

Material Suplementar de "Modelos do gelo e transições de fase"

A Modelo de Ising

A.1 Sistema de spins de Ising

Os spins podem ser encontrados em dois estados, tradicionalmente denotados por $+1$ ("para cima") e -1 ("para baixo"), e interagem com cada outro spin e com o campo magnético externo. Esses spins serão identificados com os nós (vértices) de um grafo, que será o modelo da estrutura cristalina.

Considere um conjunto finito de pontos V com a estrutura de grafo não orientado sem loops e com no máximo uma aresta entre cada par de pontos. Quando $\{i, j\}$ é uma aresta do grafo, diremos que $j \in V$ é um *vizinho* de $i \in V$. Em cada sítio $i \in V$ encontra-se uma variável ζ_i tomando dois possíveis valores, ± 1 . Um estado microscópico do sistema, geralmente chamado de *configuração*, é dado pelo estado específico dos spins em cada vértice, isto é, por um elemento $\omega \in \Omega_V := \{-1, 1\}^V$. A variável aleatória $\zeta_i : \Omega_V \rightarrow \{-1, 1\}$ definida por $\zeta_i(\omega) := \omega_i$ dá o valor do spin no vértice i , e a configuração ω é também geralmente chamada de spin em i .

As interações entre os spins são definidas de tal forma que:

- Os spins interagem somente com os spins localizados em sua vizinhança (no sentido de grafos). Assumindo que os spins em dois sítios distintos $i, j \in V$ interagem se, e só se, o par $\{i, j\}$ é uma aresta do grafo, q denotamos por $i \sim j$.
- A interação deve favorecer a concordância entre os valores dos spins. Na forma mais simples do modelo, a qual é tratada aqui, isto é feito da seguinte forma: um par de spins nos vértices i e j de uma aresta *decrece* a energia global das configurações se elas concordam ($\zeta_i = \zeta_j$), e *cresce* se elas diferem. Mais precisamente, os spins nos vértices das arestas $\{i, j\}$ contribuem para a energia total por uma quantidade $-\beta\zeta_i\zeta_j$, onde $\beta \geq 0$ mede a força da interação, e também interpreta o inverso

da temperatura. Assim, em baixas temperaturas, configurações nas quais a maioria dos pares de vizinhos estão alinhados tem menor energia.

- Cada spin pode interagir com um campo magnético externo. No caso de um campo magnético externo constante $h \in \mathbb{R}$ agindo sobre o sistema, sua interação com o spin no sítio i contribui para a energia total pela quantidade $-h\zeta_i$. Isto é, quando o campo magnético é positivo, as configurações com maioria dos seus spins iguais a $+1$ tem menor energia.

A energia de uma configuração ω é obtida através da soma das interações sobre todos os pares, e pela adição da interação de cada spin com o campo magnético:

$$H := -\beta \sum_{i \sim j} \zeta_i \zeta_j - h \sum_i \zeta_i. \quad (1)$$

A função H é também conhecida como o *Hamiltoniano*. De acordo com a Mecânica Estatística, a probabilidade de observação do sistema na configuração ω é dada por

$$\mu(\omega) := \frac{1}{Z} \exp(-H(\omega)), \quad (2)$$

onde $e^{-H(\omega)}$ é conhecido como *peso de Boltzmann*. A constante de normalização

$$Z := \sum_{\omega \in \Omega_V} \exp(-H(\omega)) \quad (3)$$

desempenha um importante papel na teoria, e é conhecida como *função de partição*.

Dois pontos $i, j \in \mathbb{Z}$ são *vizinhos próximos* se $|j - i| = 1$, que denotamos por $i \sim j$. Denotamos por V_N uma *caixa de tamanho linear* N unidimensional,

$$V_N := \{x \in \mathbb{Z} : 0 \leq x < N\}, \quad (4)$$

representada na Figura 1. Para mais detalhes, veja [1].

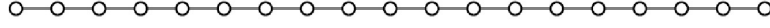


Figura 1: [1] Caixa unidimensional.

O objetivo é estudar o modelo de Ising em uma caixa grande V_N . Assim, iremos considerar o modelo através de uma sequência de caixas crescentes $V_1, V_2, \dots, V_N, \dots$, e descrever o seu comportamento no *limite termodinâmico*, isto é, quando $N \rightarrow \infty$. A *energia livre* é dada pelo limite (quando este existir)

$$\psi(\beta, h) := \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{|V_N|} \log Z_{V_N, \beta, h}. \quad (5)$$

Uma *transição de fase* pode ser interpretada como uma singularidade da energia livre em alguma das suas variáveis. Em geral, o comportamento assintótico (quando $N \rightarrow \infty$) do sistema descrito pela distribuição de Gibbs em uma caixa suficientemente grande pode ser relacionado com as propriedades analíticas da energia livre em h . Assumindo que o limite e as derivadas podem ser intercambiados (o que acontece sob certas circunstâncias),

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_\beta(h)}{\partial h} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{|V_N|} \frac{\partial}{\partial h} \log Z_{V_N, \beta, h} \quad (6) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left\langle \frac{M_N}{|V_N|} \right\rangle_{V_N, \beta, h} = m_\beta(h), \end{aligned}$$

e portanto, a magnetização média está relacionada com a derivada da energia livre.

A energia livre $\psi_\beta(h)$ do Modelo de Ising unidimensional é analítica em h em todas as tempera-

turas. De fato, temos

$$\begin{aligned} m_\beta(h) &= \frac{\partial \psi_\beta(h)}{\partial h} \quad (7) \\ &= \frac{e^{2\beta} \cosh(h) \sinh(h)}{\sqrt{e^{2\beta} \cosh^2(h) - 2 \sinh(2\beta)}} + e^\beta \sinh(h) \\ &= \frac{e^{2\beta} \cosh^2(h) - 2 \sinh(2\beta) + e^\beta \cosh(h)}{\sqrt{e^{2\beta} \cosh^2(h) - 2 \sinh(2\beta)}}. \end{aligned}$$

Em particular, $\frac{\partial \psi_\beta}{\partial h}(0) = 0$. Somente no limite $\beta \rightarrow \infty$ a função $\psi_\beta(h)$ se torna não diferenciável em $h = 0$, pois

$$\begin{aligned} \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\partial \psi_\beta(h)}{\partial h} &= \frac{\cosh(h) \sinh(h)}{\sqrt{\cosh^2(h) - 1}} + \sinh(h) \\ &= \frac{\cosh(h) \sinh(h)}{\sinh(h)} + \sinh(h) \\ &= \begin{cases} 1 & \text{se } h > 0 \\ -1 & \text{se } h < 0 \end{cases}, \quad (8) \end{aligned}$$

e o limite $\lim_{h \rightarrow \infty} \lim_{\beta \rightarrow \infty} m_\beta(h)$ não existe. De fato, para qualquer $\beta > 0$, temos $m_\beta(h) = 1$ quando $h \rightarrow +\infty$ e $m_\beta(h) = -1$ quando $h \rightarrow -\infty$. Portanto,

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} m_\beta(h) = \begin{cases} 1 & \text{se } h > 0, \\ -1 & \text{se } h < 0, \end{cases} \quad (9)$$

e a derivada da energia livre não é contínua em 0 e ψ_β não é analítica no limite $\beta \rightarrow \infty$.

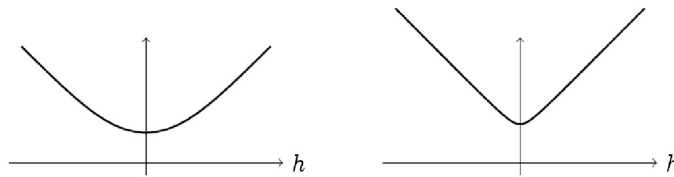


Figura 2: [1] A energia livre $\psi_\beta(h)$ para $\beta = 0.8$ a esquerda e $\beta = 2$ a direita.

Pela expressão explícita em [19] a aplicação $h \rightarrow \psi_\beta(h)$ é analítica e assim, diferenciável com respeito a h . Como mencionado anteriormente, a derivada da energia livre representa a densidade

de magnetização média $m_\beta(h) = \frac{\partial \psi_\beta(h)}{\partial h}$, que no caso do Modelo de Ising unidimensional, é representado na Figura [3]

Seja T_N o grafo obtido por ligar $N - 1$ com 0 em $V_N = \{0, 1, \dots, N - 1\}$ como um toro (Figura [4]). Formalmente, T_N é obtido de V_N adicionando uma

aresta entre $N - 1$ e 0. Ao transformarmos V_n em T_n , estamos caracterizando as *condições de contorno periódicas*.

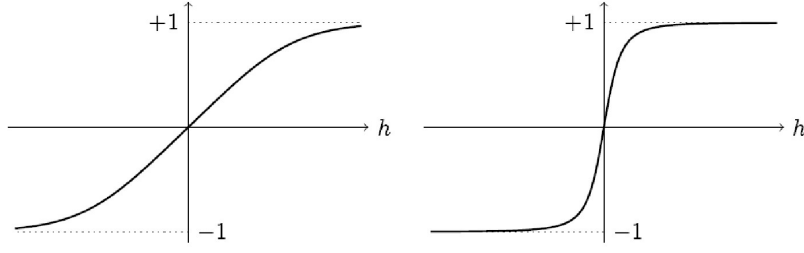


Figura 3: [1] $m_\beta(h)$ para $\beta = 0.8$ e $\beta = 2$.

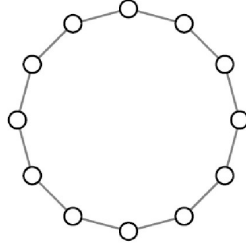


Figura 4: [1] Envolvendo V_N em um toro T_N .

Iremos calcular $\psi_\beta(h)$ usando o toro T_N ao invés de V_N . A saber, como o grafo T_N pode ser obtido e V_N adicionando uma aresta (conectando $N-1$ a 0), temos

$$-\beta \leq H_{V_N, \beta, h}(\omega) - H_{T_N, \beta, h}(\omega) \leq \beta. \quad (10)$$

Por consequência, $e^{-\beta} Z_{T_N, \beta, h} \leq Z_{V_N, \beta, h} \leq e^\beta Z_{T_N, \beta, h}$. Assim, se existe, o limite é

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{|V_N|} \log Z_{T_N, \beta, h} = \psi_\beta(h). \quad (11)$$

A vantagem de se trabalhar com T_N ao invés de V_N é que $Z_{T_N, \beta, h}$ pode ser escrito como o traço de uma matriz 2×2 . De fato, assumindo a condição de contorno periódica $\omega_N = \omega_0$,

$$\begin{aligned} Z_{T_N, \beta, h} &= \sum_{\omega \in \Omega_{V_N}} e^{-H_{V_N, \beta, h}(\omega)} \\ &= \sum_{\omega_j = \pm 1} \prod_{i=0}^{N-1} e^{\beta \omega_i \omega_{i+1} + h \omega_i} \\ &= \sum_{\omega_j = \pm 1} \prod_{i=0}^{N-1} A_{\omega_i, \omega_{i+1}}, \end{aligned} \quad (12)$$

onde os números $A_{+,+} = e^{\beta+h}$, $A_{+,-} = e^{-\beta+h}$, $A_{-,+} = e^{-\beta-h}$ e $A_{-,-} = e^{\beta-h}$ podem ser colocados na forma de uma matriz, chamada *matriz de transferência*:

$$A = \begin{pmatrix} e^{\beta+h} & e^{-\beta+h} \\ e^{-\beta-h} & e^{\beta-h} \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Uma observação útil é que $Z_{T_N, \beta, h}$ pode ser interpretado com o traço da N -ésima potência de A :

$$Z_{T_N, \beta, h} = \sum_{\omega_0 = \pm 1} (A^N)_{\omega_0, \omega_0} := \text{tr}(A^N). \quad (14)$$

A tem dois autovalores $\lambda_+ > \lambda_-$ dados por

$$\lambda_\pm = e^\beta \cosh(h) \pm \sqrt{e^{2\beta} \cosh^2(h) - 2\sinh(2\beta)}. \quad (15)$$

Como A pode ser diagonalizado, $A = BDB^{-1}$ onde D é uma matriz diagonal cujos elementos da diagonal são λ_+ e λ_- , e como o traço satisfaz $\text{tr}(GH) = \text{tr}(HG)$, temos

$$Z_{T_N, \beta, h} = \text{tr}(A^N) = \text{tr}(BD^N B^{-1}) = \text{tr}(D^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N, \quad (16)$$

o que pode ser escrito como

$$Z_{T_N, \beta, h} = \lambda_+^N \left(1 + \frac{\lambda_-^N}{\lambda_+^N} \right) \quad (17)$$

e como $\lambda_+ > \lambda_-$, tomando o limite termodinâmico, temos

$$\begin{aligned} \psi_\beta(h) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{|V_N|} \log Z_{T_N, \beta, h} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{|V_N|} \log \left(\lambda_+^N \left(1 + \frac{\lambda_-^N}{\lambda_+^N} \right) \right) \\ &= \log \lambda_+, \end{aligned} \quad (18)$$

ou seja, $\psi_\beta(h) = \log \lambda_+$, e para todo $\beta \geq 0$, e todo $h \in \mathbb{R}$, a energia livre $\psi_\beta(h)$ existe e é igual a

$$\psi_\beta(h) = \log \left\{ e^\beta \cosh(h) + \sqrt{e^{2\beta} \cosh^2(h) - 2\sinh(2\beta)} \right\}, \quad (19)$$

que é uma função analítica. Em outros termos, o fato da energia livre não apresentar nenhuma singularidade no limite termodinâmico (o que é assegurado pelos Teoremas 3.1 e 3.2 e a estabilidade de um único autovalor simples e maximal) garante que o modelo de Ising unidimensional não apresenta coexistência de fases, não havendo, portanto, nenhuma transição. Para mais detalhes, consulte [1] e [2].

B Modelos do Gelo

B.1 Modelo de seis vértices

Vamos considerar um modelo de seis vértices generalizado, conforme [3], com as energias $\varepsilon_1 \geq 0$

para as configurações (1) e (2), $\varepsilon_2 \geq 0$ para as configurações (3) e (4) e $\varepsilon_3 \geq 0$ para as configurações (5) e (6). A construção das entradas da matriz de transferência se dará conforme as configurações aceitáveis em cada um dos valores possíveis de um estado ϕ_i da Figura 5c, os quais são representados esquematicamente na Figura 6. As condições de contorno periódicas verticais são apresentadas na Figura 5b, já as condições de contorno periódicas horizontais são caracterizadas através da identificação da ligação $N + 1$ com a ligação 1.

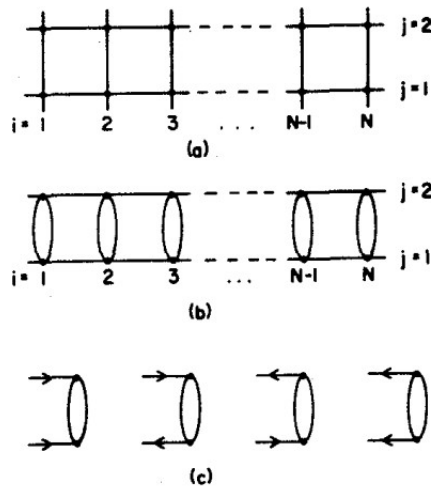


Figura 5: [3] a) Geometria dos análogos unidimensionais de [3]; b) as condições periódicas de contorno na direção vertical evidenciam que cada vértice está ligado aos seus vizinhos através de quatro pontes de hidrogênio; c) os quatro valores possíveis de um estado ϕ_i .

Para calcularmos $t_{(1,1)}$ na matriz, observamos os casos possíveis de configurações compatíveis, que nesse caso são apenas duas, a saber (1) – (1) e (3) – (3), representadas nas Figuras 7a e 7b respectivamente, e somamos suas energias. Para o caso (1) – (1), como a configuração (1) tem energia ε_1 e aparece um par delas nesse caso, temos uma energia

$$e^{-\beta\varepsilon_1}e^{-\beta\varepsilon_1} = \left(e^{-\beta\varepsilon_1}\right)^2 = e^{-2\beta\varepsilon_1}. \quad (20)$$

Para o caso (3) – (3), como a configuração (3) tem

energia ε_2 temos um par delas, a energia fica

$$e^{-\beta\varepsilon_2}e^{-\beta\varepsilon_2} = e^{-2\beta\varepsilon_2}. \quad (21)$$

Dessa forma, a entrada $t_{(1,1)}$, dada pela soma das energias dos dois casos, fica

$$t_{(1,1)} = e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-2\beta\varepsilon_2}. \quad (22)$$

As entradas $t_{(1,2)}$, $t_{(1,3)}$ e $t_{(1,4)}$ não apresentam configurações compatíveis, logo são todas nulas.

Para calcularmos $t_{(2,2)}$ na matriz, também observamos os casos possíveis de configurações compatíveis, que nesse caso são apenas duas, a saber (1) – (4) e (3) – (2), representadas nas Figuras 8a e

8b respectivamente, e somamos suas energias. Para o caso (1) – (4), como a configuração (1) tem energia ε_1 e a configuração (4) tem energia ε_2 , temos uma energia $e^{-\beta\varepsilon_1}e^{-\beta\varepsilon_2} = e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}$. Para o caso

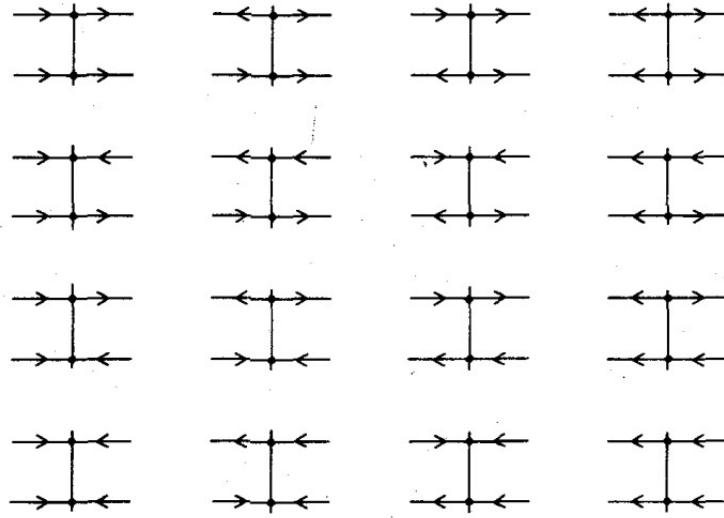


Figura 6: [3] Representação esquemática da matriz de transferência (4x4) para os quatro valores possíveis de um estado ϕ_i . Na primeira linha temos $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 1$ e $4 \rightarrow 1$ (2 e 3 trocam de lugar na Figura 5c).

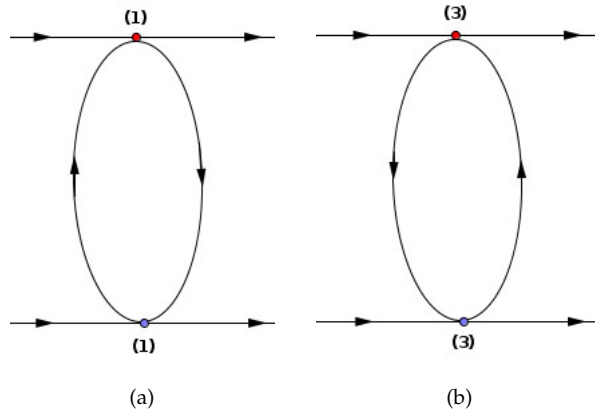


Figura 7: Entrada $t_{(1,1)}$ da matriz: a transição $1 \rightarrow 1$ aceita apenas dois pares de configurações, a) $(1) - (1)$ e b) $(3) - (3)$. O valor de $t_{(1,1)}$ será a soma das energias de cada caso.

$(3) - (2)$, como a configuração (3) tem energia ε_2 e a configuração (2) tem energia ε_1 , a energia fica $e^{-\beta\varepsilon_1}e^{-\beta\varepsilon_2} = e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}$. Dessa forma, a entrada $t_{(2,2)}$, dada pela soma das energias dos dois casos, fica

$$t_{(2,2)} = e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} = 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}. \quad (23)$$

Para calcularmos $t_{(2,3)}$ na matriz, também observamos os casos possíveis de configurações compatíveis, que nesse caso é apenas uma, a saber $(6) - (5)$, representada na Figura 9. Como a configuração (6) tem energia ε_3 e a configuração (5) tem também energia ε_3 , temos uma energia

$$e^{-\beta\varepsilon_3}e^{-\beta\varepsilon_3} = e^{-2\beta\varepsilon_3}, \text{ logo}$$

$$t_{(2,3)} = e^{-2\beta\varepsilon_3}. \quad (24)$$

As entradas $t_{(2,1)}$ e $t_{(2,4)}$ não apresentam configurações compatíveis, logo ambas são nulas.

Para calcularmos $t_{(3,2)}$ na matriz, também observamos os casos possíveis de configurações compatíveis, que nesse caso é apenas uma, a saber $(5) - (6)$, representada na Figura 10. Como a configuração (5) tem energia ε_3 e a configuração

(6) tem também energia ε_3 , temos uma energia $e^{-\beta\varepsilon_3}e^{-\beta\varepsilon_3} = e^{-2\beta\varepsilon_3}$, logo

$$t_{(3,2)} = e^{-2\beta\varepsilon_3}. \quad (25)$$

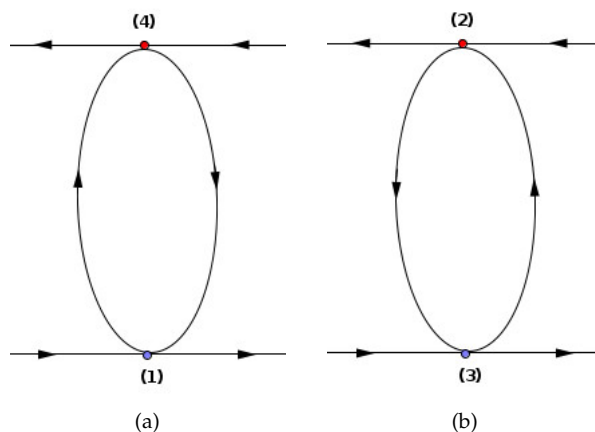


Figura 8: Entrada $t_{(2,2)}$ da matriz: a transição $2 \rightarrow 2$ aceita apenas dois pares de configurações, a) $(1) - (4)$ e b) $(3) - (2)$. O valor de $t_{(2,2)}$ será a soma das energias de cada caso.

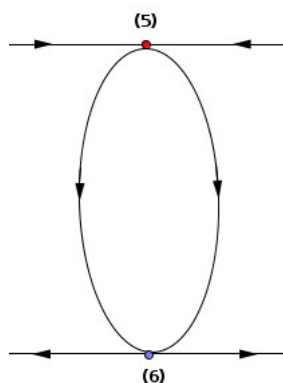


Figura 9: Entrada $t_{(2,3)}$ da matriz: a transição $2 \rightarrow 3$ aceita apenas um par de configurações, $(6) - (5)$, e este será o valor de $t_{(2,3)}$.

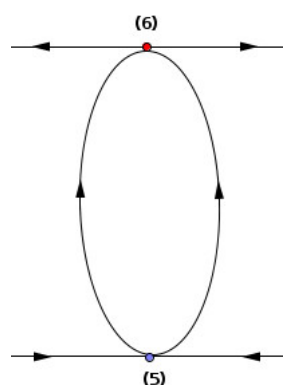


Figura 10: Entrada $t_{(3,2)}$ da matriz: a transição $3 \rightarrow 2$ aceita apenas um par de configurações, $(5) - (6)$, e este será o valor de $t_{(3,2)}$.

Para calcularmos $t_{(3,3)}$ na matriz, também observamos os casos possíveis de configurações compatíveis, que nesse caso são apenas duas, a saber $(2) - (3)$ e $(4) - (1)$, representadas nas Figuras 11a e 11b respectivamente, e somamos suas energias. Para o caso $(2) - (3)$, como a configuração (2) tem energia ε_1 e a configuração (3) tem energia ε_2 , temos uma energia $e^{-\beta\varepsilon_1}e^{-\beta\varepsilon_2} = e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}$. Para o caso $(4) - (1)$, como a configuração (4) tem energia ε_2 e a configuração (1) tem energia ε_1 , a

energia fica $e^{-\beta\varepsilon_1}e^{-\beta\varepsilon_2} = e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}$. Dessa forma, a entrada $t_{(3,3)}$, dada pela soma das energias dos dois casos, fica

$$t_{(3,3)} = e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} = 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}. \quad (26)$$

As entradas $t_{(3,1)}$ e $t_{(3,4)}$ não apresentam configurações compatíveis, logo ambas são nulas.

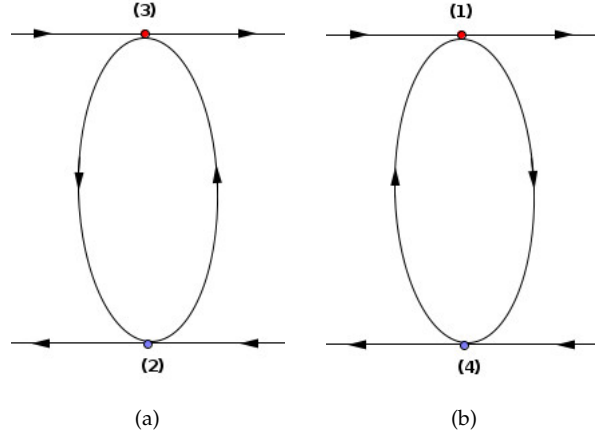


Figura 11: Entrada $t_{(3,3)}$ da matriz: a transição $3 \rightarrow 3$ aceita apenas dois pares de configurações, a) $(2) - (3)$ e b) $(4) - (1)$. O valor de $t_{(3,3)}$ será a soma das energias de cada caso.

Para calcularmos $t_{(4,4)}$ na matriz, observamos os casos possíveis de configurações compatíveis, que nesse caso são apenas duas, a saber $(2) - (2)$ e $(4) - (4)$, representadas nas Figuras 12a e 12b respectivamente, e somamos suas energias. Para o caso $(2) - (2)$, como a configuração (2) tem energia ε_1 e aparece um par delas nesse caso, temos uma energia $e^{-\beta\varepsilon_1}e^{-\beta\varepsilon_1} = e^{-2\beta\varepsilon_1}$. Para o caso $(4) - (4)$,

como a configuração (4) tem energia ε_2 temos um par delas, a energia fica $e^{-\beta\varepsilon_2}e^{-\beta\varepsilon_2} = e^{-2\beta\varepsilon_2}$. Dessa forma, a entrada $t_{(4,4)}$, dada pela soma das energias dos dois casos, fica

$$t_{(4,4)} = e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-2\beta\varepsilon_2}. \quad (27)$$

As entradas $t_{(4,1)}$, $t_{(4,2)}$ e $t_{(4,3)}$ não apresentam configurações compatíveis, logo são todas nulas.

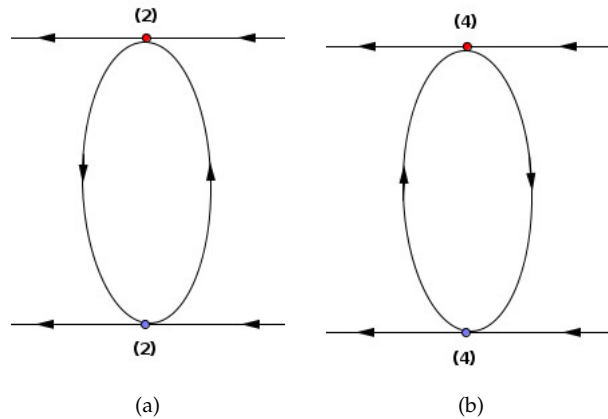


Figura 12: Entrada $t_{(4,4)}$ da matriz: a transição $4 \rightarrow 4$ aceita apenas dois pares de configurações, a) $(2) - (2)$ e b) $(4) - (4)$. O valor de $t_{(4,4)}$ será a soma das energias de cada caso.

Assim a matriz de transferência \mathbb{T} é dada por

$$\mathbb{T} \equiv \begin{pmatrix} e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-2\beta\varepsilon_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} & e^{-2\beta\varepsilon_3} & 0 \\ 0 & e^{-2\beta\varepsilon_3} & 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-2\beta\varepsilon_2} \end{pmatrix}. \quad (28)$$

B.1.1 Autovalores

Os autovalores de \mathbb{T} são os números λ (reais nesse caso, uma vez que a matriz é simétrica)

tais que $\mathbb{T}v = \lambda v$ para algum vetor $v \in \mathbb{R}^4$, logo $(\mathbb{T} - \lambda\mathbb{I}_4)v = 0$ aceita soluções não triviais apenas se a matriz $\mathbb{T} - \lambda\mathbb{I}_4$ for não invertível, ou seja, quando $\det(\mathbb{T} - \lambda\mathbb{I}_4) = 0$. Dessa forma,

$$\det(\mathbb{T} - \lambda\mathbb{I}_4) = (e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-2\beta\varepsilon_2} - \lambda)^2 \left[(2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} - \lambda)^2 - e^{-4\beta\varepsilon_3} \right], \quad (29)$$

que quando igual a zero nos dá

$$(e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-2\beta\varepsilon_2} - \lambda)^2 = 0 \quad (30)$$

ou

$$(2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} - \lambda)^2 - e^{-4\beta\varepsilon_3} = 0. \quad (31)$$

No primeiro caso temos uma raiz dupla

$$\lambda_1 = \lambda_2 = e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-2\beta\varepsilon_2}, \quad (32)$$

e no segundo caso temos

$$2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} - \lambda = \pm e^{-2\beta\varepsilon_3}, \quad (33)$$

logo

$$\lambda = 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} \mp e^{-2\beta\varepsilon_3}, \quad (34)$$

de onde

$$\lambda_3 = 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} - e^{-2\beta\varepsilon_3} \quad (35)$$

e

$$\lambda_4 = 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-2\beta\varepsilon_3}. \quad (36)$$

Como $e^{-2\beta\varepsilon_3} > 0$ para todo $\varepsilon_3 \in \mathbb{R}$, claramente

$$\lambda_3 \leq \lambda_4. \quad (37)$$

Além disso, dados $a, b \geq 0$, temos $(a-b)^2 \geq 0$, ou seja, $a^2 - 2ab + b^2 \geq 0$, logo $a^2 + b^2 \geq 2ab$ e para qualquer $c \in \mathbb{R}$, vale $2ab \geq 2ab - c^2$ de modo que

$$a^2 + b^2 \geq 2ab - c^2. \quad (38)$$

Fazendo $a = e^{-\beta\varepsilon_1}$, $b = e^{-\beta\varepsilon_2}$ e $c = e^{-\beta\varepsilon_3}$ temos

$$e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-2\beta\varepsilon_2} \geq 2e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} - e^{-2\beta\varepsilon_3}, \quad (39)$$

e assim

$$\lambda_3 \leq \lambda_1 = \lambda_2. \quad (40)$$

Para compararmos λ_1 com λ_4 temos dois casos.

(i) $\lambda_1 \geq \lambda_4$:

Se $\lambda_1 \geq \lambda_4$ então temos $a^2 + b^2 \geq 2ab + c^2$, o que é equivalente a $(a-b)^2 \geq c^2$, ou seja, $a-b \geq c$. Pela definição de a, b e c que adotamos, temos

$$e^{-\beta\varepsilon_1} - e^{-\beta\varepsilon_2} \geq e^{-\beta\varepsilon_3}, \quad (41)$$

ou seja,

$$e^{-\beta\varepsilon_1} \geq e^{-\beta\varepsilon_2} + e^{-\beta\varepsilon_3}. \quad (42)$$

Se $\varepsilon_i \geq \varepsilon_j$ com $i \neq j$ e $i, j \in \{2, 3\}$, então $e^{-\beta\varepsilon_i} \geq e^{-\beta\varepsilon_j}$ pois $\varepsilon_i, \varepsilon_j \geq 0$, logo

$$e^{-\beta\varepsilon_1} \geq e^{-\beta\varepsilon_2} + e^{-\beta\varepsilon_3} \geq 2e^{-\beta\varepsilon_j}. \quad (43)$$

Dessa forma, temos $-\beta\varepsilon_1 \geq \log(2) - \beta\varepsilon_j$, onde o logaritmo tem base natural, logo $\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_1) \geq \log(2)$ e assim

$$\beta \geq \frac{\log(2)}{\varepsilon_j - \varepsilon_1}. \quad (44)$$

Claramente $\varepsilon_j > \varepsilon_1$, pois

$$\beta\varepsilon_j \geq \log(2) + \beta\varepsilon_1 > \beta\varepsilon_1. \quad (45)$$

(ii) $\lambda_1 \leq \lambda_4$:

Se $\lambda_1 \leq \lambda_4$ então temos $a^2 + b^2 \leq 2ab + c^2$, o que é equivalente a $(a-b)^2 \leq c^2$, ou seja, $a-b \leq c$. Assim

$$e^{-\beta\varepsilon_1} - e^{-\beta\varepsilon_2} \leq e^{-\beta\varepsilon_3}, \quad (46)$$

ou seja,

$$e^{-\beta\varepsilon_1} \leq e^{-\beta\varepsilon_2} + e^{-\beta\varepsilon_3}. \quad (47)$$

Se $\varepsilon_i \geq \varepsilon_j$ com $i \neq j$ e $i, j \in \{2, 3\}$, então $e^{-\beta\varepsilon_i} \geq e^{-\beta\varepsilon_j}$ pois $\varepsilon_i, \varepsilon_j \geq 0$, logo

$$e^{-\beta\varepsilon_1} \leq e^{-\beta\varepsilon_2} + e^{-\beta\varepsilon_3} \leq 2e^{-\beta\varepsilon_i}. \quad (48)$$

Dessa forma, temos $-\beta\varepsilon_1 \leq \log(2) - \beta\varepsilon_i$, onde o logaritmo tem base natural, logo $\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_1) \leq \log(2)$ e assim

$$\beta \leq \frac{\log(2)}{\varepsilon_i - \varepsilon_1}. \quad (49)$$

Claramente $\varepsilon_i > \varepsilon_1$, pois caso contrário, a Equação (49) não faz sentido.

B.1.2 Transição de fase

Uma vez que a n -ésima potência sua matriz de transferência tem entradas nulas, para qualquer que seja o n , não há garantias de um único autovalor maximal por parte do Teorema de Perron-Frobenius. Em vez disso, há sim uma alternância entre os autovalores na posição maximal, o que configura uma quebra de analiticidade da energia livre de Gibbs, ou seja, uma transição de fase. Em outros termos, para termos uma transição de fase, o que significa que a energia livre, dado que os autovalores são positivos e funções analíticas de β , é não analítica em algum ponto, devemos ter dois autovalores se cruzando em certo β_c .

No limite termodinâmico, resta somente o maior autovalor e, para $N \rightarrow \infty$, a energia livre é dada por

$$f \equiv \frac{1}{N} F \equiv -\frac{1}{\beta N} \log Z_N = -\frac{1}{\beta} \log \max_{i \in \{1,2,3,4\}} (\lambda_i) \quad (50)$$

onde o logaritmo tem base natural e

$$Z_N = \text{tr}(\mathbb{T}^N). \quad (51)$$

Como os autovalores λ_1 e λ_4 se cruzam em algum ponto

$$\beta_c \in \left[\min \left(\frac{\log(2)}{\varepsilon_i - \varepsilon_1}, \frac{\log(2)}{\varepsilon_j - \varepsilon_1} \right), \max \left(\frac{\log(2)}{\varepsilon_i - \varepsilon_1}, \frac{\log(2)}{\varepsilon_j - \varepsilon_1} \right) \right], \quad (52)$$

conforme as Equações (44) e (49), há nesse ponto uma transição de fase. Caso $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$, então a transição de fase se dá em

$$\beta_c = \frac{\log(2)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (53)$$

como ilustra a Figura 13.

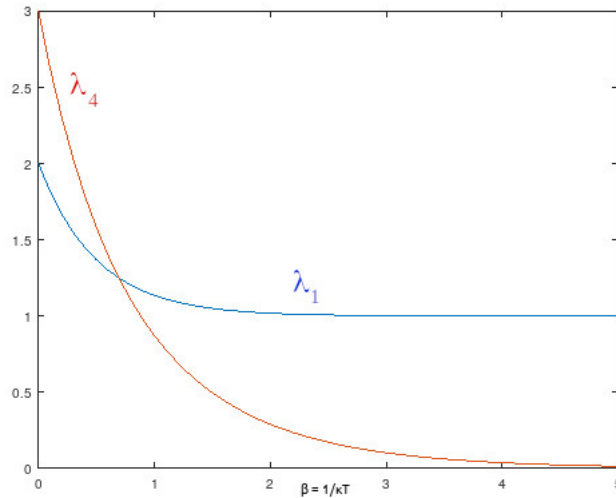


Figura 13: Autovalores λ_1 e λ_4 para $\varepsilon_1 = 0$ e $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 1$. A transição de fase ocorre em $\beta = \log(2)$, quando λ_4 deixa de ser e λ_1 se torna o autovalor maximal.

B.2 Modelo de oito vértices

O modelo de oito vértices é definido pela adição de uma energia $\varepsilon_4 > 0$ associada às configurações

A construção da matriz de transferência para esse caso é muito similar ao caso de seis vértices, e

de vértices dos tipos (7) e (8) (Figura 14) ao modelo de seis vértices.

é dada por \mathbb{T}' na Equação (54):

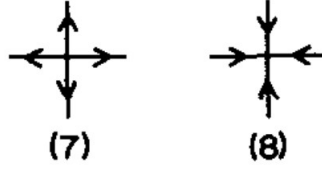


Figura 14: [3] As configurações (7) e (8), juntamente com as seis configurações permitidas pelas regras de gelo da Figura ??, definem o chamado modelo de oito vértices.

$$\mathbb{T}' = \begin{pmatrix} e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} & 0 & 0 & 2e^{-\beta(\epsilon_3+\epsilon_4)} \\ 0 & 2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} & e^{-2\beta\epsilon_3} + e^{-2\beta\epsilon_4} & 0 \\ 0 & e^{-2\beta\epsilon_3} + e^{-2\beta\epsilon_4} & 2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} & 0 \\ 2e^{-\beta(\epsilon_3+\epsilon_4)} & 0 & 0 & e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} \end{pmatrix}. \quad (54)$$

Note que se $\epsilon_4 \rightarrow \infty$ então $e^{-\beta\epsilon_4} \rightarrow 0$ e a matriz \mathbb{T}' se resume a matriz \mathbb{T} do modelo de seis vértices.

B.2.1 Autovalores

Da mesma forma como calculamos os autovalores de \mathbb{T} , calcularemos os de \mathbb{T}' . Tais autovalores

são os números λ (reais nesse caso, uma vez que a matriz é simétrica) tais que $\mathbb{T}'v = \lambda v$ para algum vetor $v \in \mathbb{R}^4$, logo $(\mathbb{T}' - \lambda\mathbb{I}_4)v = 0$ aceita soluções não triviais apenas se a matriz $\mathbb{T}' - \lambda\mathbb{I}_4$ for não invertível, ou seja, quando $\det(\mathbb{T}' - \lambda\mathbb{I}_4) = 0$. Dessa forma,

$$\begin{aligned} \det(\mathbb{T}' - \lambda\mathbb{I}_4) &= (e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} - \lambda)^2 \left[(2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} - \lambda)^2 - (e^{-2\beta\epsilon_3} + e^{-2\beta\epsilon_4})^2 \right] \\ &\quad - 4e^{-2\beta(\epsilon_3+\epsilon_4)} \left[(2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} - \lambda)^2 - (e^{-2\beta\epsilon_3} + e^{-2\beta\epsilon_4})^2 \right], \end{aligned} \quad (55)$$

ou seja,

$$\det(\mathbb{T}' - \lambda\mathbb{I}_4) = \left[(e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} - \lambda)^2 - 4e^{-2\beta(\epsilon_3+\epsilon_4)} \right] \left[(2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} - \lambda)^2 - (e^{-2\beta\epsilon_3} + e^{-2\beta\epsilon_4})^2 \right], \quad (56)$$

que quando igual a zero nos dá

$$(e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} - \lambda)^2 = 4e^{-2\beta(\epsilon_3+\epsilon_4)} \quad (57)$$

ou

$$(2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} - \lambda)^2 = (e^{-2\beta\epsilon_3} + e^{-2\beta\epsilon_4})^2. \quad (58)$$

No primeiro caso temos

$$\lambda = e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} \pm 2e^{-\beta(\epsilon_3+\epsilon_4)}, \quad (59)$$

ou seja,

$$\lambda_1 = e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} + 2e^{-\beta(\epsilon_3+\epsilon_4)} \quad (60)$$

e

$$\lambda_2 = e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} - 2e^{-\beta(\epsilon_3+\epsilon_4)}. \quad (61)$$

Já no segundo caso temos

$$\lambda = 2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} \pm (e^{-2\beta\epsilon_3} + e^{-2\beta\epsilon_4}), \quad (62)$$

logo

$$\lambda_3 = 2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-2\beta\epsilon_3} + e^{-2\beta\epsilon_4} \quad (63)$$

e

$$\lambda_4 = 2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} - e^{-2\beta\epsilon_3} - e^{-2\beta\epsilon_4}. \quad (64)$$

Como $e^{-\beta\epsilon_k} > 0$ para todo $\epsilon_k \in \mathbb{R}$, $k = 3, 4$, temos claramente

$$\lambda_1 > \lambda_2 \text{ e } \lambda_3 > \lambda_4. \quad (65)$$

B.2.2 Transição de fase

A existência de uma transição de fases dependerá se λ_1 ou λ_3 é o autovalor maximal, para cada $\beta > 0$, e se houver tal transição, esta ocorrerá em alguma temperatura crítica tal que $\lambda_1 = \lambda_3$, ou seja,

$$(e^{-\beta\epsilon_1} - e^{-\beta\epsilon_2})^2 = (e^{-\beta\epsilon_3} - e^{-\beta\epsilon_4})^2. \quad (66)$$

Como temos quatro variáveis livres, vamos simplificar a análise fazendo uma escolha particular

de energias que, conforme [3], correspondem fisicamente ao modelo de Slater para o KH_2PO_4 com a adição das configurações duplamente ionizadas. Assim, sejam $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon > 0$ e $\varepsilon_4 = n\varepsilon$, com $n > 0$, e neste caso, a Equação (66) se torna

$$1 - e^{-\beta\varepsilon} = \pm (e^{-\beta\varepsilon} - e^{-n\beta\varepsilon}) \quad (67)$$

e os autovalores λ_1 e λ_3 se tornam

$$\lambda_1 = 1 + e^{-2\beta\varepsilon} + 2e^{-\beta(n+1)\varepsilon}, \quad (68)$$

$$\lambda_3 = 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-2n\beta\varepsilon}. \quad (69)$$

Como $\beta > 0$ e $\varepsilon > 0$, temos $1 - e^{-\beta\varepsilon} > 0$. Além disso, se $0 < n \leq 1$ a Equação (67) se reduz a $1 = e^{-n\beta\varepsilon}$, o que obriga algum dos valores a se anular, logo $n > 1$ e, nesse caso, apenas a equação

$$1 - e^{-\beta\varepsilon} = e^{-\beta\varepsilon} - e^{-n\beta\varepsilon} \quad (70)$$

faz sentido, o que nos dá

$$1 - 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-n\beta\varepsilon} = 0. \quad (71)$$

Se $n = 2$, por exemplo, teremos $(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2 = 0$, o que resulta em β nulo ou ε nulo. Logo, nos resta duas possibilidades: $1 < n < 2$ ou $n > 2$. Para a primeira, temos que $1 < n < 2$ implica em $n\beta\varepsilon < 2\beta\varepsilon$, de onde $e^{-n\beta\varepsilon} > e^{-2\beta\varepsilon}$, logo

$$0 = 1 - 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-n\beta\varepsilon} > 1 - 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} \quad (72)$$

nos dá $(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2 < 0$, o que é impossível uma vez que o quadrado de qualquer número é sempre positivo. Finalmente, se houver transição de fase, n deverá ser obrigatoriamente maior do que 2. Em tais circunstâncias, λ_1 é o maior autovalor para temperaturas baixas ($\beta > \beta_c$) e λ_3 é o maior autovalor para temperaturas altas ($\beta < \beta_c$), e a transição de fase é de primeira ordem. A Figura 15 apresenta um caso particular.

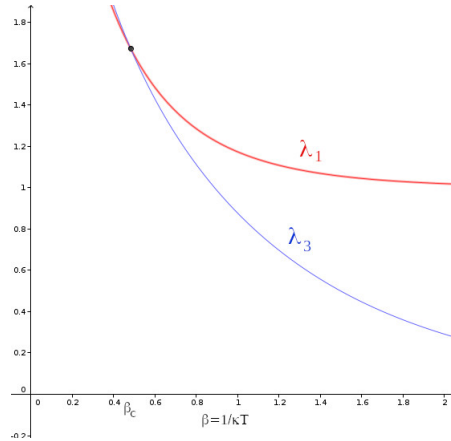


Figura 15: Autovalores λ_1 (Equação (68)) e λ_3 (Equação (69)) para $\varepsilon = 1$ e $n = 3$. A transição de fase ocorre em $\beta \approx 0,48$, quando λ_3 deixa de ser e λ_1 se torna o autovalor maximal.

Por outro lado temos, para $n \leq 2$, um único autovalor maximal, a saber, λ_1 , conforme apresen-

tado na Figura 16, o que torna a energia livre do modelo uma função analítica.

No limite termodinâmico, para $N \rightarrow \infty$, a energia livre é dada por

$$f \equiv \frac{1}{N}F \equiv -\frac{1}{\beta N} \log Z_N = -\frac{1}{\beta} \log \max_{i \in \{1,3\}} (\lambda_i) \quad (73)$$

onde o logaritmo tem base natural e

$$Z_N = \text{tr}(\mathbb{T}^N). \quad (74)$$

Para $n \leq 2$, a Equação (73) é analítica. Já para $n > 2$, não é.

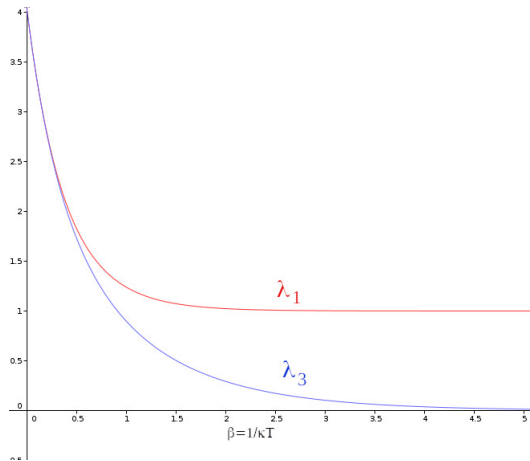


Figura 16: Autovalores λ_1 (Equação (68)) e λ_3 (Equação (69)) para $\varepsilon = 1$ e $n = 2$. A transição de fase não ocorre e λ_1 é o autovalor maximal.

Referências

- [1] S. Friedli e Y. Velenik, *Statistical Mechanics of Lattice Systems: A Concrete Mathematical Introduction* (Cambridge University Press, Cambridge, 2017).
- [2] S. Salinas, *Introdução a Física Estatística* (Edusp, São Paulo, 2018), 2ª ed.
- [3] J.A. Plascak e S.R. Salinas, *Revista Brasileira de Física* **10**, 173 (1980).