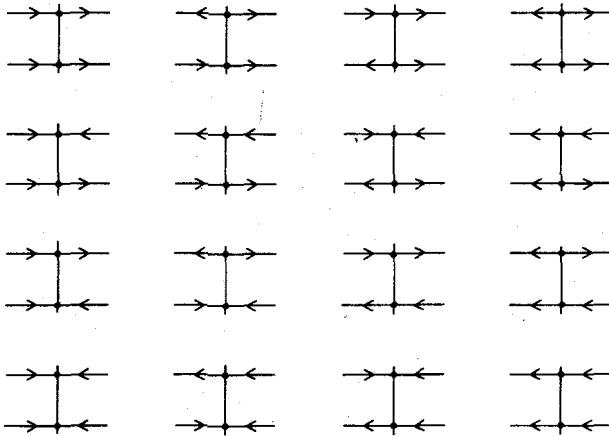


Fig.3 - Representação gráfica da matriz de transferência. Os elementos desta matriz podem ser obtidos, a partir de (2.4), identificando-se as configurações de setas verticais compatíveis com os valores dos estados 0 e $\$+$, e escrevendo a energia de cada vértice. Não se deve esquecer de levar em conta as condições periódicas de contorno na direção vertical.

Particularizando para o análogo do modelo de Slater do KDP temos :

$$\lambda_1 = \lambda_2 = 1 + \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right) \quad (3.3a)$$

$$\lambda_3 = 2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right) \quad (3.3b)$$

$$\lambda_4 = 2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right) \quad (3.3c)$$

É fácil verificar que λ_3 é o menor autovalor para qualquer valor da temperatura. No entanto, para baixas temperaturas $\lambda_1 = \lambda_2$ é o maior autovalor, mas para temperaturas suficientemente altas $\lambda_4 <$ que se transforma no maior autovalor. Temos então uma temperatura crítica dada por

$$\lambda_1 = \lambda_4 \quad (3.4)$$

ou seja,

$$kT_c = \frac{\varepsilon}{\ln 2}, \quad (3.5)$$

que por sinal corresponde à temperatura de transição do modelo de Slater para o KDP em qualquer dimensão⁵. Para $T < T_c$, a energia livre por vértice é dada por

$$f(T) = -\frac{kT}{2} \ln \left[1 + e^{\frac{2\varepsilon}{kT}} \right] \quad (3.6)$$

enquanto para $T > T_c$ temos

$$f(T) = -\frac{kT}{2} \ln \left[2 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} \right] \quad (3.7)$$

Calculando a entropia a partir das expressões da energia livre, é fácil verificar que em T_c há um calor latente dado por

$$\ell \equiv T_c \Delta s = \frac{2}{5} \varepsilon \quad (3.8)$$

Portanto, a transição de fases no modelo unidimensional do KDP pode ser classificada como de primeira ordem.

Particularizando agora para o análogo do modelo antiferroelétrico F obtemos:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = 2 \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right) \quad (3.9a)$$

$$\lambda_3 = 2 \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right) - 1 \quad (3.9b)$$

$$\lambda_4 = 2 \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right) + 1 \quad (3.9c)$$

Analisando estas expressões fica claro que λ_4 é o maior autovalor para todas as temperaturas finitas. Portanto, a energia livre será uma função perfeitamente analítica, dada por

$$f(T) = -\frac{kT}{2} \ln \left[2 e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + 1 \right] \quad (3.10)$$

e o modelo F em uma dimensão não exibe transição de fases. Alias, mesmo em duas dimensões o modelo F exibe uma transição muito peculiar - de ordem infinita - em que a energia livre não é analítica, mas todas as suas derivadas existem e são bem definidas⁷.

4. O MODELO DE 8 VÉRTICES

Vamos agora estudar um modelo de 8 vértices, definido pelas mesmas energias do modelo de 6 vértices generalizado da seção anterior com a adição de uma energia ε_4 associada às configurações devértices dos tipos (7) e (8) (ver figura 1). Portanto, para $\varepsilon_4 \rightarrow \infty$ os resultados que vamos obter são idênticos aos do modelo generalizado de 6 vértices.

A matriz de transferência é dada por

$$\underline{T} = \begin{pmatrix} K_1^2 + K_2^2 & 0 & 0 & 2K_3K_4 \\ 0 & 2K_1K_2 & K_3^2 + K_4^2 & 0 \\ 0 & K_3^2 + K_4^2 & 2K_1K_2 & 0 \\ 2K_3K_4 & 0 & 0 & K_1^2 + K_2^2 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

onde $K_i = \exp(-\varepsilon_i/kT)$ com $i = 1, \dots, 4$. Levando em conta a simetria em relação às duas diagonais, esta matriz pode ser facilmente diagonalizada, fornecendo os quatro autovalores

$$\lambda_{1,2} = 2K_1K_2 \pm (K_3^2 + K_4^2) \quad (4.2)$$

$$\lambda_{3,4} = K_1^2 + K_2^2 \pm 2K_3K_4 \quad (4.3)$$

Como $\lambda_1 > \lambda_2$ e $\lambda_3 > \lambda_4$, a existência de uma transição de fases deverá depender da competição entre os valores de λ_1 e λ_3 em função da temperatura. Assim, se houver transição a temperatura crítica será dada por $\lambda_1 = \lambda_3$, ou seja,

$$(K_1 - K_2)^2 = (K_3 - K_4)^2 \quad (4.4)$$

Vamos fazer uma escolha particular de energias que correspondem fisicamente ao modelo de Slater para o KH_2PO_4 com a adição das configurações duplamente ionizadas. Então temos

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 0 \\ \epsilon_2 &= \epsilon_3 = \epsilon > 0 \\ \epsilon_4 &= n\epsilon, \quad \text{com } n > 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Neste caso a equação (4.4) fica

$$1 - \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) = \pm \left[\exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{n\epsilon}{kT}\right) \right] \quad (4.6)$$

Como apenas o sinal positiva pode levar a uma solução não trivial, a temperatura de transição é finalmente dada por

$$1 - 2 \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{n\epsilon}{kT}\right) = 0 \quad (4.7)$$

É fácil verificar que só existem soluções não triviais de (4.7) quando $n > 2$ (e que para $n \rightarrow \infty$, obtemos a temperatura de transição do modelo de Slater para o KDP). A característica inusitada da solução deste modelo é que a existência da transição de fases depende crucialmente da relação entre as energias dos estados excitados. Para $n \leq 2$, λ_3 é o maior autovalor para todos os valores da temperatura e a energia livre do modelo é uma função analítica. Para $n > 2$, λ_3 é o maior autovalor para temperaturas baixas, enquanto λ_1 é o maior autovalor para temperaturas altas; neste caso a transição é de primeira ordem, como pode ser verificado pelo cálculo do calor latente.

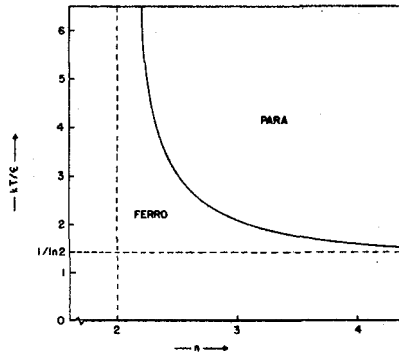


Fig.4 - Diagrama de fases T contra n para o modelo de oito vértices. As linhas tracejadas indicam os valores assintóticos da curva.

O diagrama de fases em função de T e n está representado na figura 4 - como não há um ponto crítico para T e n finitos, não é possível passar continuamente da fase ferro para a fase paraelétrica, como acontece nos diagramas usuais campo - temperaturas dos cristais ferroelétricos. A solução exata do modelo de 8 vértices em duas dimensões⁸ também apresenta um comportamento peculiar, com expoentes críticos que dependem da relação entre as energias dos estados excitados. No entanto, em duas dimensões continua havendo transição para todos os valores de n , embora o caso $n=2$ represente uma espécie de confluência entre regiões em que as soluções são dadas por formas funcionais diferentes.

5. O MODELO DE 12 E DE 16 VÉRTICES

Finalmente vamos considerar os análogos unidimensionais do modelo de Takagi para o KDP⁹ (que leva em conta todas as 16 configurações no entorno de cada vértice) e de um modelo de 12 vértices, recentemente proposto para explicar a transição de fases no ácido quadrático $H_2C_4O_4$ ¹³. Nestes dois casos os análogos unidimensionais não apresentam transição de fases, pois todos os elementos das matrizes de transferência são positivamente definidos. Podemos então aplicar o teorema de Perron-Frobenius¹⁴, que nos garante que sempre existe um autovalor máximo que não é degenerado.

No modelo de Takagi para o KDP, além das configurações neutras que já haviam sido consideradas por Slater, devemos também levar em conta todas as configurações ionizadas. Podemos então escolher as seguintes energias

$$\begin{aligned}
 \epsilon_1 &= 0 \\
 \epsilon_2 &= \epsilon_3 = \epsilon > 0 \\
 \epsilon_4 &= n\epsilon \\
 \epsilon_5 &= m\epsilon
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

onde ϵ_4 é a energia das configurações de vértices duplamente ionizadas (que já foram consideradas no modelo de 8 vértices) e ϵ_5 é a energia das configurações de vértices dos tipos (9) a (16), que contêm apenas uma carga adicional, de sinal positivo ou negativo. Takagi também supõe que $m > 1$ (pois os estados iônicos devem ser bem menos prováveis do que os estados que obedecem as regras do gelo) e que $n > m$ (pois os estados duplamente ionizados são ainda menos prováveis). Fisicamente seria plausível supor que $n \gg m$ e escrever um modelo que incluísse apenas 14 configurações de vértices.

A matriz de transferência para o modelo de Takagi é dada por

$$T = \begin{pmatrix} A & B & B & C \\ B & D & E & B \\ B & E & D & B \\ C & B & B & A \end{pmatrix}
 \tag{5.2}$$

onde

$$A = 1 + \exp\left(-\frac{2m\epsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2\epsilon}{kT}\right)
 \tag{5.3a}$$

$$B = \exp\left(-\frac{m\epsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{n\epsilon + m\epsilon}{kT}\right) + 2 \exp\left(-\frac{\epsilon + m\epsilon}{kT}\right)
 \tag{5.3b}$$

$$C = 2 \exp\left(-\frac{2m\epsilon}{kT}\right) + 2 \exp\left(-\frac{\epsilon + n\epsilon}{kT}\right)
 \tag{5.3c}$$

$$D = 2 \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) + 2 \exp\left(-\frac{2m\epsilon}{kT}\right) \quad (5.3d)$$

$$E = 2 \exp\left(-\frac{2m\epsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2n\epsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2\epsilon}{kT}\right) \quad (5.3e)$$

Levando em conta a simetria com relação às duas diagonais, é fácil obter os seguintes autovalores

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ A + C + D + E \pm \left[(A + C - D - E)^2 + 16B^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (5.4a)$$

$$\lambda_3 = D - E \quad (5.4b)$$

$$\lambda_4 = A - C \quad (5.4c)$$

O autovalor máximo para todas as temperaturas é λ_1 , dando origem a uma energia livre por vértice da forma

$$f(T) = -\frac{kT}{2} \ln \lambda_1 \quad (5.5)$$

A figura 5 mostra um gráfico do calor específico do modelo de Takagi em função da temperatura para vários valores de m (com $n = 4m$) - pode-se perceber que à medida que m cresce as curvas se aproximam do calor específico do modelo de Slater. Este é um exemplo muito rudimentar do fenômeno de cruzamento que ocorre entre classes distintas de comportamento crítico.

O ácido quadrático, que foi sintetizado nos últimos anos e cuja transição de fases ferroelétrica tem sido recentemente bastante estudada¹³, apresenta ligações de hidrogênio dispostas em camadas, sem qualquer contato protônico entre as camadas. Portanto, ao contrário do KDP, este cristal tem um caráter nitidamente bidimensional sob o ponto de vista estatístico. Devido a restrições químicas, um modelo básico para o ácido quadrático - que obedeça estritamente as regras do gelo - deve levar em conta apenas as quatro primeiras configurações da figura 1. No entanto, um modelo de 4 vértices não exhibe transição de fases, forçando-nos a incluir defeitos iônicos para explicar o comportamento termodinâmico do ácido quadrático. O modelo iônico mais simples e que

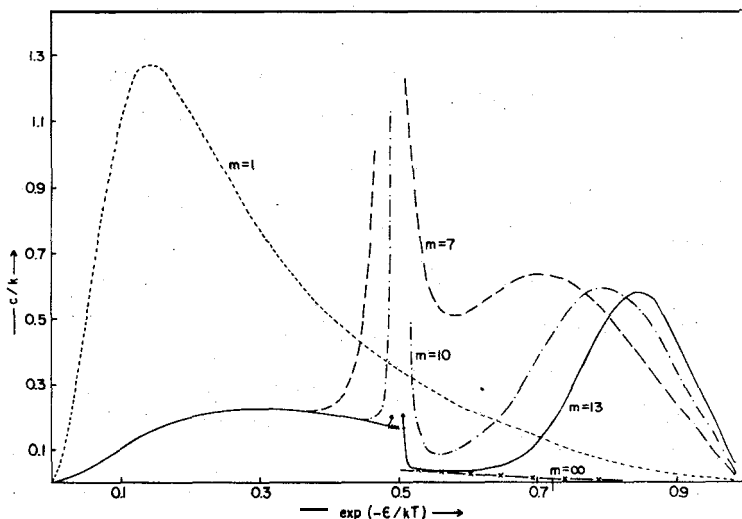


Fig.5 - Gráfico do calor específico do modelo de Takagi em função de $\exp(-\epsilon/kT)$ para vários valores de m (com $n = 4m$). Para $m = 1$, há apenas um máximo achatado. À medida que m cresce, o máximo achatado caminha para a direita (em direção a $T = \infty$), enquanto surge um pico cada vez mais pronunciado no entorno da temperatura crítica do modelo de Slater.

ainda é compatível com as restrições químicas pode ser descrito pela seguinte escolha de energias

$$\begin{aligned}
 \epsilon_1 &= 0 \\
 \epsilon_2 &= \epsilon > 0 \\
 \epsilon_3 &= \epsilon_4 = \infty \\
 \epsilon_5 &= m\epsilon, \quad m > 1
 \end{aligned}
 \tag{5.6}$$

Isto é, apenas as quatro primeiras configurações da figura 1 (divididas em dois grupos, de energias 0 e $\epsilon > 0$ respectivamente) e as oito configurações de vértices dos tipos (9) até (16) é que devem ser levadas em conta. Temos então um modelo de 12 vértices que pode muito bem exibir uma transição de fases em duas dimensões. O análogo unidimensional deste modelo é descrito pela matriz de transferência (5.2), com as seguintes expressões para os seus elementos

$$A = 1 + 2 \exp\left(-\frac{2m\epsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2\epsilon}{kT}\right)
 \tag{5.7a}$$

$$B = \exp\left(-\frac{m\epsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\epsilon + m\epsilon}{kT}\right) \quad (5.7b)$$

$$C = 2 \exp\left(-\frac{2m\epsilon}{kT}\right) \quad (5.7c)$$

$$D = 2 \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) + 2 \exp\left(-\frac{2m\epsilon}{kT}\right) \quad (5.7d)$$

$$E = 2 \exp\left(-\frac{2m\epsilon}{kT}\right) \quad (5.7e)$$

Novamente o teorema de Perron-Frobenius garante que há um autovalor máximo não degenerado e que, portanto, não existe transição de fases neste modelo unidimensional. O autovalor máximo é λ_1 , dado pela equação (5.4a), com os valores de A, B, \dots, E dados por (5.7). No entanto, nada podemos afirmar sobre o modelo bidimensional, para o qual a matriz de transferência no limite termodinâmico é infinita e o teorema de Perron-Frobenius deixa de ser aplicável.

6. CONCLUSÕES

Utilizamos a técnica da matriz de transferência para obter soluções exatas de vários análogos unidimensionais dos modelos de vértices. Devido à presença de interações duras, do tipo volume excluído, os modelos ferroelétricos de 6 vértices sempre exibem uma transição de fases de primeira ordem. Já os modelos antiferroelétricos de 6 vértices em uma dimensão possuem uma energia livre perfeitamente analítica para qualquer temperatura finita. Neste nosso trabalho a transição de fases é sempre detectada através da competição entre os maiores autovalores da matriz de transferência.

Os modelos de 8 vértices são um pouco mais ricos - podem exibir ou não exibir transições de fases dependendo da relação entre as energias dos estados excitados. De certa forma isto reflete o comportamento mais rico do modelo de oito vértices em duas dimensões.

Os análogos unidimensional do modelo de Takagi para o KDP (16 vértices) e de um modelo iônico recentemente proposto para explicar a transição de fases no ácido quadrático (12 vértices) não exibem transições de fases. Isto pode ser imediatamente constatado observando-se que todos os elementos da matriz de transferência são positivamente

te definidos. Desta forma, estes últimos modelos estão bem próximos do problema unidimensional de Ising.

NOTAS E REFERÊNCIAS

1. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 57, 2680 (1935). Ver também L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3a.ed., Cornell Univ. Press, 1960.
2. J.C. Slater, J. Chem. Phys. 9, 16 (1941). Ver também F. Jona e G. Shirane, "Ferroelectric Crystals", Pergamon Press, 1962.
3. L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944). Ver também B.M. McCoy e T.T. Wu, "The two - dimensional Ising model", Harvard University Press, Cambridge, 1973.
4. J.F. Nagle, J. Math. Phys. 7, 1484 (1966). Ver também J.F. Nagle, em "Phase Transitions and Critical Phenomena", ed. por C. Domb e M. S. Green, vol. 3, p. 653, Academic Press, 1974.
5. J.F. Nagle, Comm. Math. Phys. 13, 62 (1969).
6. E.H. Lieb, Phys. Rev. Lett. 18, 692 (1967); idem 19, 108 (1967).
7. E.H. Lieb e F.Y. Wu em "Phase Transitions and Critical Phenomena", ed. por C. Domb e M.S. Green, vol. 1, pág. 332, Academic Press, 1972.
8. R.J. Baxter, Phys. Rev. Lett 26, 832 (1971); Ann. Phys. (N.Y.) 70, 193 (1972).
9. Y. Takagi, J. Phys. Soc. Japan 3, 271 e 273 (1948).
10. A técnica da matriz de transferência para resolver o modelo do gelo em duas dimensões foi utilizada por E.H. Lieb, Phys. Rev. 162, 162 (1967). No caso do modelo de Ising esta técnica está bem explicada em B.M. McCoy e T.T. Wu, "The two-dimensional Ising model", Harvard Univ. Press, 1973.
11. Ver L.D. Landau e E.M. Lifchitz, "Physique Statistique", p.576, Editions Mir. Moscou, 1967.
12. J.F. Nagle, Am. J. Phys. 36, 1114 (1968).
13. A transição de fases no ácido quadrático foi descoberta por D. Semmingsen e J. Feder, Sol. State Comm. 15, 1369 (1974). Um modelo de 16 vértices foi proposto e resolvido aproximadamente por V.I. Zinenko, Phys. Stat. Sol. (b) 78, 721 (1976). Modelos mais realistas de 4 e de 12 vértices têm sido estudados por J.F. Stilck, F.C. Sá Barreto e S.R. Salinas.
14. Ver F. Ninio, J. Phys. A9, 1281 (1976).