

RAIMUNDO ALEXANDRE TAVARES DE LIMA

INSTABILIDADE DE SPIN-PEIERLS E INCOMENSURABILIDADE NO
MODELO XY - PROPRIEDADES DINÂMICAS E TERMODINÂMICAS

Tese de

DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

-1982-

a Ana e meus
pais

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Constantino Tsallis pelo constante apoio e dedicada orientação na realização deste trabalho;

- à Aglaê C.N. Magalhães, Darly M.H. da Silva, Evaldo M.F. Curado, Georges Schwachheim, Ivan F.L. Dias, Luciano R. da Silva e Sydney F. Machado pelas proveitosas discussões;

- à Maria Teresa F. de Camargo pelo eficiente trabalho de datilografia;

- à todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram neste trabalho;

- ao C.B.P.F.;

- à U.F.S.C.a.r.;

- ao C.N.P.q.

RESUMO

Discute-se, através do método variacional em mecânica estatística, propriedades dinâmicas e termodinâmicas de cristais anarmônicos, obtendo-se o comportamento térmico da expansão cristalina, espectro de fonons, calor específico e fator de Debye-Waller (o qual é comparado satisfatoriamente com resultados experimentais).

Discute-se também (com o formalismo das funções de Green dependente da temperatura), propriedades dinâmicas e termodinâmicas, dentro da problemática da transição spin-Peierls no modelo XY magnetostritivo (com interações magnéticas unidimensionais, e cristalinas, tridimensionais). Dã-se ênfase à influência de um campo magnético externo (perpendicular ao plano XY) sobre o parâmetro da ordem estrutural, diagrama de fases, calor específico, magnetização, susceptibilidade magnética e espectro de fonons (ótico e acústico). São estendidos alguns resultados conhecidos e outros novos são apresentados, tais como: a) um ponto de Lifshitz estrutural, que separa as fases uniforme (U), dimerizada (D) e modulada (M) no diagrama de fases T-H; b) um segundo ponto especial, também, é detetado para altos campos magnéticos; c) obtem-se a fronteira de primeira ordem D-M e os limites de metaestabilidades; d) para altas constantes elásticas a temperatura fixa e campo magnético crescente é possível a seqüência não uniforme-uniforme - não uniforme-uniforme; e) a dependência térmica da velocidade do som apresenta um "gap" na temperatura crítica.

São feitas comparações com os resultados experimentais para TTF-BDT e MEM-(TCNQ)₂ verificando-se uma boa concordância qualitativa (e parcialmente quantitativa); este fato permite esperar que várias predições deste trabalho tenham existência real.

SUMMARY

We have discussed, within the variational method in statistical mechanics, dynamical and thermodynamical properties of anharmonic crystals, in particular the thermal behavior of the crystalline expansion, phonons spectrum, specific heat and Debye-Waller factor (which satisfactorily describes the experimental data).

We have also discussed (through the temperature dependent Green functions framework), dynamical and thermodynamical properties associated with the spin-Peierls transition in the magnetostrictive XY model (with one-dimensional magnetic interactions but structurally three-dimensional). Emphasis is given to the influence of an external magnetic field (along the z-axis) on the structural order parameter, phase diagram, specific heat, magnetization, magnetic susceptibility and phonons spectrum (acoustic and optic branches). We have extended results and have exhibited new ones such as: a) a structural Lifshitz point, which separates the uniform (U), dimerized (D) and modulated (M) phases in the T-H phase diagram; b) another special point is detected for high magnetic fields; c) the D-M first-order frontier and the metastability limits are obtained; d) for high elastic constants, fixed temperature and increasing magnetic field, the unusual sequence non uniform-uniform - non uniform-uniform is possible; e) the thermal dependence of the sound velocity presents a gap at the critical temperature.

The present results have provided a quite satisfactory qualitative (and partially quantitative) description of the experiments on the TTF-BDT and MEM-(TCNQ)₂; this fact enables us to hope that several of our predictions indeed occur in nature.

SUMÁRIO

	Pág.
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
SUMMARY	v
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
INTRODUÇÃO GERAL	1
<u>CAPÍTULO I</u> - DINÂMICA E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE CRISTAIS ANARMÔNICOS	6
1.1 - INTRODUÇÃO	6
1.2 - OSCILADOR INDEPENDENTE	7
1.3 - CADEIA LINEAR	10
1.4 - CALOR ESPECÍFICO	13
1.5 - FATOR DE DEBYE-WALLER	15
1.6 - CONCLUSÃO	16
<u>CAPÍTULO II</u> - DIMERIZAÇÃO DO MODELO XY NA AUSÊNCIA DE CAM- PO MAGNÉTICO	19
2.1 - INTRODUÇÃO	19
2.2 - ENERGIA LIVRE	20
2.3 - CONCLUSÃO	41
<u>CAPÍTULO III</u> - INFLUÊNCIA DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO SO- BRE A TRANSIÇÃO	43
3.1 - INTRODUÇÃO	43
3.2 - CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE	43
3.3 - DISCUSSÃO DO ESPAÇO DE FASES NO ESPAÇO (t, h, K)	49
3.4 - COMPARAÇÃO COM OUTRAS TEORIAS E CONCLUSÃO ..	53
<u>CAPÍTULO IV</u> - FASE DIMERIZADA E PARÂMETRO DE ORDEM	60

4.1 - INTRODUÇÃO	60
4.2 - EQUAÇÃO DE ESTADO	61
4.3 - PARÂMETRO DE ORDEM A TEMPERATURA NULA	65
4.4 - TEMPERATURA FINITA	74
<u>CAPÍTULO V</u> - FASE MODULADA E PONTO $q_c = 0$	78
5.1 - INTRODUÇÃO	78
5.2 - FASE MODULADA	79
5.3 - COMPARAÇÃO COM OUTRAS TEORIAS E COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS	85
<u>CAPÍTULO VI</u> - CADEIA DIMERIZADA: OUTRAS PROPRIEDADES	90
6.1 - INTRODUÇÃO	90
6.2 - CALOR ESPECÍFICO	90
6.3 - MAGNETIZAÇÃO	95
6.4 - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA	101
6.5 - VELOCIDADE DO SOM	106
<u>CAPÍTULO VII</u> - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO EXTERNA	109
7.1 - INTRODUÇÃO	109
7.2 - FRONTEIRA CRÍTICA NO ESPAÇO TENSÃO EXTERNA-TEMPERATURA-CAMPO MAGNÉTICO	110
7.3 - CONCLUSÃO	119
<u>CAPÍTULO VIII</u> - CONCLUSÃO	121
APÊNDICE A	127
APÊNDICE B	136
APÊNDICE C	142
APÊNDICE D	153
BIBLIOGRAFIA	156

LISTA DE FIGURAS

Fig.	Pág.
1.1 - Dependência térmica do fator de Debye-Waller	18
2.1 - Diagramas de Feynman associados a contribuição magnética de 2a. ordem a energia livre	30
2.2 - Integral de contorno no plano complexo (ω)	30
2.3 - Temperatura crítica reduzida em função do inverso da constante elástica harmônica reduzida	38
2.4 - Cortes típicos da superfície que representa o parâmetro de ordem da dimerização	39
2.5 - Comportamento térmico do espectro caracterizando o modo macio	40
2.6 - Comportamento térmico do quadrado da frequência ótica e velocidade do som	40
3.1 - Influência do campo magnético e temperatura reduzida sobre o espectro de fonons da cadeia uniforme	50
3.2 - Fronteiras críticas das fases desordenadas e ordenadas no espaço campo magnético-temperatura	51
3.3 - Variação do vetor de onda q_c em função da temperatura e do campo magnético	54
3.4 - Lugar geométrico do máximo de L_{q_c} com relação a q_c ..	57
3.5 - Diagramas de fases para transição spin-Peierls de Bulaevskii et al e Cross	58
4.1 - Dependência linear de J em função de η	64
4.2 - Parâmetro de ordem da dimerização η_0 como função da temperatura	66
4.3 - Seis possibilidades típicas para o espectro de pseudo-férmions	67
4.4 - Parâmetro de ordem a temperatura nula	72
4.5 - Efeito da anarmonicidade sobre o parâmetro de ordem a temperatura nula	73
4.6 - Parâmetro de ordem η_0 , a campo magnético nulo em função da temperatura	76
5.1 - Fronteiras críticas no espaço t-h para diferentes valores de K	83

5.2 - Seqüência do espectro de fonons indicando a sua evolu	
ção em função do campo magnético	86
6.1 - Calor específico reduzido em função da temperatura ..	94
6.2 - Influência da temperatura e campo magnético sobre a	
magnetização reduzida para $h \leq h_L$	97
6.3 - Estende o gráfico da magnetização da Fig. 6.2 para	
$h \geq h_L$	98
6.4 - Magnetização em função do campo magnético	99
6.5 - Dados experimentais para magnetização	100
6.6 - Comportamento térmico da susceptibilidade magnética	
isotérmica reduzida	103
6.7 - Medidas de susceptibilidade magnética sobre TTF-CuBDT	107
6.8 - Dependência térmica da frequência ótica e velocidade	
do som para valores de $h \leq h_L$	108
7.1 - Fronteira crítica no espaço temperatura-tensão exter-	
na reduzida	116
7.2 - Influência da tensão externa sobre a fronteira críti-	
ca no espaço t-h	117

LISTA DE TABELAS

Tab.	Pág.
5.1 - Resultados numéricos teóricos e experimentais para posição do ponto de Lifshitz ($T_L/T_C(0)$, $H_L/T_C(0)$) e para o coeficiente λ (exp. 5.3.9)	89
6.1 - Valores experimentais e teóricos relativos a susceptibilidade magnética	106

INTRODUÇÃO GERAL

As transições de fases estruturais que ocorrem nos sistemas Heisenberg e XY, quase-unidimensionais de spin 1/2 com magnetostrição, foram preditas qualitativamente por McConnell et al [1] em 1962 e quantitativamente por Chesnut [2] em 1966. Estas transições têm sido chamadas de "transições spin-Peierls" em virtude de sua semelhança com a conhecida transição de Peierls nos condutores lineares. Nesta ocorre também uma transformação estrutural associada à transição metal-isolante [3-9]; os sistemas spin-Peierls são, entretanto, isolantes a qualquer temperatura. A natureza quase-unidimensional destes sistemas se refere apenas às interações magnéticas já que no que concerne às interações cristalinas, elas são tridimensionais.

Tipicamente, estes sistemas apresentam uma fase uniforme (U) (ou desordenada), a altas temperaturas, em que os átomos estão equidistantes uns dos outros ao longo da cadeia, e uma fase mais complexa (ou ordenada) a baixas temperaturas. Esta fase ordenada é caracterizada por um "gap" no espectro fermiônico (associado as excitações magnéticas) para um vetor de onda k_F (onde k_F é o vetor de onda de Fermi). Este "gap" induz uma modulação estrutural (com um vetor de onda q_c), que pode ser dimerizada (fase-D) (pares equidistantes de átomos) ou mais complexa (fase-M). Conforme se tem verificado, k_F pode variar continuamente sob ação de um campo magnético externo (que desempenha o papel de nível de Fermi) [6,8,10-14], podendo, portanto, gerar distorções comensuráveis ou incomensuráveis na fase-M [12-18], depen

dendo de se o valor do vetor de onda q_c for comensurável ou inco-
mensurável com a primeira zona de Brillouin.

São poucas as substâncias conhecidas que apresentam es-
te tipo de transição, e os melhores exemplos são: TTF-MX₄C₄(CF₃)₄,
com (M,X) = (Cu,S), (Au,S), (Cu,S_e) e TTF = tetrathiafulvalenium,
ou abreviadamente TTF-MBDT [7,15,20-26] e A-TCNQ onde TCNQ = te-
tracianoquinodimetano e A = Na,K,Rb,Cs,NH [27-33] e com algumas
restrições A=MEM_{1/2} [34-37]; MEM⁺⁺ = N-metil-N-etil-morfolínio. Con-
vém salientar que a descoberta destas substâncias spin-Peierls,
foi um subproduto do grande esforço que se desenvolve no sentido
de compreender as propriedades dos já mencionados condutores or-
gânicos unidimensionais, para os quais existem promissoras pers-
pectivas de aplicações tecnológicas.

Enfim, a realização experimental das predições sobre a
instabilidade spin-Peierls, através das substâncias que acabamos
de mencionar, despertou enorme interesse sobre este assunto e
uma quantidade considerável de publicações, tanto teóricas quan-
to experimentais, lhe vem sendo dedicada. Tem-se estudado experi-
mentalmente estas substâncias através de algumas dentre as se-
guintes técnicas: medidas de condutividade elétrica [27-29,31,34],
susceptibilidade magnética [20,25,27,30,34,36], calor específi-
co [22,36], magnetização [15,21], calor latente [27], propriedades
ópticas [29,31], raio X [21], espalhamento de neutrons [15-21] e
EPR [20,27]. Por outro lado os estudos teóricos destes sistemas
tem sido feito através dos modelos XY [8,10,11,14,19,38-44] e de
Heisenberg [3,12,19,25,45-52] magnetostritivos quânticos. Com es-
tes modelos, e mais frequentemente com o de Heisenberg, tem-se es-
tudado algumas propriedades, tais como, entropia [42], calor espe

cífico [11,43,45,52], magnetização [19,43,45], susceptibilidade magnética [11,39,43,45,49,51,52], parâmetro de ordem estrutural [11,12,39,41-43,46,48], influência de um campo magnético externo [10-12,14,19,43,45,47,50,51] e da tensão externa [10,25,43].

No presente trabalho focalizaremos a transição spin-Peierls no modelo XY. Este modelo embora menos frequentemente realístico que o de Heisenberg apresenta a vantagem de ter solução exata no que se refere aos graus de liberdade magnéticos (no modelo de Heisenberg, a interação entre as componentes z dos spins introduz termos de quatro operadores de pseudo-fermions que sã podem ser resolvidos com métodos aproximativos). Discutiremos a ação de um campo magnético externo, perpendicular ao plano XY, determinando o seu efeito sobre o vetor de onda q_c , associado ao modo do espectro de fonons que se "congela" ("soft mode") à temperatura crítica; estudaremos também o efeito da pressão externa sobre a transição.

Embora a discussão da problemática da transição spin-Peierls, no modelo XY, seja o nosso grande objetivo e, portanto, a principal contribuição desta tese, dedicamos um breve capítulo (Cap. I) ao cálculo do comportamento térmico da expansão cristalina, espectro de fonons, temperatura de Debye, calor específico e fator de Debye-Waller em cristais anarmônicos [54]. Este tema, também visa introduzir uma discussão envolvendo dinâmica de rede já que, no modelo XY que pretendemos estudar, o espectro de fonons é da maior relevância. Em ambos os problemas o espectro de fonons é renormalizado pela temperatura; num caso por causa da anarmonicidade elástica (interação fonon-fonon); no outro caso por causa da interação spin-fonon. No primeiro caso não existe modo macio ("soft

mode") contrariamente ao que acontece no segundo onde é precisamente a presença de um modo macio o que provoca a transição estrutural.

A apresentação desta tese está dividida da seguinte forma: no Cap. I, fazendo uso do método variacional em mecânica estatística clássica e quântica, calculamos os efeitos das anarmonicidades cúbica e quártica sobre as propriedades anteriormente mencionadas referentes ao oscilador independente, à cadeia linear e a sistema cristalino tridimensional. Nos demais capítulos, fazendo uso do formalismo das funções de Green dependentes da temperatura, discutimos a transição spin-Peierls que apresentamos da seguinte forma: no Cap. II investigamos o comportamento do sistema, na ausência de campo magnético externo, a temperaturas abaixo da temperatura crítica T_c , com objetivo de verificar se o sistema (que se dimeriza a T_c) permanece dimerizado nestas temperaturas ou se admite novas modulações estruturais, superpostas ou não a já dimerizada. Dedicamos o Cap. III ao estudo da influência do campo magnético externo (perpendicular ao plano XY) sobre a transição; apresentamos o diagrama de fases no espaço H-T, associado às fases (U), (D) e (M), explicitando o efeito do campo sobre o vetor de onda q_c correspondente ao modo que se "congela". No Cap. IV discutimos a influência da temperatura, do campo magnético e de constantes elásticas harmônicas e anarmônicas sobre o parâmetro de ordem da fase dimerizada. No Cap. V discutimos a natureza de dois pontos especiais que surgem no diagrama de fases no espaço H-T. Um deles é o chamado ponto de Lifshitz, designação esta dada ao ponto, que de uma forma geral, separa as fases desordenada, comensurável (ordenada) e incomensurável (ordenada) de um dado sistema; em nosso caso separa as

fases (U), (D) e (M). O outro ponto está associado ao vetor de onda $q_c = 0$; não conhecemos nenhum similar em outros tipos de transições comensurável-incomensurável. Apresentamos no Cap. VI outras propriedades termodinâmicas tais como magnetização, calor específico, susceptibilidade magnética, velocidade do som e frequência ótica; discutimos estas propriedades nas fases uniforme e dimerizada, assim como a influência que o campo magnético exerce sobre elas. Finalmente, no Cap. VII discutimos o efeito da tensão externa sobre a transição (na presença de campo magnético) e sobre algumas propriedades termodinâmicas.

CAPÍTULO I

DINÂMICA E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE CRISTAIS ANARMÔNICOS

1.1 - INTRODUÇÃO

Conforme anunciamos na introdução geral, neste capítulo discutimos através do método variacional [54,55] em mecânica estatística, a influência das anarmonicidades cúbica e quártica sobre o comportamento térmico da expansão cristalina, espectro de fonons, calor específico e fator de Debye-Waller. Este assunto não se enquadra no contexto dos fenômenos de transições de fases, como é o caso da problemática spin-Peierls discutida nos demais capítulos; desta forma, os resultados obtidos para o espectro de fonons neste problema, serve como exemplo de sistemas que não apresentam modo macio ao contrário dos espectros de fonons para os sistemas spin-Peierls. A metodologia adotada no tratamento deste problema se resume no seguinte: consideramos inicialmente um simples oscilador anarmônico (clássico e quântico), propondo-lhe uma Hamiltoniana variacional harmônica. Repetimos em seguida o mesmo procedimento para o caso de uma cadeia linear de osciladores (também anarmônicos, clássicos e quânticos). Finalmente, a partir dos resultados obtidos, generalizamos para o caso de um cristal monoatômico d-dimensional. Como veremos, a escolha de uma Hamiltoniana variacional harmônica, nos conduz a re

sultados formalmente semelhantes àqueles originados de sistemas puramente harmônicos, porém com a influência anarmônica concentrada na temperatura de Debye, que aparece renormalizada.

Esta teoria prediz, por exemplo, para o caso do fator de Debye-Waller:

- a) um comportamento quase independente da temperatura no limite $T \rightarrow 0$;
- b) uma dependência linear para temperatura intermediárias;
- c) uma dependência \sqrt{T} no limite $T \rightarrow \infty$.

Convém ressaltar que recentes experimentos com difração de neutrons em Li^[56] fornecem a primeira confirmação qualitativa destas predições para o fator de Debye-Waller.

Nas seções seguintes apresentaremos apenas os resultados e equações básicas necessárias para compreender o espírito do método. Assim sendo, os detalhes técnicos poderão ser consultados no artigo apresentado no apêndice A.

1.2 - OSCILADOR INDEPENDENTE

Dentro do esquema proposto na introdução deste capítulo, discutiremos inicialmente um oscilador anarmônico cuja Hamiltoniana é da forma

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 - cx^3 + bx^4 \quad (1.2.1)$$

onde ω , c e b são parâmetros positivos reais (ω e c convencionais)

mente; b para assegurar a estabilidade). A energia potencial deste oscilador pode apresentar um ou dois mínimos de formas que no caso de sistemas interagentes a existência do segundo mínimo pode provocar transições de fases estruturais cuja eventualidade está fora do objetivo do presente tratamento. Assim sendo, impondremos a condição restritiva para que subsista apenas um mínimo

$$c^2 \leq \frac{16}{9} m\omega^2 b \quad (1.2.2)$$

Em seguida introduzimos as variáveis

$$\begin{aligned} x &= \eta + u \\ \eta &= \langle x \rangle \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

em função das quais reescrevemos a Hamiltoniana (1.2.1). Por outro lado escolhemos a seguinte Hamiltoniana variacional

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\Omega^2 u^2. \quad (1.2.4)$$

A energia livre variacional \bar{F} é dada por

$$\bar{F} = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 \quad (1.2.5)$$

onde F_0 e $\langle \dots \rangle_0$ representam a energia livre e valores médios associados a H_0 .

Utilizando as equações (1.2.1), (1.2.3), (1.2.4) e (1.2.5) se obtém a energia livre variacional \bar{F} dada na Eq. (9) do apêndice A. A minimização desta energia livre com relação aos

parâmetros Ω e η nos proporciona nos casos clássico e quânticos as seguintes equações de estados:

a) para o caso clássico:

$$v^2(v^2-1+6C\lambda-12B\lambda^2) - 12Bt = 0$$

$$v^2(\lambda-3C\lambda^2+4B\lambda^3) - (3C-12B\lambda)t = 0 \quad (1.2.7)$$

onde v , λ , C , B e t são variáveis reduzidas associadas, respectivamente, a ω , η , c , b e T (ver apêndice A pag. 129). Das equações (1.2.7) obtemos os seguintes comportamentos assintóticos:

$$v \sim \begin{cases} 1+(6B-9C^2)t & \text{se } t \rightarrow 0 \\ (12Bt)^{1/4} \left[1 + \frac{(1 - \frac{3C^2}{4B})}{4(12B)^{1/2}} t^{-1/2} \right] & \text{se } t \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.2.8)$$

$$\lambda \sim \begin{cases} 3Ct & \text{se } t \rightarrow 0 \\ \lambda_\infty - Lt^{-1/2} & \text{se } t \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.2.8')$$

onde $\lambda_\infty = C/4B$ e $L = \frac{C}{8\sqrt{3}B^{3/2}}(1 - \frac{C^2}{2B})$.

(Veja na fig. 1 do apêndice A o gráfico qualitativo de $v(t)$ e $\lambda(t)$).

b) para o caso quântico:

$$v^2(v^2-1+6C\lambda-12B\lambda^2) - 6B \coth\left(\frac{v}{2t}\right) = 0 \quad (1.2.9)$$

$$v(\lambda - 3C\lambda^2 + 4B\lambda^3) + \frac{1}{2}(12B\lambda - 3C)\coth\left(\frac{v}{2t}\right) = 0 \quad (1.2.9)$$

Estas equações tem as soluções assintóticas

$$v \sim \begin{cases} v_0 + C_v e^{-v_0/t} & \text{se } t \rightarrow 0 \\ (12Bt)^{1/4} \left[1 + \frac{(12B)^{-1/2}}{4} \left(1 - \frac{3C^2}{4B} \right) t^{-1/2} \right] & \text{se } t \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.2.10)$$

$$\lambda \sim \begin{cases} \lambda_0 + C_\lambda e^{-\lambda_0/t} & \text{se } t \rightarrow 0 \\ \lambda_\infty - Lt^{-1/2} & \text{se } t \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.2.10')$$

onde $C_v, C_\lambda, v_0, \lambda_0$, são dadas no apêndice A pág. 130 (Ver também fig. 2 deste apêndice os gráficos de $v(t)$ e $\lambda(t)$).

Pode-se verificar que no limite clássico as equações (1.2.9) reproduzem as equações (1.2.7), satisfazendo portanto o princípio da correspondência. Por outro lado observamos que na fig. 2 (de A) que $v_0 \neq 1$ e $\lambda_0 \neq 0$ ao contrário do caso clássico. Este resultado é uma consequência da energia residual $\frac{1}{2} \hbar \Omega_0$ do estado fundamental.

1.3 - CADEIA LINEAR

Nesta seção, segundo o mesmo procedimento da seção anterior, estudamos o caso de uma cadeia linear cíclica constituída de N osciladores anarmônicos com interação entre os primeiros

vizinhos. Consideremos então para este caso a Hamiltoniana

$$H = \sum \left[\frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 (x_{j+1} - x_j)^2 - c(x_{j+1} - x_j)^3 + b(x_{j+1} - x_j)^4 \right] \quad (1.3.11)$$

onde as constantes ω , c e b satisfazem as mesmas restrições do caso de um oscilador. Introduzindo as variáveis $x_j = u_j + \eta$ na Hamiltoniana (1.3.11) e tomando a transformada de Fourier de u_j e p_j (ver apêndice A pag. 131) obtêm-se a Hamiltoniana (12"-A). Por outro lado a Hamiltoniana variacional que escolhemos para este caso é dada, no espaço de Fourier, por

$$H_0 = \sum_q \left(\frac{|p_q|^2}{2m} + \frac{1}{2} m\Omega_0 |x_q|^2 \right) \quad (1.3.12)$$

com $-\pi < q < \pi$.

Analizando a seguir, os casos clássicos e quântico, se paradamente teremos:

a) Caso Clássico

A utilização das eqs (1.2.5), (12"-A) e (1.3.12) nos dá a energia livre variacional \bar{F} (ver eq. 14-A), cuja minimização com relação a Ω_q e η nos conduz as equações de estados

$$\mu^2 (\mu^2 - 1 + 6C\lambda - 12B\lambda^2) - 12Bt = 0$$

$$\mu^2 (\lambda - 3C\lambda^2 + 4B\lambda^3) - (3C - 12B\lambda)t = 0 \quad (1.3.13)$$

onde usamos o espectro de fonons dado por

$$\Omega_q^2 = 2\omega^2 \mu^2 (1 - \cos q) \quad (1.3.14)$$

e as variáveis reduzidas introduzidas no apêndice A.

Convém observar aqui que as eqs (1.3.13) são formalmente idênticas a (1.2.7), com a diferença que μ representa a velocidade do som renormalizada ao passo que ν é a frequência renormalizada de um oscilador.

b) Caso Quântico

Reescrevendo a Hamiltoniana (12"-A) na representação de 2a. quantização, obtemos após alguma álgebra, a energia livre variacional F (eq. 18-A), cuja minimização com relação a μ_q e λ nos dá

$$\mu(\mu^2 - 1 + 6C\lambda - 12B\lambda^2) - \frac{12B}{N} \sum_q \text{sen} q \coth\left(\frac{\mu \text{sen} q}{t}\right) = 0$$

$$\mu(\lambda - 3C\lambda^2 + 4B\lambda^3) - \frac{3C - 12B\lambda}{N} \sum_q \text{sen} q \coth\left(\frac{\mu \text{sen} q}{t}\right) = 0 \quad (1.3.15)$$

Estas equações reproduzem as equações (1.3.13) no limite $t \rightarrow \infty$ como era de se esperar. Por outro lado no limite $t \rightarrow 0$ estas equações nos dão a solução

$$\mu \sim \mu_0 + C_\mu t^2$$

$$\lambda \sim \lambda_0 + C_\lambda t^2 \quad (1.3.16)$$

onde μ_0 , λ_0 , C_μ e C_λ são funções implícitas dos parâmetros anarmônicos C e B conforme as equações definidas na pag. 132 do apêndice A. Nesta mesma seqüência estão indicadas no apêndice um conjunto de transformações que reproduzem as corres-

pendentes equações para ν_0 , λ_0 , C_v e C_λ da seção 1.2.

1.4 - CALOR ESPECÍFICO

O calor específico a volume constante com o tratamento variacional que temos utilizado é dado por

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \langle H \rangle_0 \quad (1.4.17)$$

Considerando então a expressão (1.4.17) para os casos de um oscilador e de uma cadeia linear de osciladores, obtemos o seguinte:

UM OSCILADOR:

a) Clássico

$$C_v = k_B \left(1 - \frac{t}{v} \frac{\partial v}{\partial t} \right) \quad (1.4.18)$$

onde usamos (1.2.1) e (1.2.7). O seu comportamento assintótico é dado por

$$C_v \sim \begin{cases} \frac{3k_B}{4} \left(1 + \frac{1-3C^2/4B}{6(12B)^{1/2}} t^{-1/2} \right) & \text{se } t \rightarrow \infty \\ k_B [1 - (6B - 9C^2)t] & \text{se } t \rightarrow 0 \end{cases} \quad (1.4.19)$$

Na fig. 4 (apêndice A) apresentamos o comportamento térmico qualitativo de C_v .

b) Quântico

$$C_v = \frac{1}{2} k_B v \frac{\partial}{\partial t} (\coth \frac{v}{2t}) \quad (1.4.20)$$

onde usamos (1.2.19). O comportamento assintótico de C_v para $t \rightarrow 0$ é dado neste caso por

$$C_v \sim 4v_0 \frac{e^{-v_0/t}}{t} \quad (1.4.21)$$

e para $t \rightarrow \infty$ é o mesmo dado em (1.4.9). Ver fig. 5 (apêndice A).

CADEIA LINEAR

a) Clássico

$$C_\mu = Nk_B \left(1 - \frac{t}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial t}\right) \quad (1.4.22)$$

Neste caso C_μ difere do caso de um oscilador (1.4.8) apenas pelo fator N .

b) Quântico

Neste caso obtemos

$$C_v = k_B \mu \frac{\partial}{\partial t} \sum_q \sin \frac{q}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\mu}{t} \sin \frac{q}{2} \right) \quad (1.4.23)$$

onde utilizamos as equações (12"-A) e (1.3.15). Pode ser facilmente verificado que (1.4.23), no limite clássico, reproduz (1.4.22). Por outro lado no limite $t \rightarrow 0$ temos

$$C_v \sim \left(\frac{N\pi k_B}{3\mu_0} \right) t \quad (1.4.24)$$

Ver na Fig. 6 (apêndice A) o comportamento térmico de C_V .

Se compararmos as equações (1.2.9) com (1.3.15) constatamos uma grande semelhança entre elas. A diferença está no fato que no 1º caso (um oscilador) a temperatura aparece na \coth num único termo ao passo que no 2º caso ela aparece numa soma tória de \coth . Podemos inferir que no caso de um cristal d -dimensional a expressão para C_V redundará numa somatória d -dimensional de \coth . Assim sendo o comportamento assintótico de C_V no $\lim t \rightarrow 0$ será $C_V \propto t^d$ como na aproximação de Debye. Por outro lado no limite $t \rightarrow \infty$ C_V deve apresentar o mesmo comportamento assintótico para qualquer dimensão d . Em resumo podemos escrever

$$\begin{aligned} \mu &\sim \mu_0 + C_\mu t^{d+1} & t \rightarrow D \\ \mu &\propto t^{1/4} & t \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (1.4.25)$$

onde C_μ está relacionada, para $d \geq 1$, a C_V por meio de uma transformação do tipo discutida no apêndice A, pag. 132.

1.5 - FATOR DE DEBYE-WALLER

O fator de Debye-Waller que se obtém com o presente tratamento para rede cúbica simples é dado por

$$W = \frac{3}{3} \frac{K^2 \hbar^2 T^2}{mk_B [\Theta(T)]^3} \int_0^{\Theta(T)/T} \left(\frac{1}{e^z - 1} + \frac{1}{2} \right) z dz \quad (1.5.26)$$

onde $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$ é o vetor de espalhamento (\vec{k} é o vetor de onda inicial e \vec{k}' o final), m a massa do átomo e $\Theta(T)$ a temperatura de Debye renormalizada. $\Theta(T)$ é dada por

$$\Theta(T) = \frac{\hbar \Omega_D}{k_B} = 2\hbar a q_D \omega_D(T) \quad (1.5.27)$$

onde a é o parâmetro cristalino, Ω_D a frequência de Debye e q_D o vetor de onda de Debye. Com uso de (1.4.25), (1.5.26) e (1.5.27) obtemos

$$W \sim \begin{cases} \frac{1}{16} (K^2/a^2 q_D) \left(\frac{3k_B}{b}\right)^{1/2} T^{1/2} & \text{se } t \rightarrow \infty \\ \alpha + \beta T^2 + \gamma T^4 & \text{se } t \rightarrow 0 \end{cases}$$

Ver as definições de α , β e γ no apêndice A, e na Fig. 7 (de A os gráficos comparativos da dependência com a temperatura dos fatores de Debye-Waller típicos nos casos harmônico e anarmônico).

1.6 - CONCLUSÃO

Neste capítulo, estudamos por meio do método variacional em mecânica estatística (clássica e quântica), a influência das anarmonicidades cúbica e quártica dos cristais reais sobre o comportamento térmico de propriedades tais como: expansão cristalina, temperatura de Debye, espectro de fonons, calor específico e fator de Debye-Waller.

Os resultados obtidos com a presente teoria para o fa-

tor de Debye-Waller, por exemplo, estão qualitativamente concordes com os resultados experimentais para Li^[56]. Estes resultados nos sugerem separar o comportamento térmico em quatro regiões típicas a saber: região I para temperaturas baixas onde os efeitos quânticos são importantes e W é quase independente de T ; região II para temperaturas intermediárias baixas onde a influência harmônica determina o conhecido crescimento linear de W com a temperatura; região III para temperaturas intermediárias altas onde a influência dos termos anarmônicos começam a se fazer sentir induzindo uma desaceleração do crescimento de W (a presente teoria prediz que $W \propto \sqrt{T}$); região IV para temperaturas altas, onde predominam as interações responsáveis pela fusão, que acelera o crescimento de W com a temperatura (o fenômeno de fusão está excluído da nossa teoria). As extensões destas 4 regiões dependem das massas dos átomos do cristal e dos valores relativos das constantes elásticas harmônicas e anarmônicas. A região III, por exemplo, praticamente não é detectada nos resultados para Al^[57] e Na^[58], os quais foram estudados respectivamente nas regiões 300 - 900^oK e 100 - 370^oK (convém lembrar que os seus pontos de fusões são respectivamente 933^oK e 371^oK). Podemos mencionar também algumas substâncias, as quais nas regiões estudadas (relativamente longe do ponto de fusão), ainda estão no regime linear (região II). São os casos, por exemplo, do Cu (observado na região 300 - 900^oK^[57]; ponto de fusão 1356^oK), Au (300-900^oK^[57]; 1336^oK), Fe (200 - 1100^oK^[58]; 1809^oK), Mo (100 - 500^oK^[58], 2890^oK) e do Cr (100 - 500^oK^[58]; 2130^oK). O Li, entretanto (estudado na região 4,2 - 300^oK; ponto de fusão 453^oK), apresenta as quatro regiões conforme se pode ver na Fig. 1.1b (Fig. 7 da ref. 56).

Outra predição qualitativamente satisfatória de nossa

teoria é a existência do mínimo que a temperatura de Debye $\theta(T)$ apresenta a baixas temperaturas no Cu, Al, Ag, Au e Pb [59,60]. Por outro lado, o espectro de fonon tem um comportamento térmico dado exclusivamente pela temperatura de Debye, que conforme se pode ver de (1.3.14) e (1.5.27) aparece como um fator multiplicativo no espectro.

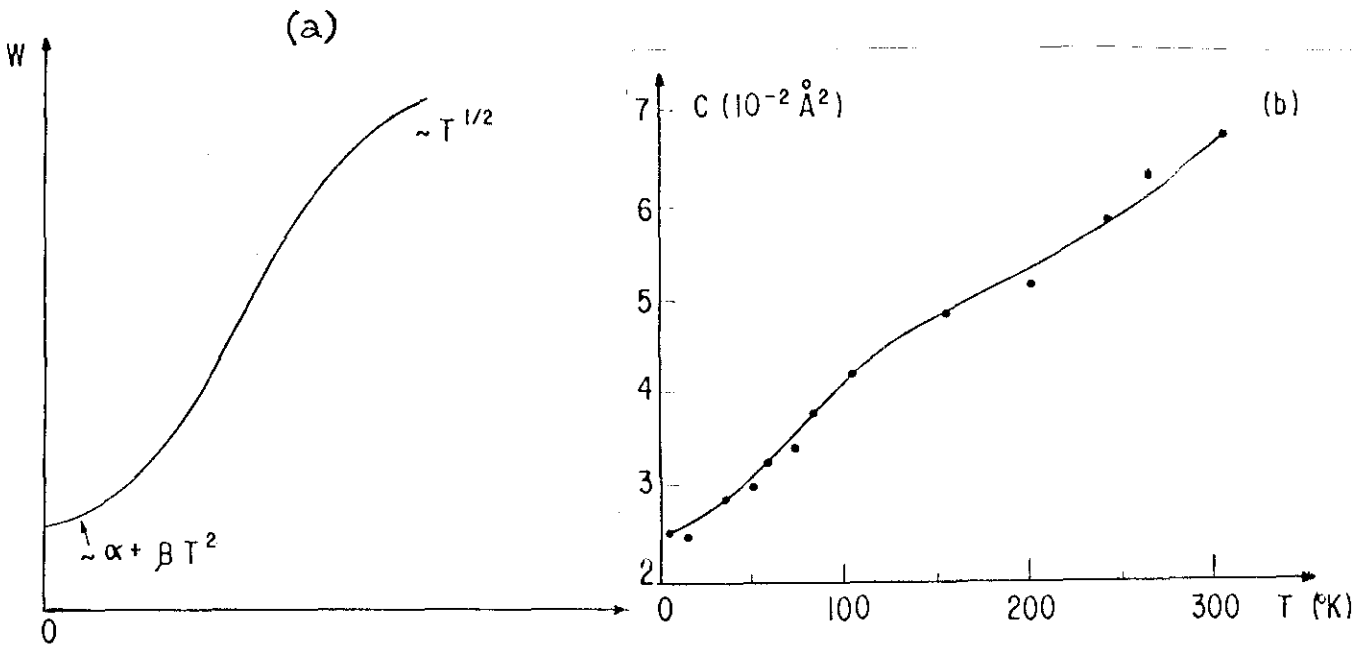


Fig. 1.1 - Dependência térmica do fator de Debye-Waller W : (a) resultados qualitativos conforme a presente teoria (ver também Fig. 7 do apêndice A); (b) medidas efetuadas sobre o Li (ver Fig. 7 da ref. 56); $C = \lim_{Q \rightarrow 0} 2W/Q^2$ onde \vec{Q} é o vetor de onda de espalhamento (isto é, C corresponde a contribuição, dependente de Q^2 à W).

CAPÍTULO II

DIMERIZAÇÃO DO MODELO XY NA AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO

2.1 - INTRODUÇÃO

A partir deste ponto retomamos o tema central da tese, isto é, a discussão da transição spin-Peierls no modelo XY quase-unidimensional. Neste caso a temperatura renormaliza o espectro fonônico de maneira muito mais drástica do que aquela observada no capítulo anterior. A problemática spin-Peierls envolvendo o modelo XY, foi iniciada por Pincus^[38] no início dos anos 70, o qual mostrou que uma cadeia linear anti-ferromagnética XY de spin 1/2, é instável à temperatura nula com relação à dimerização. Logo depois, Beni e Pincus^[39] mostraram que esta instabilidade induz uma transição de fase de 2^a ordem, entre as fases uniforme e dimerizada, admitindo que estas fases são as únicas a serem consideradas. Dubois e Carton^[40] provaram que de fato a ordem que surge à temperatura crítica T_c , quando se vem de altas temperaturas, é a dimerizada. O propósito deste capítulo, portanto, será estudar o que ocorre a temperaturas inferiores a T_c ou mais especificamente, verificar qual das seguintes possibilidades acontece para $T < T_c$:

- 1) o sistema permanece puramente dimerizado;
- 2) surge outra ordem estrutural superposta ou não à dimerizada.

Podemos antecipar aqui os nossos resultados (ver apêndice B), di

zendo que a primeira possibilidade é a que se verifica. Esta conclusão constitui uma justificativa a posteriori, para os cálculos da energia livre, parâmetro de ordem e calor específico, apresentados nas referências [10,11,39,40], onde foi de fato considerada uma pura dimerização para a fase ordenada do modelo XY, na ausência de campo magnético externo. Na discussão deste problema procedemos da seguinte forma: consideramos inicialmente uma Hamiltoniana para cadeia XY de spin 1/2 em que são admitidas todas as modulações estruturais possíveis. Por meio da transformação de Jordan-Wigner [61] (que passa da representação de spins para a de pseudo-fermions), seguida de uma transformação de Fourier, escrevemos esta Hamiltoniana em termos dos operadores de pseudo-fermions no espaço dos momentos, convenientemente apresentada na forma $H = H_0 + V$. H_0 representa a Hamiltoniana da fase dimerizada pura e V a superposição de todas as outras modulações estruturais. Colocada desta forma fazemos perturbação de segunda ordem com o método das funções de Green dependentes da temperatura considerando V como perturbação [62]. Com este tratamento obtemos uma energia livre do tipo teoria de Landau, que nos permite concluir no sentido indicado. Detalhemos a seguir o que acabamos de expor.

2.2 - ENERGIA LIVRE

Consideremos uma cadeia linear cíclica constituída de $2N$ spins $\frac{1}{2}$ com Hamiltoniana magnética dada por

$$H_m = - \sum_{j=1}^N \{ J_{2j-1} (S_{2j-1}^x S_{2j}^x + S_{2j-1}^y S_{2j}^y) + J_{2j} (S_{2j}^x S_{2j+1}^x + S_{2j}^y S_{2j+1}^y) \} \quad (2.2.1)$$

onde admitimos apenas interação entre primeiros vizinhos e onde para futura conveniência a separamos em termos de interações ímpares e pares. Por meio da transformação de Jordan-Wigner^[61] dada por

$$a_j = \left(\prod_{i=0}^{j-1} 2S_i^z \right) S_j^+ \quad (2.2.2)$$

introduzimos os operadores criação e destruição de pseudo-férmions (o complemento "pseudo" se deve ao fato dos férmions associados a esta transformação não serem dotados de spin) que satisfazem as seguintes regras de anti-comutação

$$\begin{aligned} [a_j, a_j^+]_- &= \delta_{jj}, \\ [a_j, a_j]_- &= [a_j^+, a_j^+]_- = 0 \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

Em termos destes operadores

$$S_j^+ S_{j+1}^- = a_j^+ a_{j+1} \quad (2.2.4)$$

onde

$$S^\pm = S^x \pm iS^y$$

e

$$S_j^z = \frac{1}{2} - a_j^+ a_j \quad (2.2.5)$$

Portanto introduzindo (2.2.2) em (2.2.1) temos

$$H_m = - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N J_{2j-1} (a_{2j-1}^+ a_{2j} + a_{2j}^+ a_{2j-1}) +$$

$$+ J_{2j} (a_{2j}^+ a_{2j+1} + a_{2j+1}^+ a_{2j}) \quad (2.2.6)$$

Utilizando em seguida as transformadas de Fourier

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i(2j-1)k} a_{2j-1} \quad (2.2.7)$$

$$\bar{b}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i2jk} a_{2j}$$

$$J_q = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i(2j-1)q} J_{2j-1}$$

$$\bar{J}_q = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i2jq} J_{2j} \quad (2.2.7')$$

onde $-\frac{\pi}{2} < k, q \leq \frac{\pi}{2}$ (note que estamos considerando um parâmetro cristalino unitário), obtemos

$$H_m = - \frac{1}{2} \sum_q \{ J_q \sum_k [e^{-i(k-q)} b_k^+ \bar{b}_{k-q} + e^{ik} \bar{b}_k^+ b_{k-q}] +$$

$$+ \bar{J}_q \sum_k [e^{-i(k-q)} \bar{b}_k^+ b_{k-q} + e^{ik} b_k^+ \bar{b}_k] \} \quad (2.2.8)$$

Por conveniência separamos (2.2.8) em dois termos da forma

$$H_m = H_0^{(2)} + V \quad (2.2.9)$$

onde $H_0^{(2)}$ representa a contribuição associada a dimerização pura (modo ótico $q = 0$ na zona de Brillouin reduzida; o superíndice indica a ordem dimerizada). A seguir, pretendendo diagonalizar $H_0^{(2)}$, vamos escrevê-la em forma matricial (ver apêndice C, ex-

pressão (C.11)), segue então

$$H_0^{(2)} = \sum_k (b_k^+ \bar{b}_k^+) (M_k) \begin{pmatrix} b_k \\ \bar{b}_k \end{pmatrix} \quad (2.2.10)$$

onde

$$(M_k) = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2}(J_0 e^{-ik} + \bar{J}_0 e^{ik}) \\ -\frac{1}{2}(J_0 e^{ik} + \bar{J}_0 e^{-ik}) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.11)$$

Existe uma matriz unitária (S_k) que diagonaliza M_k , portanto

$$(b_k^+ \bar{b}_k^+) (S_k) (S_k)^{-1} (M_k) (S_k) (S_k)^{-1} = (\alpha_k^+ \beta_k^+) M_k^d \begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix} \quad (2.2.12)$$

onde

$$M_k^d = J \begin{pmatrix} \epsilon_k^\alpha & 0 \\ 0 & \epsilon_k^\beta \end{pmatrix} \quad (2.2.13)$$

portanto (2.2.10) resulta

$$H_0^{(2)} = \sum_k J (\epsilon_k^\alpha \alpha_k^+ \alpha_k + \epsilon_k^\beta \beta_k^+ \beta_k) \quad (2.2.14)$$

onde

$$J \equiv \frac{|J_0 + \bar{J}_0|}{2} \quad (2.2.15)$$

$$-\epsilon_k^\alpha = \epsilon_k^\beta \equiv \epsilon_k \equiv (\cos^2 k + n_0^2 \sin^2 k)^{1/2} \quad (2.2.16)$$

com

$$\eta_0 \equiv \left| \frac{J_0 - \bar{J}_0}{J_0 + \bar{J}_0} \right| \quad (2.2.17)$$

e

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_k + \beta_k)$$

$$\bar{b}_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_k - \beta_k)e^{i\theta_k} \quad (2.2.18)$$

com

$$\theta_k \equiv \arctg(\eta_0 \operatorname{tg} k). \quad (2.2.19)$$

O segundo termo de H_m dada em (2.2.9) escrito em função dos novos operadores resulta

$$V = \sum_{q \neq 0} \sum_k [\Lambda_{kq} (\alpha_k^+ \alpha_{k-q} - \beta_k^+ \beta_{k-q}) + \Lambda'_{kq} (\alpha_k^+ \beta_{k-q} - \beta_k^+ \alpha_{k-q})] \quad (2.2.20)$$

onde

$$\Lambda_{kq} \equiv -\frac{1}{4} \{ J_q [e^{-i(k-q-\theta_{k-q})} + e^{i(k-\theta_k)}] + \bar{J}_q [e^{-i(k-q+\theta_k)} + e^{i(k+\theta_{k-q})}] \} \quad (2.2.21)$$

$$\Lambda'_{kq} \equiv -\frac{1}{4} \{ J_q [e^{-i(k-q-\theta_{k-q})} - e^{i(k-\theta_k)}] + \bar{J}_q [e^{i(k+\theta_{k-q})} - e^{-i(k-q+\theta_k)}] \} \quad (2.2.22)$$

Vamos agora calcular a contribuição magnética F_m , \bar{a}

energia livre do sistema, considerando V como uma perturbação a $H_0^{(2)}$. De acordo com o método perturbativo das funções de Green dependentes da temperatura, podemos escrever F_m como (ver também ref. 62)

$$F_m = -\frac{1}{\beta} \ln \langle S \rangle + F_0^{(2)} = F_0^{(2)} + F_1^{(2)} + F_2^{(2)} + \dots \quad (2.2.23)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, $F_0^{(2)}$ é a energia livre magnética associada a $H_0^{(2)}$,

$$S \equiv T_\tau \exp\left\{-\int_0^{\beta\hbar} V_{int}(\tau) d\tau\right\} \quad (2.2.24)$$

onde T_τ é o operador cronológico, e $V_{int}(\tau)$ é o potencial V escrito na representação de interação, introduzido por

$$V_{int}(\tau) = e^{H_0^{(2)}\tau/\hbar} V e^{-H_0^{(2)}\tau/\hbar} \quad (2.2.25)$$

Prova-se que

$$\begin{aligned} F_n^{(2)} &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{\hbar}\right)^n \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \\ &\dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_n <T_\tau | V_{int}(\tau_1) \dots \\ &\dots V_{int}(\tau_n) |>_{con} \end{aligned} \quad (2.2.26)$$

onde $n = 1, 2, \dots$, e o subíndice do valor médio $\langle \dots \rangle_{con}$ indica que somente os diagramas conexos contribuem. Por simetria os termos ímpares de (2.2.23) não contribuem, e considerando somente o termo de 2a. ordem, (2.2.23) reduz-se a $F_m = F_0^{(2)} + F_2^{(2)}$, onde

$$F_0^{(2)} = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} e^{-\beta H_0^{(2)}} = -\frac{2}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \ln 2 \text{ch} \left(\frac{J \epsilon_{\mathbf{k}}}{2k_B T} \right) \quad (2.2.27)$$

onde usamos (2.2.14) e (2.2.16). O cálculo de $F_2^{(2)}$ segue de (2.2.26), portanto

$$F_2^{(2)} = -\frac{k_B T}{2\hbar^2} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \int_0^{\hbar\beta} d\tau_2 < T_{\tau} [V_{\text{int}}(\tau_1) V_{\text{int}}(\tau_2)] >_{\text{con}} \quad (2.2.28)$$

onde com a utilização das equações (2.2.20) - (2.2.22) e aplicação do teorema de Wick, verificamos que

$$\begin{aligned} < T_{\tau} [V_{\text{int}}(\tau_1) V_{\text{int}}(\tau_2)] >_{\text{con}} = \\ & - \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ q \neq 0}} |\Lambda_{\mathbf{k}q}|^2 < T_{\tau} [\alpha_{\mathbf{k}}^+(\tau_1) \alpha_{\mathbf{k}}(\tau_2)] >_0 < T_{\tau} [\alpha_{\mathbf{k}-q}^+(\tau_2) \alpha_{\mathbf{k}-q}(\tau_1)] >_0, \\ & - \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ q \neq 0}} |\Lambda_{\mathbf{k}q}|^2 < T_{\tau} [\beta_{\mathbf{k}}^+(\tau_1) \beta_{\mathbf{k}}(\tau_2)] >_0 < T_{\tau} [\beta_{\mathbf{k}-q}^+(\tau_2) \beta_{\mathbf{k}-q}(\tau_1)] >_0, \\ & - \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ q \neq 0}} |\Lambda_{\mathbf{k}q}'|^2 < T_{\tau} [\alpha_{\mathbf{k}}^+(\tau_1) \alpha_{\mathbf{k}}(\tau_2)] >_0 < T_{\tau} [\beta_{\mathbf{k}-q}^+(\tau_2) \beta_{\mathbf{k}-q}(\tau_1)] >_0, \\ & - \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ q \neq 0}} |\Lambda_{\mathbf{k}q}'|^2 < T_{\tau} [\beta_{\mathbf{k}}^+(\tau_1) \beta_{\mathbf{k}}(\tau_2)] >_0 < T_{\tau} [\alpha_{\mathbf{k}-q}^+(\tau_2) \alpha_{\mathbf{k}-q}(\tau_1)] >_0 \quad (2.2.29) \end{aligned}$$

Os valores médios dos pares de operadores que aparecem em (2.2.29), são funções de Green definidas como

$$\begin{aligned} G_{\alpha}^{(0)}(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau_2) &\equiv - < T_{\tau} [\alpha_{\mathbf{k}}^+(\tau_1) \alpha_{\mathbf{k}}(\tau_2)] >_0 \\ G_{\beta}^{(0)}(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau_2) &\equiv - < T_{\tau} [\beta_{\mathbf{k}}^+(\tau_1) \beta_{\mathbf{k}}(\tau_2)] >_0 \quad (2.2.30) \end{aligned}$$

para as famílias α e β respectivamente. Estas funções de Green

possuem propriedades cíclicas no intervalo $[-\frac{\hbar}{k_B T}, \frac{\hbar}{k_B T}]$, o que nos permite expandi-las em série de Fourier, portanto

$$G_{\alpha, \beta}^{(0)}(k, \tau_1 - \tau_2) = \frac{k_B T}{\hbar} \sum_n e^{-i\omega_n(\tau_1 - \tau_2)} G_{\alpha, \beta}^{(0)}(k, \omega_n) \quad (2.2.31)$$

cuja inversa é dada por

$$G_{\alpha, \beta}^{(0)}(k, \omega_n) = \int_0^{\hbar/k_B T} e^{i\omega_n(\tau_1 - \tau_2)} G_{\alpha, \beta}^{(0)}(k, \tau_1 - \tau_2) d(\tau_1 - \tau_2) \quad (2.2.32)$$

e onde

$$\omega_n = \frac{(2n+1)\pi k_B T}{\hbar}, \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.2.33)$$

(para fêrmions, como é o nosso caso).

Nos deteremos um pouco, agora, no cálculo das funções de Green $G_{\alpha, \beta}(k, \omega)$ dadas por (2.2.32), com as quais desejamos trabalhar. Neste sentido vamos, em primeiro lugar, expressar os operadores $\alpha(\tau)$ e $\beta(\tau)$ na representação de Schrödinger, segue então de (2.2.14) e (2.2.25)

$$\begin{aligned} \alpha_k^+(\tau_1) &= e^{H_0^{(2)}\tau_1/\hbar} \alpha_k^+ e^{-H_0^{(2)}\tau_1/\hbar} = \alpha_k^+ e^{J\epsilon_k^\alpha \tau_1/\hbar} \\ \alpha_k(\tau_2) &= e^{H_0^{(2)}\tau_2/\hbar} \alpha_k e^{-H_0^{(2)}\tau_2/\hbar} = \alpha_k e^{J\epsilon_k^\alpha \tau_2/\hbar} \end{aligned} \quad (2.2.34)$$

substituindo (2.2.34) em (2.2.30) obtemos (para $\beta(\tau)$ é análogo)

$$\begin{aligned} G_\alpha^{(0)}(k, \tau_1 - \tau_2) &= -\langle \alpha_k^+ \alpha_k \rangle_0 e^{J\epsilon_k^\alpha (\tau_1 - \tau_2)/\hbar} \\ G_\beta^{(0)}(k, \tau_1 - \tau_2) &= -\langle \beta_k^+ \beta_k \rangle_0 e^{J\epsilon_k^\beta (\tau_1 - \tau_2)/\hbar} \end{aligned} \quad (2.2.35)$$

onde $\langle \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_0} \rangle$ e $\langle \beta_{\mathbf{k}}^+ \beta_{\mathbf{k}_0} \rangle$ podem ser escritas em termos dos números de ocupações $n_\alpha(\mathbf{k})$ e $n_\beta(\mathbf{k})$, dados por

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_0} \rangle &= n_\alpha(\mathbf{k}) = [\exp(J\varepsilon_{\mathbf{k}}^\alpha/k_B T) + 1]^{-1} \\ \langle \beta_{\mathbf{k}}^+ \beta_{\mathbf{k}_0} \rangle &= n_\beta(\mathbf{k}) = [\exp(J\varepsilon_{\mathbf{k}}^\beta/k_B T) + 1]^{-1} \end{aligned} \quad (2.2.36)$$

Portanto, com uso de (2.2.32), (2.2.35) e (2.2.36) obtemos

$$G_\alpha^{(0)}(\mathbf{k}, \omega_n) = -n_\alpha(\mathbf{k}) \int_0^{\hbar/k_B T} e^{(i\omega_n + J\varepsilon_{\mathbf{k}}^\alpha/\hbar)(\tau_1 - \tau_2)} d(\tau_1 - \tau_2)$$

(analogamente para $G_\beta^{(0)}$). É fácil verificar agora que

$$G_{\alpha, \beta}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \frac{J\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha, \beta}}{\hbar}} \quad (2.2.37)$$

onde utilizamos também (2.2.33).

Retornando agora a expressão da energia livre $F_2^{(2)}$ dada por (2.2.28) e introduzindo (2.2.29) escrita em termos da definição da função de Green (2.2.30) obtemos

$$\begin{aligned} F_2^{(2)} = \frac{k_B T}{2\hbar^2} \Sigma \int_0^{\hbar/k_B T} d\tau_1 \int_0^{\hbar/k_B T} d\tau_2 \{ & |\Lambda_{\mathbf{k}q}|^2 |G_\alpha^{(0)}(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau_2) G_\alpha^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \tau_2 - \tau_1) \\ & + G_\beta^{(0)}(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau_2) G_\beta^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \tau_1 - \tau_2)|^2 + \\ & + |\Lambda_{\mathbf{k}q}|^2 |G_\alpha^{(0)}(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau_2) G_\beta^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \tau_2 - \tau_1) + \\ & + G_\beta^{(0)}(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau_2) G_\alpha^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \tau_2 - \tau_1)|^2 \} \end{aligned}$$

A seguir, fazendo uso da expansão de Fourier (2.2.31), e de (2.

2.33), obtemos

$$\begin{aligned}
 F_2^{(2)} = & \frac{k_B T}{2\hbar^2} \sum_{q \neq 0} \sum_k \sum_{n, n'} \left\{ |\Lambda_{kq}|^2 [G_\alpha^{(0)}(k, \omega_n) G_\alpha^{(0)}(k-q, \omega_{n'}) + \right. \\
 & \left. + G_\beta^{(0)}(k, \omega_n) G_\beta^{(0)}(k-q, \omega_{n'})] + \right. \\
 & \left. + |\Lambda'_{kq}|^2 [G_\alpha^{(0)}(k, \omega_n) G_\beta^{(0)}(k-q, \omega_{n'}) + G_\beta^{(0)}(k, \omega_n) G_\alpha^{(0)}(k-q, \omega_{n'})] \right\} \times \\
 & \times \left\{ \left[\int_0^{\hbar/k_B T} \frac{d\tau_1}{\hbar/k_B T} e^{-2\pi i(n-n')\frac{k_B T}{\hbar}\tau_1} \right] \left[\int_0^{\hbar/k_B T} \frac{d\tau_2}{\hbar/k_B T} e^{-2\pi i(n'-n)\frac{k_B T}{\hbar}\tau_2} \right] \right\}
 \end{aligned}$$

onde as integrais em τ resultam

$$\int_0^{\hbar/k_B T} \frac{d\tau}{\hbar/k_B T} e^{-2\pi i(n-n')\frac{k_B T}{\hbar}\tau} = \begin{cases} 1 & \text{se } n = n' \\ 0 & \text{se } n \neq n' \end{cases}$$

portanto

$$F_2^{(2)} = \sum_{q \neq 0} \sum_k \{ |\Lambda_{kq}|^2 G(k, q) + |\Lambda'_{kq}|^2 G'(k, q) \} \quad (2.2.38)$$

onde

$$\begin{aligned}
 G(k, q) \equiv & \frac{k_B T}{2\hbar^2} \sum_{\omega_n} [G_\alpha^{(0)}(k, \omega_n) G_\alpha^{(0)}(k-q, \omega_n) + \\
 & + G_\beta^{(0)}(k, \omega_n) G_\beta^{(0)}(k-q, \omega_n)] \quad (2.2.39)
 \end{aligned}$$

$$G'(k, q) \equiv \frac{k_B T}{2\hbar^2} \sum_{\omega_n} [G_\alpha^{(0)}(k, \omega_n) G_\beta^{(0)}(k-q, \omega_n) + G_\beta^{(0)}(k, \omega_n) G_\alpha^{(0)}(k-q, \omega_n)]$$

Veja na Fig.2.1 a representação diagramática dos termos da expressão (2.2.39)

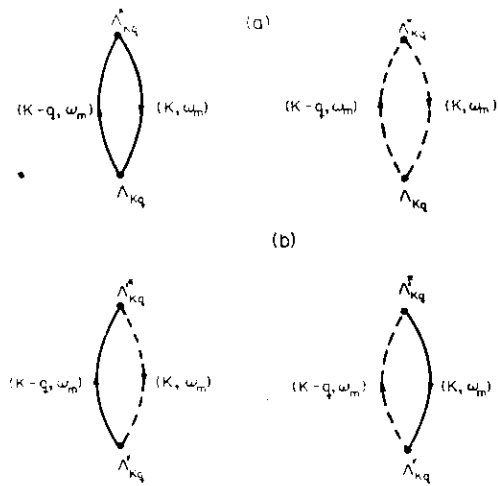


Fig.2.1 - Diagramas de Feynman associados a contribuição magnética de 2a. ordem a energia livre; as linhas cheias (tracejadas) correspondem aos propagadores $-\alpha$ ($-\beta$). (a) representam os termos de G e (b) os termos de G' das expressões (2.2.39)

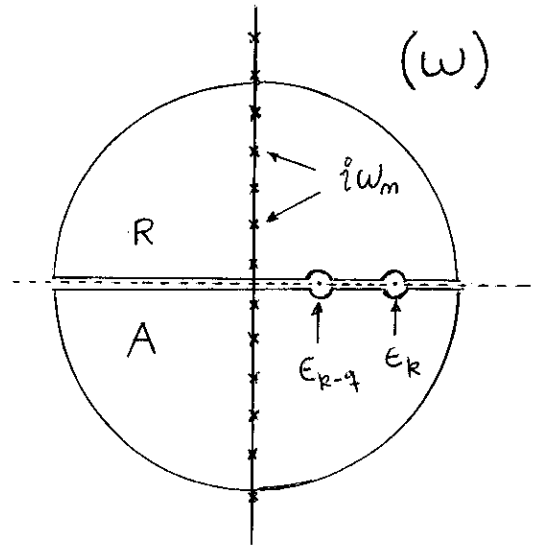


Fig.2.2 - Integral de contorno no plano complexo (ω), que substitui a soma infinita sobre ω_n

Neste ponto, usando as propriedades analíticas das funções de Green, vamos efetuar a soma sobre as frequências ω_n nas expressões (2.2.39). Portanto, através de técnica da teoria de variáveis complexas, é possível substituir esta soma por uma integral de contorno como mostra a Fig. 2.2 (ver também ref. 64). Segue, então, para o primeiro termo de $G(k, q)$ em (2.2.39), por exemplo:

$$\begin{aligned} \sum_n G_\alpha^{(0)}(k, \omega_n) G_\alpha^{(0)}(k-q, \omega_n) &= \\ &= \frac{\hbar}{2\pi k_B T i} \oint G_\alpha^{RA}(k, \omega) G_\alpha^{RA}(k-q, \omega) n(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (2.2.40)$$

onde $n(\omega)$ é uma função que tem polos simples nos pontos $\omega = i\omega_n$, dada por

$$n(\omega) = (e^{\hbar\omega/k_B T} + 1)^{-1} \quad (2.2.41)$$

e \bar{G}^{RA} coincide, no plano complexo superior, com \bar{G}^R (função de Green retardada que é analítica neste plano) e, no plano complexo inferior, com \bar{G}^A (função de Green avançada que é analítica neste plano), para as quais existem as relações

$$G_{\alpha,\beta}^{(0)}(k, \omega_n) = \bar{G}_{\alpha}^R(k, i\omega_n) \quad \text{se } \omega_n > 0$$

e

$$\bar{G}_{\alpha}^R(k, \omega_n) = [\bar{G}_{\alpha}^A(k, \omega_n)]^* \quad (2.2.42)$$

As funções de Green \bar{G}^R e \bar{G}^A são dadas por

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\alpha}^R(k, \omega) &= (\omega - \frac{J}{\hbar}\epsilon_k^{\alpha} + i\eta)^{-1} \\ \bar{G}_{\alpha}^A(k, \omega) &= (\omega - \frac{J}{\hbar}\epsilon_k - i\eta)^{-1} \end{aligned} \quad (2.2.43)$$

onde a quantidade $i\eta$ é introduzida no denominador para evitar a divergência da integral no eixo real. Vemos de (2.2.43) que $\bar{G}^{RA} \sim \frac{1}{\omega}$ se $|\omega| \rightarrow \infty$, portanto a integral ao longo do contorno C se anula (lema de Jordan) e somente as integrais ao longo do eixo real contribuem. De (2.2.40) podemos escrever então

$$\begin{aligned} \oint_C \bar{G}_{\alpha}^{RA}(k, \omega) \bar{G}_{\alpha}^{RA}(k-q, \omega) n(\omega) d\omega &= \int_{-\infty}^{\infty} \bar{G}_{\alpha}^R(k, \omega) \bar{G}_{\alpha}^R(k-q, \omega) n(\omega) d\omega + \\ &+ \int_{\infty}^{-\infty} \bar{G}_{\alpha}^A(k, \omega) \bar{G}_{\alpha}^A(k-q, \omega) n(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (2.2.44)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} [\bar{G}_{\alpha}^R(k, \omega) \bar{G}_{\alpha}^R(k-q, \omega) - \bar{G}_{\alpha}^A(k, \omega) \bar{G}_{\alpha}^A(k-q, \omega)] n(\omega) d\omega$$

com uso de (2.2.42) podemos prosseguir escrevendo

$$\begin{aligned} &= 2i \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} [\bar{G}_{\alpha}^R(k, \omega) \bar{G}_{\alpha}^R(k-q, \omega)] n(\omega) d\omega \\ &= 2i \int_{-\infty}^{\infty} \{ \text{Im} \bar{G}_{\alpha}^R(k, \omega) \text{Re} \bar{G}_{\alpha}^R(k-q, \omega) + \\ &\quad + \text{Im} \bar{G}_{\alpha}^R(k-q, \omega) \text{Re} \bar{G}_{\alpha}^R(k, \omega) \} n(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (2.2.45)$$

Formalmente podemos escrever \bar{G}_{α}^R , dada por (2.2.43), como

$$\bar{G}_{\alpha}^R(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \frac{J}{\hbar} \epsilon_k^{\alpha} + i\eta} = P \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{\alpha}} - i\pi \delta(\omega - \frac{J}{\hbar} \epsilon_k^{\alpha}) \quad (\eta \rightarrow 0) \quad (2.2.46)$$

onde P representa a operação para calcular o valor principal. Por meio de (2.2.46) podemos escrever (2.2.45) como

$$\begin{aligned} &-2\pi i P \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\delta(\omega - \frac{J}{\hbar} \epsilon_k^{\alpha})}{\omega - \frac{J}{\hbar} \epsilon_{k-q}^{\alpha}} + \frac{\delta(\omega - \frac{J}{\hbar} \epsilon_{k-q}^{\alpha})}{\omega - \frac{J}{\hbar} \epsilon_k^{\alpha}} \right\} n(\omega) d\omega \\ &= - \frac{2\pi \hbar i}{J} \frac{n(\epsilon_k^{\alpha}) - n(\epsilon_{k-q}^{\alpha})}{\epsilon_k^{\alpha} - \epsilon_{k-q}^{\alpha}} \end{aligned} \quad (2.2.47)$$

Finalmente a soma nas frequências ω_n , dada por (2.2.40), resulta de (2.2.41) e (2.2.44) - (2.2.47)

$$\sum_n G_{\alpha}^{(0)}(k, \omega_n) G_{\alpha}^{(0)}(k-q, \omega_n) = \frac{\hbar^2}{2Jk_B T} \frac{\text{th} \frac{J \epsilon_k^{\alpha}}{2k_B T} - \text{th} \frac{J \epsilon_{k-q}^{\alpha}}{2k_B T}}{\epsilon_k^{\alpha} - \epsilon_{k-q}^{\alpha}} \quad (2.2.48)$$

Procedendo da mesma forma com os outros três termos das expressões (2.2.39) obtemos

$$G(k, q) = \frac{1}{J} \frac{\text{th} \frac{\epsilon_k^\alpha}{2t} - \text{th} \frac{\epsilon_{k-q}^\alpha}{2t}}{\epsilon_k^\alpha - \epsilon_{k-q}^\beta}$$

$$G'(k, q) = \frac{1}{J} \frac{\text{th} \frac{\epsilon_k^\alpha}{2t} - \text{th} \frac{\epsilon_{k-q}^\beta}{2t}}{\epsilon_k^\alpha - \epsilon_{k-q}^\beta} \quad (2.2.49)$$

onde introduzimos a temperatura reduzida definida como

$$t \equiv \frac{k_B T}{J} \quad (2.2.50)$$

Vamos agora considerar a contribuição elástica $F_e^{(2)}$ à energia livre do sistema. Ao contrário da contribuição magnética, a elástica é tratada aproximadamente, ou seja, na chamada aproximação adiabática [63], onde se considera apenas as posições médias dos spins. As flutuações estruturais assim desprezadas, torna possível obter temperaturas críticas não nulas, que sabemos ser falso em sistemas estritamente unidimensionais. Entretanto torna-se aplicável na descrição de substâncias reais do tipo TTF-BDT e alcalinos - TCNQ que embora quase-unidimensionais no que concerne as interações magnéticas são tri-dimensionais do ponto de vista das interações cristalinas (justificando assim o uso da aproximação adiabática). Além disso desprezaremos também as contribuições elásticas anarmônicas (no cap. IV estudaremos a sua influência e veremos que é restrita), portanto temos

$$F_e = \sum_{j \neq l} \frac{2N C}{12} (x_{j+1} - x_j)^2$$

$$= NC \sum_q \{ |x_q|^2 + |\bar{x}_q|^2 - \cos q (x_q \bar{x}_q^* + \bar{x}_q x_q^*) \} \quad (2.2.51)$$

onde C é a constante elástica harmônica, x_j a posição média do j -ésimo spin (com relação a sua posição na fase uniforme) e

$$x_q = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{-i2jq} x_{2j}$$

$$\bar{x}_q = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{-i(2j-1)q} x_{2j-1} \quad (2.2.52)$$

Vamos agora retornar a contribuição magnética. Se admitirmos que a interação entre os spins primeiros vizinhos tem uma constante de acoplamento caracterizada por $J(u)$ onde u representa um incremento à distância entre dois spins (com relação às suas posições na cadeia uniforme) e expandirmos considerando apenas a dependência linear (no cap. VII discutiremos casos mais gerais), teremos

$$J(u) = J(0) + J'(0)u \quad (2.2.53)$$

e portanto

$$J_{2j} = J(0) + J'(0) [x_{2j+1} - x_{2j}]$$

$$J_{2j-1} = J(0) + J'(0) [x_{2j} - x_{2j-1}] \quad (2.2.54)$$

Usando em seguida (2.2.7') e (2.2.54) obtemos

$$J_q = J(0) \delta_{q,0} + J'(0) [\bar{x}_q e^{-iq} - x_q]$$

$$\bar{J}_q = J(0) \delta_{q,0} + J'(0) [x_q e^{-iq} - \bar{x}_q] \quad (2.2.55)$$

As relações (2.2.55) levadas nas definições (2.2.15) e (2.2.17) nos dão

$$J = |J(0)| \quad (2.2.56)$$

e

$$\eta_0 = \left[\frac{J'(0)}{J(0)} (\bar{x}_0 - x_0) \right] \quad (2.2.57)$$

Substituindo ainda (2.2.55) nas definições (2.2.21) e (2.2.22) e os resultados na equação (2.2.38), obtemos $F_2^{(2)}$, que adicionada a $F_0^{(2)}$ (dada por (2.2.27)) e a $F_e^{(2)}$ (dada por (2.2.51)) nos fornecem a energia livre total

$$\begin{aligned} F &= F_0^{(2)} + F_2^{(2)} + F_e^{(2)} \\ &= F_0^{(2)} + \sum_{q \neq 0} \{ M_q (|x_q|^2 + |\bar{x}_q|^2) - N_q x_q \bar{x}_q^* - N_q^* x_q^* \bar{x}_q \} + \\ &\quad + NC |x_0 - \bar{x}_0|^2 \end{aligned} \quad (2.2.58)$$

onde

$$\begin{aligned} M_q &\equiv NC + \frac{N}{2\pi} |J'(0)|^2 \int_0^{\pi/2} dk \{ G(k, q) [\cos^2(k - \theta_{k, q}) + \cos^2(k + \theta_{k, q}) - \\ &\quad - 2\cos q \cos(k - \theta_{k, q}) \cos(k + \theta_{k, q})] + G'(k, q) [\sin^2(k - \theta_{k, q}) + \\ &\quad + \sin^2(k + \theta_{k, q}) + 2\cos q \sin(k - \theta_{k, q}) \sin(k + \theta_{k, q})] \} \\ N_q &\equiv NC \cos q + \frac{N}{2\pi} |J'(0)|^2 \int_0^{\pi/2} dk \{ G(k, q) [e^{-iq} \cos^2(k - \theta_{k, q}) \end{aligned} \quad (2.2.59)$$

$$+ e^{iq} \cos^2(k+\theta_{k,q}) - 2 \cos(k-\theta_{k,q}) \cos(k+\theta_{k,q})] + G'(k,q) \times \\ [e^{-iq} \sin^2(k-\theta_{k,q}) + e^{iq} \sin^2(k+\theta_{k,q}) + 2 \sin(k-\theta_{k,q}) \sin(k+\theta_{k,q})]$$

com

$$\theta_{k,q} \equiv \frac{1}{2}(\theta_k + \theta_{k-q}) \quad (2.2.60)$$

e onde $G(k,q)$, $G'(k,q)$ e θ 's são dadas respectivamente pelas relações (2.2.49) e (2.2.19). Convém notar ainda que utilizamos na equação (2.2.59) o limite termodinâmico $N \rightarrow \infty$ (limite quase-contínuo). Se diagonalizarmos agora a energia livre obtida em (2.2.59) e a escrevermos em função de variáveis reduzidas teremos finalmente

$$f = f_0^{(2)} + \frac{1}{2} \sum (\omega_q^2 \eta_q^2 + \omega_q'^2 \eta_q'^2) + K \eta_0^2 \quad (2.2.61)$$

onde

$$f \equiv F/NJ,$$

$$f_0^{(2)} \equiv F_0^{(2)}/NJ, \quad (2.2.62)$$

$$\omega_q^2 = m_q + |n_q|,$$

$$\omega_q'^2 = m_q - |n_q|, \quad (2.2.63)$$

$$m_q \equiv M_q / \frac{|J'(0)|^2}{|J(0)|^2}, \quad (2.2.64)$$

$$n_q \equiv N_q / \frac{|J'(0)|^2}{|J(0)|^2}, \quad (2.2.64)$$

$$n_q = \left| \frac{J'(0)}{J(0)} \right| |x_q - \frac{n_q}{|n_q|} \bar{x}_q|,$$

$$n'_q = \left| \frac{J'(0)}{J(0)} \right| |x_q + \frac{n_q}{|n_q|} \bar{x}_q|, \quad (2.2.65)$$

e

$$K = CJ / |J'(0)|^2. \quad (2.2.66)$$

No caso particular de uma dimerização pura ($q = 0$) onde

$$x_{2j-1} = -x_{2j} \equiv \eta \quad (\forall j)$$

temos

$$\bar{x}_0 = -x_0 = \eta \quad (2.2.67)$$

e daí

$$n_0 = \left| \frac{2J'(0)}{J(0)} \right| \eta$$

$$n'_0 = 0. \quad (2.2.68)$$

Devemos destacar que $\omega_{\tilde{q}}$ e ω'_q satisfazem a desigualdade $\omega_q \geq \omega'_q \forall q$ e correspondem respectivamente aos ramos ótico e acústico (em particular se $q \rightarrow 0$, implica $\omega'_q \approx q$ permitindo assim a definição de uma velocidade característica). Temos ainda, que

$\omega_q = \omega'_q$ para $q = \pm \frac{\pi}{2}$ na fase uniforme ($\eta_0 = 0$). Como já é conhecido, quando se diminui a temperatura reduzida t , vindo da fase uniforme, aparece uma transição de fase estrutural de 2ª. ordem a temperatura crítica t_c , que provoca a dimerização da cadeia uniforme. Coerentemente com este fato, esperamos que ω_0 se anule a t_c . Assim sendo, impondo à primeira equação de (2.2.63), a condição $\omega_0(t_c, K; \eta_0 = 0) = 0$, obtemos a equação da fronteira crítica no espaço t - K (ver também Fig.2.3), dada por

$$K = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} dk \frac{\text{sen}^2 k}{\text{cos} k} \text{th} \frac{\text{cos} k}{2t_c} \quad (2.2.69)$$

cujos comportamentos assintóticos são

$$t_c \sim \begin{cases} \frac{1}{8K} & \text{se } K \rightarrow 0 \\ e^{-\pi K} & \text{se } K \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (2.2.70)$$

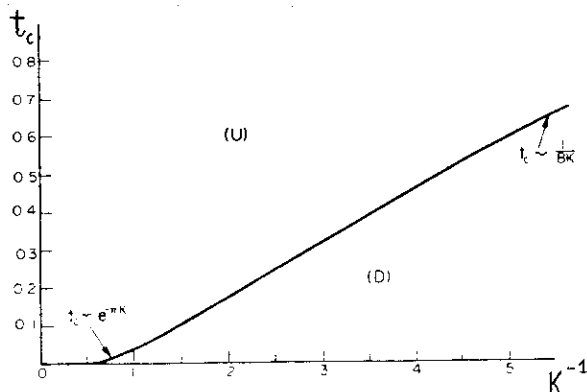


Fig.2.3 - Temperatura crítica reduzida em função do inverso da constante elástica harmônica reduzida (U e D representam respectivamente as fases uniforme e dimerizadas).

Vamos agora focalizar o parâmetro de ordem de dimerização η_0 considerando a hipótese de que a fase ordenada é simplesmente dimerizada. Neste caso $\eta_q = \eta'_q = 0 \forall q \neq 0$ com a energia livre total f (ver equação (2.2.61)) reduzindo-se então a $f_0^{(2)} + K\eta_0^2$. O valor de η_0 é dado da condição de equilíbrio, portanto

$$\left. \frac{\partial f_0}{\partial \eta_0^2} \right|_{t, K} = 0 \quad (2.2.71)$$

que por meio de (2.2.27) e (2.2.62) resulta

$$K = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi dk \frac{\text{sen}^2 k}{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \text{sen}^2 k}} \text{th} \frac{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \text{sen}^2 k}}{2t} \quad (2.2.72)$$

Na Fig.2.4 mostramos dois cortes típicos da superfície $\eta_0(K, t)$, definida pela equação (2.2.64).

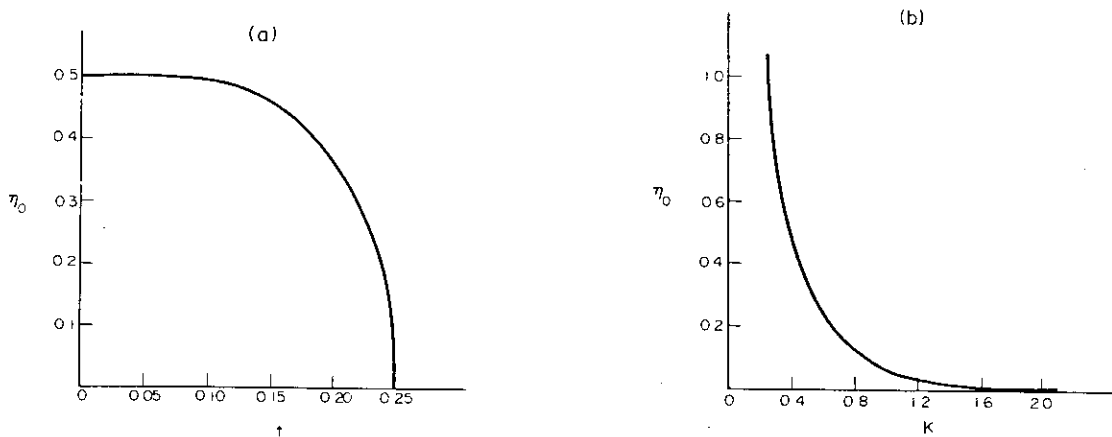


Fig.2.4 - cortes típicos da superfície que representa o parâmetro de ordem da dimerização como função da temperatura e constante elástica harmônica reduzida. a) $K = 0,4$; b) $t = 0$

Neste ponto vamos abordar a principal questão deste capítulo, que é saber o que acontece com $\omega_q(t, K, \eta_0)$ e $\omega'_q(t, K, \eta_0)$ abaixo de t_c (evidentemente considerando-se o η_0 no equilíbrio conforme (2.2.72)). Nossa resposta é apresentada através da Fig.2.5, onde exibimos a evolução do espectro com a temperatura para o caso particular $K = 0,4$ (encontramos qualitativamente o mesmo comportamento para todos os valores de K investigados). Observamos que quando se diminui a temperatura a partir de t_c todo o

espectro ω_q e ω'_q cresce monotonicamente. Isto é, nenhuma outra instabilidade estrutural ("soft mode") se manifesta o que nos permite afirmar que a fase ordenada é puramente dimerizada.

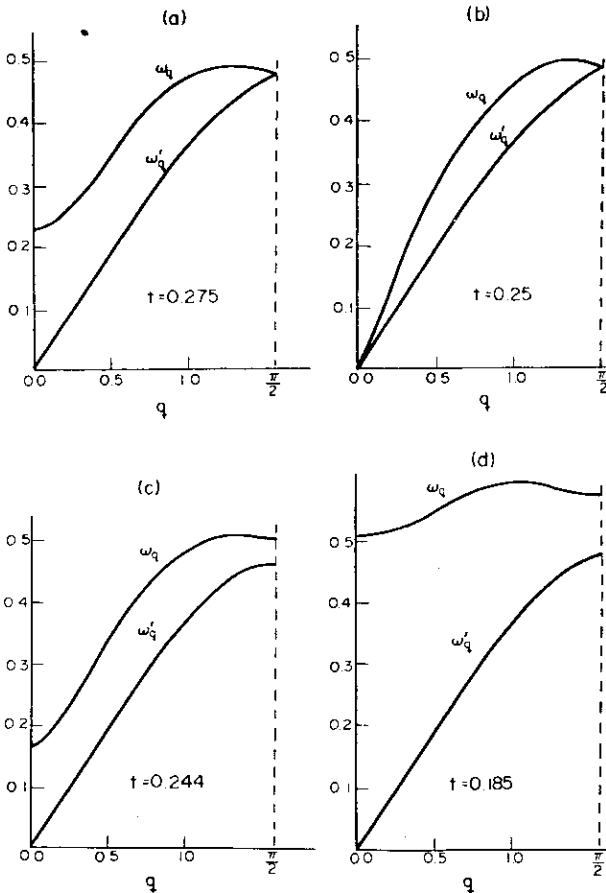


Fig.2.5 - comportamento térmico do espectro para $K = 0,4$ caracterizando o modo macio ("soft mode"). a) $t > 0$; b) $t = t_c$; c) $t \leq t_c$; d) $t \ll t_c$.

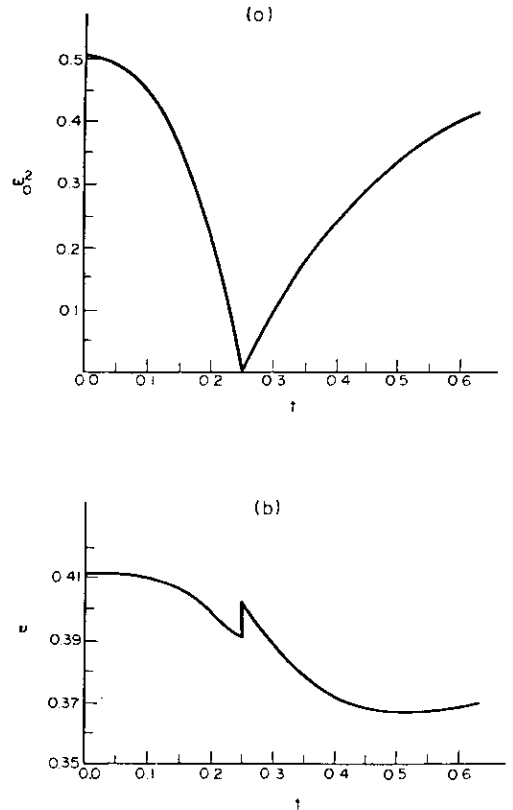


Fig.2.6 - comportamento térmico do quadrado da frequência óptica para $q = 0$ (a) e da velocidade do som (b) para $K = 0,4$.

O conhecimento do espectro de fonons nos permite também obter informações relevantes tais como o comportamento térmico de ω_0^2 e da velocidade do som reduzida v , definida por

$$v \equiv \left. \frac{\partial \omega_q}{\partial q} \right|_{q=0} \quad (2.2.73)$$

onde ω_q é dada por (2.2.63). Veja por exemplo na Fig2.6 os grãfi

cos representativos destes comportamentos térmicos para a constante elástica $K = 0,4$. Verificamos que ω_0 e v saturam respectivamente a $\sqrt{2K}$ e $\sqrt{\frac{K}{2}}$ no limite $t \rightarrow \infty$ como consequência do desaparecimento da contribuição magnética.

2.3 - CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste capítulo vêm, efetivamente, corroborar a subsistência da fase puramente dimerizada (a campo magnético nulo) a temperaturas inferiores à temperatura crítica da transição spin-Peierls do modelo XY. Estes resultados, são válidos também para o modelo de Heisenberg, pelo menos, no que concerne à linha adotada por Bray^[3], Bulaevskii^[19] e Pytte^[47]. Estes autores utilizam a aproximação de Hartree-Fock no tratamento do termo de quatro pseudo-férmions, que aparece com a transformação de Jordan-Wigner, sobre o termo de Ising da Hamiltoniana. Este procedimento torna o problema formalmente equivalente ao do modelo XY, com a diferença que a integral de troca resultante corresponde a do modelo XY, renormalizada pela correção oriunda do desacoplamento do termo de Ising.

Enfim, embora não seja óbvio a priori que os modelos XY e de Heisenberg evoluam com a temperatura, na fase ordenada, de forma puramente dimerizada, tem-se amplamente considerado, que assim acontece; esta hipótese está agora provada.

A evidência experimental disto está basicamente respaldada nas medidas de EPR e susceptibilidade magnética (Bray et al)^[25], raio-x (Moncton et al)^[21,26], espalhamento de neutrons

(Bray et al) [15], todas realizadas em TTF-CuBDT (considerada Heisenberg), indicando fortemente uma fase dimerizada abaixo de 12°K .

Outro ponto que cabe ser destacado é aquele referente a velocidade do som o qual pelo que é de nosso conhecimento, não tinha ainda sido estudado nem teórica nem experimentalmente. A sua obtenção, aqui, foi possível pelo conhecimento do espectro de fonons, que por sua vez decorre naturalmente, com o presente tratamento, da suposição inicial de uma ordem estrutural mais geral possível, resultante das posições que os átomos da cadeia teriam num certo instante, caso estivessem vibrando. Portanto, o espectro de fonon representativo desta configuração instantânea, sujeito ao efeito de modo macio da forma ilustrada na Fig.2.5, nos permite predizer um comportamento térmico para a velocidade do som (Fig.2.6.b), cuja verificação experimental seria muito desejável.

CAPÍTULO III

INFLUÊNCIA DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO SOBRE A TRANSIÇÃO

3.1 - INTRODUÇÃO

A aplicação de um campo magnético externo H (perpendicular ao plano XY) provoca importantes modificações na transição spin-Peierls [6,8-14]. A ação deste campo se manifesta não somente sobre a temperatura de transição t_c , mas também na própria configuração estrutural de equilíbrio. O vetor de onda q_c , que caracteriza a ordem estrutural, poderá neste caso não mais corresponder a uma dimerização ($q_c = \pi$; neste capítulo trabalharemos na zona estendida), podendo portanto ocorrer uma nova fase, que designaremos aqui por (M). Esta influência de H sobre q_c já foi preliminarmente discutido por Tsallis [10] e inclusive parcialmente detetada experimentalmente em TTF-BDT [15,24] e MEM(TCNQ)₂ [65]. Neste capítulo estudaremos, então, detalhadamente, este problema apresentando o diagrama de fase completo no espaço T-H. Com este propósito utilizaremos aqui o mesmo procedimento do capítulo II, com a diferença que agora faremos perturbação em torno da fase uniforme em lugar da fase dimerizada, como no caso anterior.

3.2 - CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE

Consideremos a contribuição magnética à Hamiltoniana

de nosso sistema (cadeia linear cíclica com um parâmetro cristalino unitário) dada por

$$H_m = - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} J_j (S_j^x S_{j+1}^x + S_j^y S_{j+1}^y) - \mu H \sum_{j=1}^{2N} S_j^z \quad (3.2.1)$$

onde $\mu \bar{e}$ o magneton elementar, $H \geq 0$ convencionalmente e onde mantemos o número par de spins $\frac{1}{2}$ adotado no cap. II (ver eq. (2.2.1)) para facilitar comparações com o caso dimerizado. Segue então, por meio da transformação de Jordan-Wigner definida em (2.2.2), que

$$H_m = - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} J_j (a_j^+ a_{j+1} a_{j+1}^+ a_j) + \mu H \sum_{j=1}^{2N} a_j^+ a_j - N\mu H \quad (3.2.2)$$

onde o termo aditivo provém da transformação (2.2.5). Introduzindo em seguida as transformações de Fourier

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{j=1}^{2N} e^{ijk} a_j \quad (-\pi < k \leq \pi) \quad (3.2.3)$$

e

$$J_q = \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} e^{ijq} J_j \quad (-\pi < q \leq \pi) \quad (3.2.4)$$

a Hamiltoniana torna-se

$$H_m = H_0^{(1)} + V^{(1)} \quad (3.2.5)$$

onde $H_0^{(1)}$ aqui representa a fase uniforme, caracterizada pelo superíndice ($q = 0$ na zona de Brillouin estendida; no cap. II $H_0^{(2)}$ representava a fase dimerizada correspondendo $q = 0$ na zona de

Brillouin reduzida) dada por

$$H_0^{(1)} \equiv |J_0| \{ \sum_k E_k b_k^+ b_k - Nh \} \quad (3.2.6)$$

e

$$V^{(1)} \equiv |J_0| \sum_{q \neq 0} \sum_k \Lambda_{kq} b_k^+ b_{k-q} \quad (3.2.7)$$

com

$$E_k \equiv h - \cos k \quad (3.2.8)$$

$$h \equiv \mu H / |J_0| \quad (3.2.9)$$

$$\Lambda_{kq} \equiv - \frac{1}{2} \frac{J_q}{|J_0|} [e^{ik} + e^{i(q-k)}] \quad (3.2.10)$$

Convém ressaltar que, em princípio, este tratamento se aplica igualmente para ferro - ($J_0 > 0$) e antiferromagnetismo ($J_0 < 0$). Entretanto, da forma que definimos $H_0^{(1)}$ em (3.2.6) restringimos o nosso procedimento apenas para o caso $J_0 > 0$. Para torná-lo estensivo a $J_0 < 0$ necessitaríamos introduzir uma descrição em termos de buracos (em vez de partículas) e verificarmos que a Hamiltoniana resultante permanece equivalente a menos do sinal do campo magnético [61].

O cálculo da energia livre magnética segue dentro do mesmo esquema do capítulo anterior, ou seja, tratando $V^{(1)}$ como uma perturbação à $H_0^{(1)}$ através do formalismo das funções de Green, obtemos

$$F_m = F_0^{(1)} + F_1^{(1)} + F_2^{(1)} + \dots \quad (3.2.11)$$

onde $F_0^{(1)}$ é a energia livre magnética associada a $H_0^{(1)}$ e é dada por (ver apêndice C expressão C.24)

$$F_0^{(1)} = - \frac{1}{\beta} \ln T \text{re}^{-\beta H_0^{(1)}} = - \frac{1}{\beta} \sum_k \ln 2 \text{ch} \frac{|J_0| E_k}{2k_B T} \quad (3.2.12)$$

Considerando em seguida apenas a contribuição de 2a. ordem ($F_1^{(1)} = 0$, por conservação de momentum linear; na verdade todas as contribuições ímpares são nulas por simetria) obtemos, com uso de (2.2.26),

$$F_2^{(1)} = - \frac{k_B T}{2\hbar^2} \int_0^{\beta\hbar} d\tau_1 \int_0^{\beta\hbar} d\tau_2 < \tau_1 > \tau_2 | V_{\text{int}}(\tau_1) V_{\text{int}}(\tau_2) | >_{\text{con}} \quad (3.2.13)$$

onde $V_{\text{int}}(\tau)$ é o potencial (3.2.7) definido na representação de interação por

$$V_{\text{int}} = e^{H_0^{(1)} \tau / \hbar} V e^{-H_0^{(1)} \tau / \hbar} \quad (3.2.14)$$

Consequentemente, com uso do teorema de Wick e com a definição de função de Green (2.2.30) - (2.2.32) e (2.2.37), a $F_2^{(1)}$ dada por (3.2.13), é calculada seguindo o mesmo caminho utilizado para calcular $F_2^{(2)}$ dada por (2.2.3B). Obtemos então

$$F_2^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \sum_k |\Lambda_{kq}|^2 G(k, q) \quad (3.2.15)$$

onde

$$G(k, q) \equiv \frac{1}{2\beta\hbar^2} \sum_n \frac{1}{(i\omega_n - \frac{|J_0| E_k}{\hbar})(i\omega_n - \frac{|J_0| E_{k-q}}{\hbar})} \quad (3.2.16)$$

Para calcular (3.2.16), utilizamos a técnica ilustrada através da Fig.2.2, que transforma uma soma infinita numa integral de contorno. Segundo este procedimento obtemos

$$G(k,q) = \frac{1}{2|J_0|} \frac{\operatorname{th} \frac{|J_0|E_k}{2k_B T} - \operatorname{th} \frac{|J_0|E_{k-q}}{2k_B T}}{E_k - E_{k-q}}$$

e portanto levando este resultado na (3.2.15) resulta

$$F_2^{(1)} = \frac{1}{4} \sum_{q \neq 0} \frac{|J_q|^2}{|J_0|} \frac{\cos^2(k-q/2)}{E_k - E_{k-q}} \left(\operatorname{th} \frac{|J_0|E_k}{2k_B T} - \operatorname{th} \frac{|J_0|E_{k-q}}{2k_B T} \right) \quad (3-2-17)$$

onde usamos também (3.2.10).

Consideremos agora a contribuição elástica $F_e^{(1)}$ à energia livre, na aproximação adiabática, introduzida no cap. II por (2.2.51) e que aqui escreveremos na zona de Brillouin estendida; segue então

$$F_e^{(1)} = 2NC \sum_q (1 - \cos q) |x_q|^2 \quad (3.2.1B)$$

onde

$$x_q = \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} e^{-ijq} x_j \quad (3.2.19)$$

Com isto podemos escrever a energia livre total $F_m^{(1)} + F_e^{(1)}$, porém consideraremos antes a expansão linear da integral de troca J_j ; esta expansão já foi utilizada no cap. II conforme (2.2.53), e agora (na zona de Brillouin estendida) tem a forma mais simples dada por

$$J_j = J(0) + J'(0)(x_{j+1} - x_j) \quad (3.2.20)$$

de onde com uso de (3.2.4) e (3.2.19) resulta

$$J_q = J(0)\delta_{q,0} + J'(0)(e^{-iq} - 1)x_q \quad (3.2.21)$$

Obtemos então de (3.2.17), (3.2.18) e (3.2.21) a energia livre reduzida

$$\begin{aligned} f &\equiv \frac{F_m^{(1)}}{N|J_0|} + \frac{F_e^{(1)}}{N|J_0|} \equiv f_m^{(1)} + f_e^{(1)} \\ &= f_0^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \omega_q^2 n_q \end{aligned} \quad (3.2.22)$$

onde

$$\omega_q^2 \equiv (1 - \cos q)(K - L_q), \quad (3.2.23)$$

$$K \equiv \frac{C|J(0)|}{|J'(0)|^2}, \quad (3.2.24)$$

$$\begin{aligned} L_q &\equiv \frac{(-1)}{2\pi} \int_0^\pi dk \frac{\cos^2(k-q/2)}{E_k - E_{k-q}} \left(\text{th} \frac{E_k}{2t} - \text{th} \frac{E_{k-q}}{2t} \right) \\ &= \frac{1}{4\pi \sin q/2} \int_0^\pi dk \frac{\cos^2 k}{\sin k} \left(\text{th} \frac{h - \cos(k+q/2)}{2t} - \text{th} \frac{h - \cos(k-q/2)}{2t} \right), \end{aligned} \quad (3.2.25)$$

$$n_q \equiv 2 \left| \frac{J'(0)x_q}{J(0)} \right|, \quad (3.2.26)$$

e onde utilizamos também o limite quase contínuo $\sum_k \rightarrow \frac{N}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk$, a mudança de variável $k \rightarrow k' + q/2$ e a temperatura reduzida

$$t \equiv \frac{k_B T}{|J_0|}. \quad (3.2.27)$$

3.3 - DISCUSSÃO DO DIAGRAMA DE FASES NO ESPAÇO (t, h, K)

Segue nesta subseção os resultados numéricos obtidos a partir da energia livre reduzida $f(t,h,K)$ dada por (3.2.22). A superfície crítica no espaço (t,h,K), que separa a fase desordenada (cadeia uniforme) das fases ordenadas (cadeia dimerizada ou modulada), foi obtida pelo critério do modo macio, ou seja, pela condição $\omega_{q_c}(t,h,K) = 0$. Este procedimento corresponde no presente caso (ver equação (3.2.23)) $K = L_{q_c}(t,h)$, onde q_c representa o vetor de onda do primeiro modo estrutural com relação ao qual o sistema torna-se instável (quando se diminui a temperatura a partir da fase uniforme). Noutras palavras, podemos dizer também que q_c é o vetor de onda que maximiza L_q para um dado valor de t e h. Na verdade o critério $\omega_{q_c} = 0$ nos fornece o limite de metaestabilidade da fase uniforme e este coincide com a fronteira crítica se, e somente se, estivermos diante de uma transição de segunda ordem. Temos fortes indicações de que este é o nosso caso, a julgar pelos casos particulares estudados no cap. IV. Veja na Fig.3.1 a influência de t e h sobre o espectro ω_q (dois casos típicos de modo macio são exibidos). Seguem, na Fig.3.2, os diagramas de fases t-h associados a diferentes valores de K, onde indicamos também algumas linhas iso- q_c . Destes resultados fazemos as seguintes observações:

- 1) para t crescente e um dado valor de h, obtemos a sequência - (fase não U) - (fase U) se $h < 1$ e a sequência - (fase U) - (fase não U) se $h > 1$ e não demasiadamente grande.
- 2) para h crescente e um dado valor de t, obtemos, a temperaturas intermediárias, a incomum possibilidade de uma sequência do

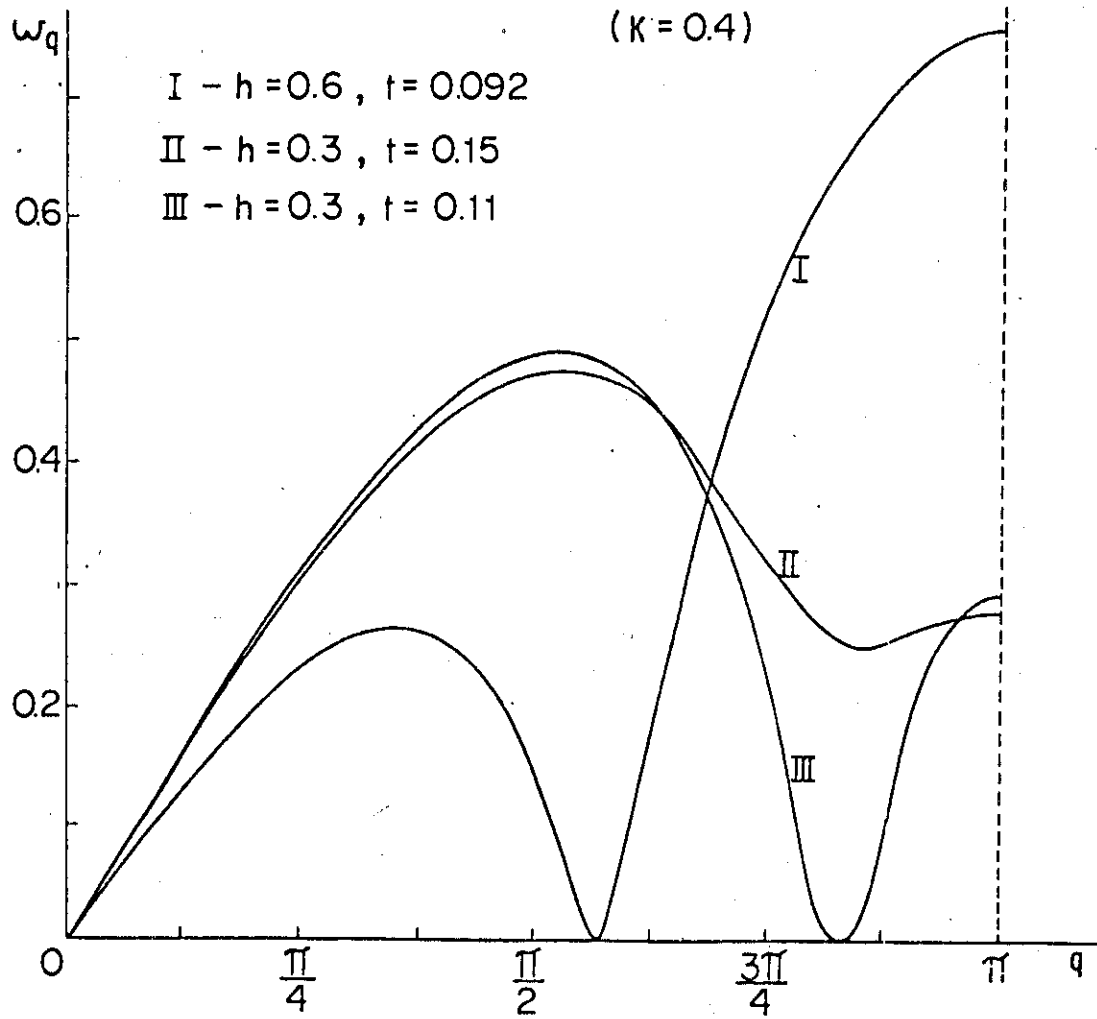


Fig. 3.1 - Influência do campo magnético e temperatura reduzida, sobre o espectro de fonons da cadeia uniforme, para o valor da constante elástica $K = 0,4$; os espectros I e III exibem dois casos típicos de instabilidades estruturais U-M.

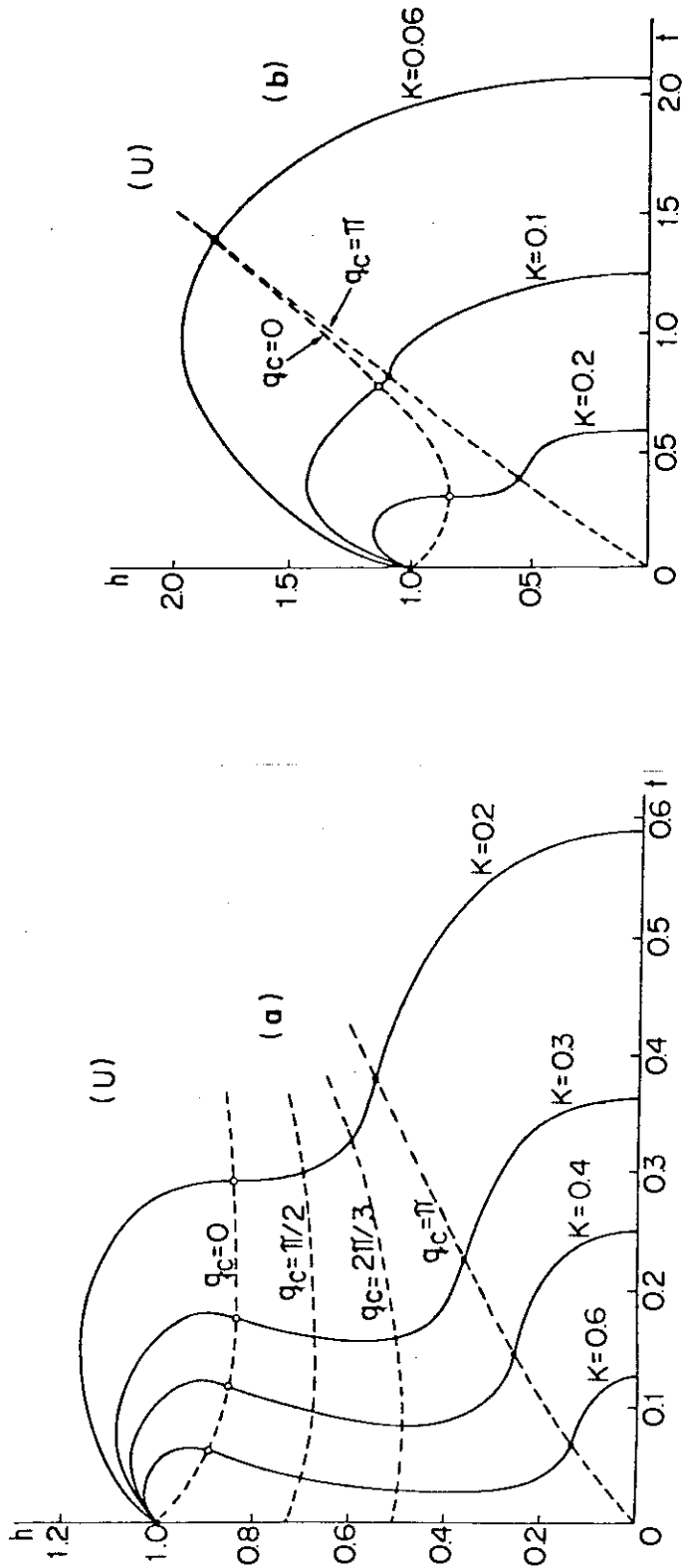


Fig. 3.2 - fronteiras críticas das fases desordenada (uniforme) e ordenada (dimerizada e modulada) no espaço temperatura-campo magnético reduzidos para diferentes valores da constante elástica reduzida K

tipo (fase-não U) - (fase U) - (fase não U) - (fase U) se $K > K^* \approx 0.2$. Esta possibilidade desaparece para $K < K^*$ (constitui um fato notável que o mesmo valor $K^* \approx 0.2$ separa [44] dois regimes diferentes no diagrama de fases γ -t, onde γ representa a anisotropia no acoplamento das componentes XY dos spins, que pode ser introduzida no modelo (na presente discussão temos $\gamma = 0$)).

- 3) As linhas iso- q_c interceptam o eixo h nos pontos que satisfazem $h = \cos \frac{q_c}{2}$. Este resultado é análogo ao de Peierls no tratamento de condutores lineares, onde $q_c = 2k_F$, sendo k_F o vetor de onda de Fermi do problema. (Segue de (3.2.8) que $E_{k_F} = 0$ implica $h = \cos k_F$).
- 4) Para cada valor de K existem dois pontos especiais no diagrama de fases (cujos detalhes discutiremos no cap. V): um deles (associado a $q_c = \pi$) é um ponto de inflexão e corresponde a um ponto de Lifshitz para o qual convergem duas linhas críticas de segunda ordem (U-D e U-M) e uma de primeira ordem (D-M); o outro (associado a $q_c = 0$) aparece sistematicamente pouco acima (com relação a h) de um outro ponto de inflexão e apresenta características que, pelo que é de nosso conhecimento, foram exibidas aqui pela primeira vez.
- 5) A fronteira crítica é universal na contribuição de primeira ordem ao comportamento assintótico de h no limite $t \rightarrow 0$ e é dada por

$$h \sim 1 - t \ln(2K\sqrt{\pi t}) \sim 1 - \frac{t}{2} \ln t. \quad (3.3.28)$$

Veja a seguir, através das Figs.3.3.a e 3.3.b, as varia

ções de q_c ao longo das fronteiras críticas associadas a alguns valores de K . Na Fig.3.4 [43] apresentamos no espaço $q_c - L_{q_c}$ o lugar geométrico do máximo de L_q , com relação a q , indicando também os valores correspondentes de t e h (observe que L_q independe da constante elástica reduzida K).

3.4 - COMPARAÇÃO COM OUTRAS TEORIAS E CONCLUSÃO

O estudo da influência do campo magnético sobre a instabilidade spin-Peierls tem sido motivo de um número razoável de publicações, tanto para o modelo XY quanto para o de Heisenberg. Entretanto, poucas teorias foram capazes de predizer a fronteira crítica $h-t$ para altos campos magnéticos; e nenhum tratamento, até agora, indicou a fronteira completa. Neste sentido, podemos mencionar, no caso do modelo de Heisenberg, os trabalhos de Bulaevskii-Busdin-Khomskii [19] e Cross [13]. Estes autores utilizam a Hamiltoniana de Heisenberg com um acoplamento unidimensional entre os spins, ou seja

$$H = \sum_{j=1}^N J_{j,j+1} (S_j^x S_{j+1}^x + S_j^y S_{j+1}^y + S_j^z S_{j+1}^z) - \mu H \sum_{j=1}^N S_j^z, \quad (3.4.29)$$

onde o campo magnético aplicado é perpendicular ao plano XY. Eles consideraram também, como nós no presente tratamento, uma aproximação linear para $J_{j,j+1}$, ou seja

$$J_{j,j+1} = \sum [\vec{u}_j - \vec{u}_{j+1}] \cdot \vec{v}_j J_{j,j+1}, \quad (3.4.30)$$

porém sem desprezar os fonons (\vec{u}_j neste caso são operadores tri-

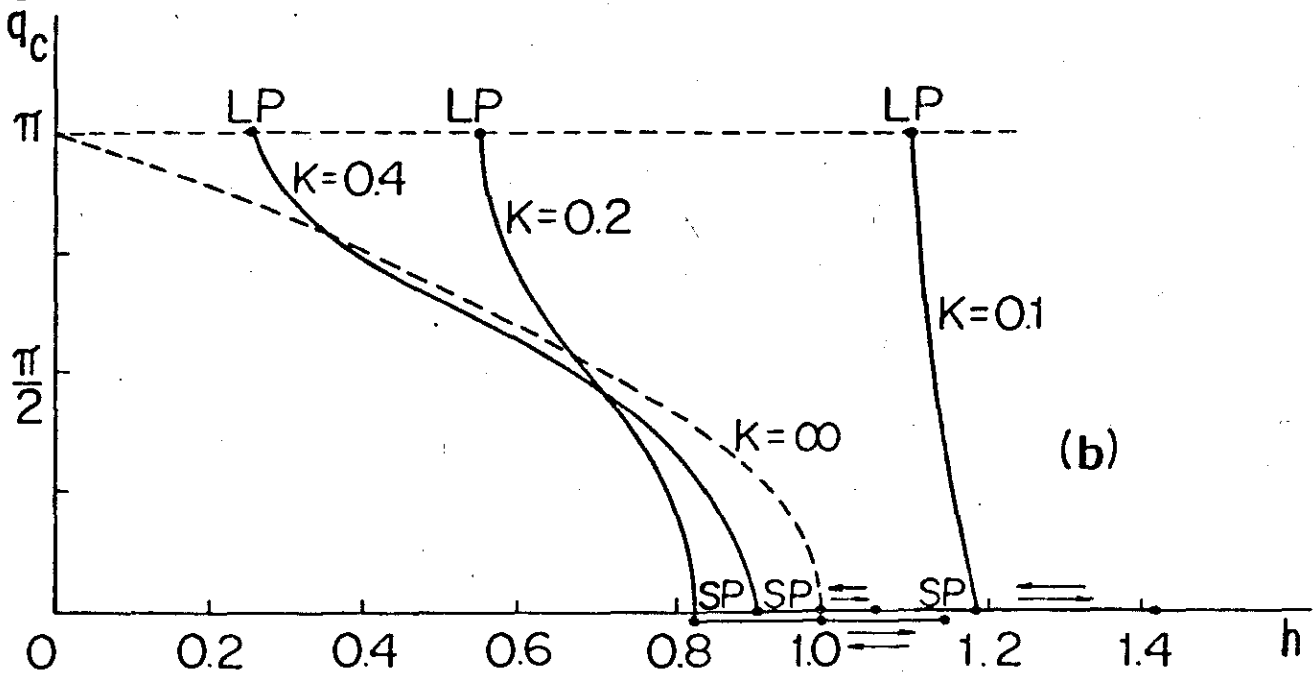
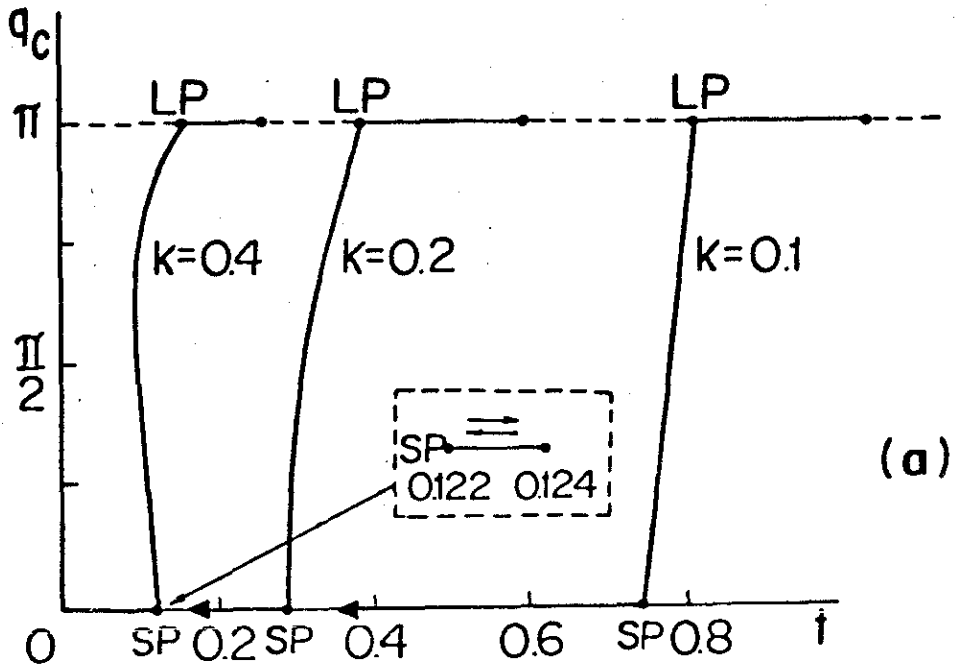


Fig. 3.3 - Variação do vetor de onda q_c (associado a instabilidade), ao longo da linha crítica, em função da temperatura, (a), e do campo magnético reduzido, (b), para diversos valores da constante elástica reduzida K ; os pontos SP e LP representam respectivamente os pontos especiais $q_c = 0$ e $q_c = \pi$, este de Lifshitz; em (b), a variação da linha $K = 0,2$ ao longo de $q_c = 0$, está indicada um pouco abaixo da abscissa para melhor visualização; a linha tracejada $K = \infty$ resulta de $h = \cos(q_c/2)$.

dimensionais). Devemos chamar atenção ao fato que o caráter tridimensional destes fonons vem justificar *a priori* a aproximação adiabática utilizada por muitos autores, inclusive nós, no tratamento destes sistemas spin-Peierls. Isto porque o tratamento via campo médio suprime as flutuações estruturais que, no caso de sistemas verdadeiramente unidimensionais, são responsáveis pela destruição da ordem (cristalina), a temperaturas finitas. Os sistemas unidimensionais acoplados a fonons tridimensionais, podem entretanto, sofrer transições de fases [66].

A Hamiltoniana de Heisenberg escrita em termos dos operadores de pseudo-fermions e de fonons resulta

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \\ \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4}} v(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) a_{\mathbf{k}_1}^{\dagger} a_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} a_{\mathbf{k}_3} a_{\mathbf{k}_4} \\
 & + \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) + \\
 & + \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \\ \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 - \mathbf{q}}} g_2(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3, \vec{\mathbf{q}}) a_{\mathbf{k}_1}^{\dagger} a_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} a_{\mathbf{k}_3} a_{\mathbf{k}_4} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) + \\
 & + \sum_{\vec{\mathbf{q}}} \omega_0(\vec{\mathbf{q}}) b_{\vec{\mathbf{q}}}^{\dagger} b_{\vec{\mathbf{q}}}
 \end{aligned} \tag{3.4.31}$$

onde

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = J(\cos k - 1 - h); \quad v(\mathbf{k}) = J \cos k; \quad h = \frac{H}{\mu J},$$

$$g_1(\mathbf{k}, \vec{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} g(\vec{\mathbf{q}}) (1 - e^{-i\mathbf{q}}) (e^{i\mathbf{k}} - 1) (1 - e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k})}),$$

$$g_2(\mathbf{k}, \vec{\mathbf{q}}) = g(\vec{\mathbf{q}}) e^{i\mathbf{k}} (1 - e^{-i\mathbf{q}}),$$

$$g(\vec{\mathbf{q}}) = [2m\omega_0(\vec{\mathbf{q}})]^{1/2} \vec{\mathbf{e}}(\vec{\mathbf{q}}) \cdot \vec{\mathbf{v}}_{\mathbf{j}, \mathbf{j}+1},$$

$\vec{e}(\vec{q})$ é o vetor de polarização dos fonons e $\omega_0(\vec{q})$ é a frequência não renormalizada dos fonons. A Hamiltoniana (3.4.31) é exata, a menos da linearização de $J_{j,j+1}$. Os termos de quatro operadores de pseudo-férmions, que aparecem nesta Hamiltoniana, em relação ao qual já temos nos referido precedentemente, provêm do termo de Ising.

A aproximação de Hartree-Fock introduzida por Bulaevskii [19] no tratamento do termo quártico de operadores pseudo-fermiônico, transforma a Hamiltoniana (3.4.31) numa análoga a Hamiltoniana de Fröhlich, de interação elétron-fonon, utilizada na transição de Peierls convencional. Por outro lado, o campo magnético aplicado desempenha o papel de potencial químico modificando, portanto, o nível de Fermi dos pseudo-férmions. Desta forma Bulaevskii utiliza os resultados de Leung [4], para o potencial químico nos sistemas Peierls, para discutir a fronteira h-t (Ver Fig. 3.5a).

A discussão, por Cross, da fronteira h-t, foi feita através de uma teoria mais sofisticada, introduzida por ele próprio e Fisher [50] no tratamento da Hamiltoniana (3.4.31) ou, mais especificamente, nos termos de interação a quatro operadores de pseudo-férmions. Este tratamento se baseia na grande semelhança entre a Hamiltoniana (3.4.31) e o modelo de Luttinger-Tomonaga [67], que tem solução "exata" [67,68]. Apesar de evitarem com isto a aproximação de Hartree-Fock para o desacoplamento dos pseudo-fermions, tratam o acoplamento pseudo-férmion-fonon com RPA como o fez Bulaevskii e outros [4,47] (veja na Fig.3.5b) a linha crítica h-t obtida com esta teoria).

No caso do modelo XY, podemos mencionar os trabalhos

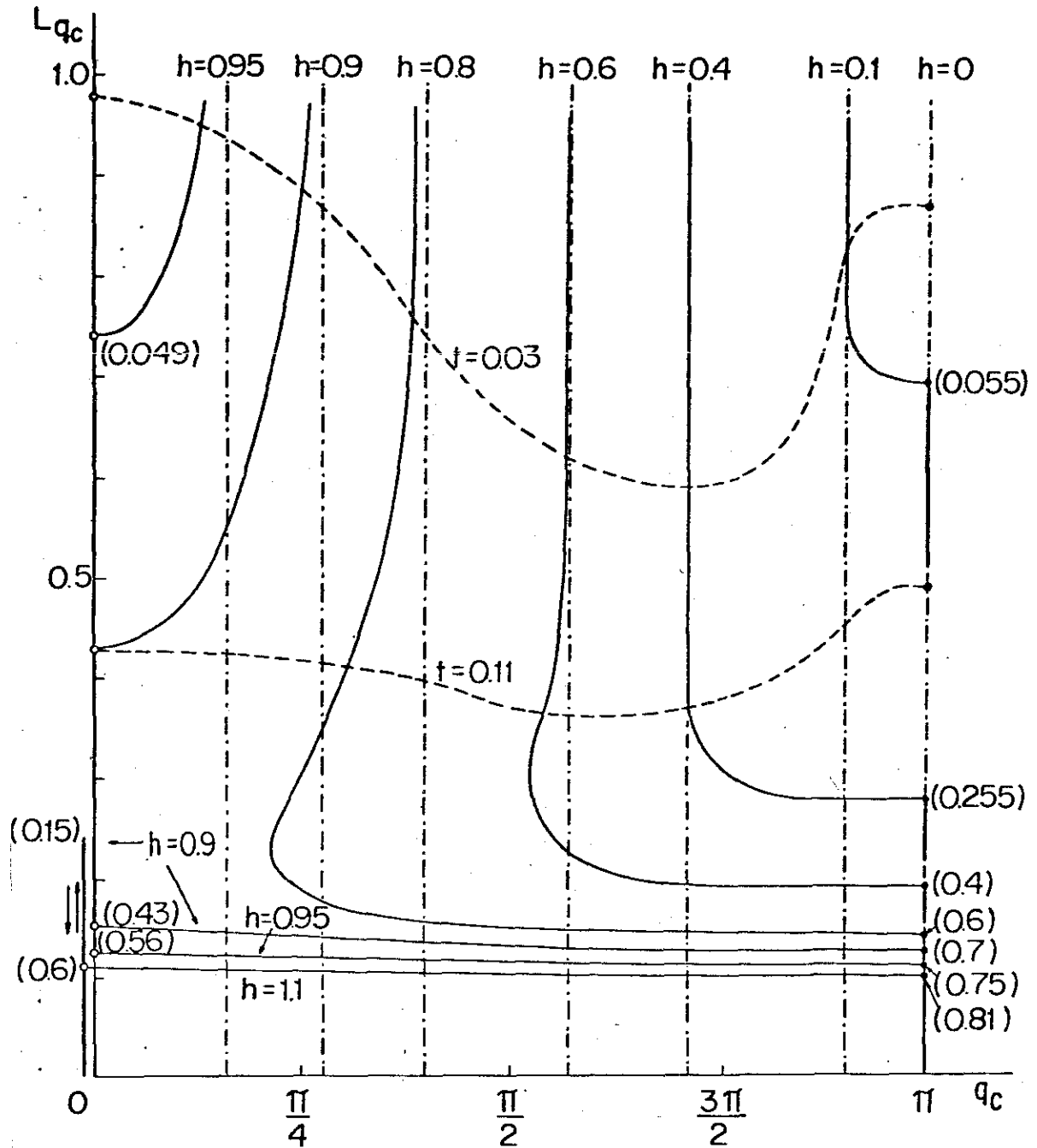


Fig. 3.4 - Lugar geométrico do máximo de L_{q_c} com relação a q_c ; as linhas contínuas (tracejadas) são linhas isocampos (iso-térmicas). Linhas isocampos: a) as linhas ponto-tracejadas são assíntotas localizadas em $q_c = 2\arcsos h$; b) $h = 0$ ($h \rightarrow \infty$) está associada ao eixo $q_c = \pi$ (eixo $L_{q_c} = 0$). Linhas isotérmicas: a) todas elas partem do eixo $q_c = \pi$, para $h = 0$, onde estão parcialmente contidas; b) todas elas pertencem parcialmente ao eixo $q_c = 0$ e terminam no ponto $q_c = L_{q_c} = 0$ para $h \rightarrow \infty$; c) a linha $t \rightarrow 0$ ($t \rightarrow \infty$)

corresponde $L_{q_c} \rightarrow \infty$ ($L_{q_c} \rightarrow 0$). Os pontos cheios (vazios) correspondem aos pontos de Lifshitz (pontos $q_c = 0$). Os números entre parênteses estão associados a valores de temperaturas.

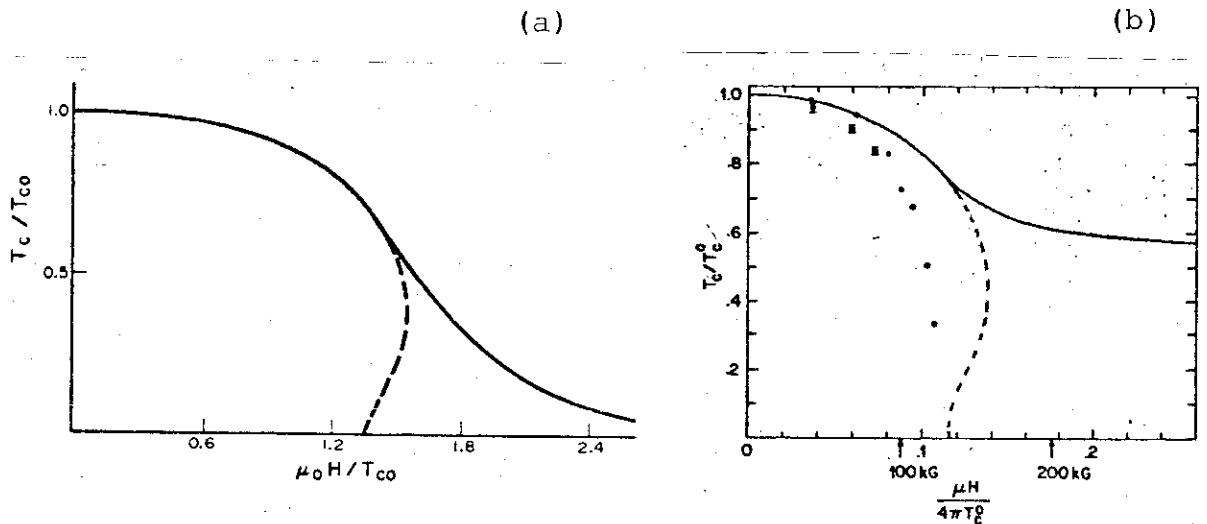


Fig. 3.5 - Diagramas de fases para transição spin-Peierls no modelo de Heisenberg, no espaço temperatura-campo magnético obtidos por: (a) Bulaevskii et al (ref. 19); a linha tracejada indica qualitativamente a fronteira entre a fase dimerizada e incommensurável (T_{C_0} representa a temperatura crítica a campo magnético nulo); (b) Cross (ref. 13); a linha tracejada indica o limite de metaestabilidade da fase uniforme (T_C^0 representa a temperatura crítica a campo magnético nulo; os pontos são dados experimentais sobre TTF-CuBDT).

de Tsallis^[10] e Kotani-Harada^[8]. Tsallis, por exemplo, obtêm resultados preliminares qualitativos seguindo a linha adotada por Dubois-Carton (através da qual estes provaram que a cadeia XY se dimeriza à temperatura crítica T_c , na ausência de campo magnético)^[40]. Já Kotani-Harada^[8], também fazendo analogia com a transição de Peierls convencional, como o fizeram Bulaevskii et al no caso do modelo de Heisenberg, faz previsões a respeito de incomensurabilidades na cadeia XY, quando na presença de altos campos magnéticos, porém não obtêm uma fronteira crítica h-t.

Por outro lado, voltando a falar sobre os nossos resultados, devemos lembrar que o modelo XY adotado descarta, de início, o termo de quatro operadores de pseudo-fermions (transforma-se num gás ideal de pseudo-férmions), ao passo que o acoplamento spin-fonon é eliminado, por sua vez, com a adoção da aproximação adiabática. Desta forma, dentro de um quadro comparativo com os resultados de Cross e Bulaevskii et al constatamos que, apesar da maior simplicidade do modelo XY e da aproximação adiabática que utilizamos, a linha crítica h-t que obtivemos tem o mesmo comportamento qualitativo.

Para concluir podemos mencionar os trabalhos de Tannous-Caillè^[11] e Lépine et al^[12] onde estudam o modelo XY e de Heisenberg respectivamente, na presença de um campo magnético. Estes autores, realmente, não puderam detetar a fase (M), porque utilizaram a Hamiltoniana da cadeia dimerizada, vedando desta forma qualquer possibilidade do sistema assumir outra configuração estrutural.

CAPÍTULO IV

FASE DIMERIZADA E PARÂMETRO DE ORDEM

4.1 - INTRODUÇÃO

No capítulo anterior discutimos a influência que um campo magnético externo exerce sobre a transição. Constatamos, então, que o vetor de onda q_c , associado ao modo que se "congela", \bar{e} , na zona de Brillouin estendida, $q_c = \pi$ (no caso corresponde a uma dimerização) $\forall h \leq h_L$ onde h_L designa o campo magnético associado ao ponto de Lifshitz (ver Fig.3.2). Dedicaremos, agora, o presente capítulo ao estudo da fase dimerizada na presença de campo magnético (apenas para valores de h para o qual esta fase subexiste). No cálculo do parâmetro de ordem consideraremos potenciais elásticos mais gerais, de formas que nos possibilitem estabelecer limites de validade, no que concerne aos potenciais harmônicos, que temos utilizado precedentemente. Podemos afirmar que este potencial mais geral (anarmônico) não afeta absolutamente nada nos resultados obtidos no cap. III. Quanto a aqueles resultados do cap. II (por exemplo, para o valor da constante elástica usada lá, $K = 0,4$) tem apenas pequenos efeitos quantitativos (como veremos neste cap., para pequenos valores de K estes efeitos se amplificam).

4.2 - EQUAÇÃO DE ESTADO

Na fase dimerizada a célula unitária do cristal contém dois spins (que constituem o que chamaremos dímero) e o parâmetro cristalino será neste caso o dobro do seu valor na fase uniforme. A contribuição magnética a Hamiltoniana do sistema pode ser escrita da forma

$$H_m^{(2)} = - \sum_{j=1}^N \{ J' (S_{2j-1}^x S_{2j}^x + S_{2j-1}^y S_{2j}^y) + J'' (S_{2j}^x S_{2j+1}^x + S_{2j}^y S_{2j+1}^y) \} - \mu H \sum_{j=1}^N (S_{2j-1}^z + S_{2j}^z) \quad (4.2.1)$$

o que, no que concerne a interação spin-spin, corresponde fazer em (2.2.1), $J_{2j-1} = J'$ e $J_{2j} = J''$, os quais representam respectivamente as energias de trocas intra-dímero e inter-dímero. Por meio das transformações (2.2.2) e (2.2.7) obtemos

$$\begin{aligned} H_m^{(2)} &= - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \{ J' (a_{2j-1}^+ a_{2j} + a_{2j}^+ a_{2j-1}) + J'' (a_{2j}^+ a_{2j+1} + a_{2j+1}^+ a_{2j}) \} + \mu H \sum_{j=1}^N (a_{2j-1}^+ a_{2j-1} + a_{2j}^+ a_{2j}) - N \mu H \\ &= - \frac{1}{2} \sum_k \{ J' (e^{-ik} b_k^+ \bar{b}_k + e^{ik} \bar{b}_k^+ b_k) + J'' (e^{-ik} \bar{b}_k^+ b_k + e^{ik} b_k^+ \bar{b}_k) \} + \mu H \sum_k (b_k^+ b_k + \bar{b}_k^+ \bar{b}_k) - N \mu H \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

onde $-\frac{\pi}{2} < k \leq \frac{\pi}{2}$.

Podemos verificar partindo de (2.2.7') que

$$J_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N J_{2j-1} = J' \quad (4.2.3)$$

$$\bar{J}_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N J_{2j} = J'' \quad (4.2.3)$$

e de (2.2.54) (com $x_{2j+1} = -x_{2j} \equiv \eta$) que

$$J' = J_{2j+1} = J(0) + J'(0)(2\eta)$$

$$J'' = J_{2j} = J(0) - J'(0)(2\eta) \quad (4.2.4)$$

portanto de (2.2.17), (4.2.3) e (4.2.4) obtemos

$$\eta_0 \equiv \left| \frac{J_0 - \bar{J}_0}{J_0 + \bar{J}_0} \right| \equiv \left| \frac{J' - J''}{J' + J''} \right| = 2 \left| \frac{J'(0)\eta}{J(0)} \right| \quad (4.2.5)$$

Nesta equação definimos $\eta \equiv x_{2j} = -x_{2j-1}$, o que corresponde ao deslocamento que cada spin sofre de sua posição original na fase uniforme (a distância entre os spins nestas circunstâncias é dada alternativamente por $(1+2\eta)$ e $(1-2\eta)$). Diagonalizando agora a Hamiltoniana (4.2.2) obtemos (ver apêndice C)

$$H_m^{(2)} = |J(0)| \{ \sum (E_k^\alpha \alpha_k^+ \alpha_k + E_k^\beta \beta_k^+ \beta_k) - Nh \} \quad (4.2.6)$$

onde

$$|J(0)| = \frac{|J' + J''|}{2} \quad (4.2.7)$$

$$E_k^\alpha \equiv h - \sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k}$$

$$E_k^\beta \equiv h + \sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k} \quad (4.2.8)$$

A energia livre $F_m^{(2)}$ associada a $H_m^{(2)}$ é dada por

$$f_m^{(2)} = \frac{F_m^{(2)}}{N|J(0)|} = - \frac{k_B T}{N|J(0)|} \ln \text{Tr} e^{-H_m^{(2)}/k_B T}$$

$$= - \frac{2t}{\pi} \int_0^{\pi/2} dk \left[\ln 2 \text{ch} \frac{E_k^\alpha}{2t} + \ln 2 \text{ch} \frac{E_k^\beta}{2t} \right] \quad (4.2.9)$$

onde consideramos o limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) e introduzimos variáveis reduzidas. A energia livre total \bar{f} é dada por

$$\bar{f} \equiv \frac{F}{N|J(0)|} = f_m^{(2)} + U(\eta_0; \alpha; \delta) \quad (4.2.10)$$

onde $U(\eta_0; \alpha; \gamma)$ é uma energia elástica mais geral que Kn^2 no sentido que inclui contribuições anarmônicas (pares apenas; as contribuições ímpares são irrelevantes nesta questão). O potencial proposto é dado por

$$U(\eta_0; \alpha; \gamma) = K \left[\eta_0^2 + \frac{\alpha \eta_0^4}{1 - \frac{\eta_0^2}{\delta^2}} \right] \quad (4.2.11)$$

onde a anarmonicidade está caracterizada pelos parâmetros $\alpha \geq 0$ e $0 < \delta \leq 1$. Escrito desta forma vemos que este potencial tem os seguintes comportamentos: é puramente harmônico se $\alpha = 0$; diverge se $\eta_0 \rightarrow \delta$ e $\alpha > 0$, e no limite $\eta_0 \rightarrow 0$ tem o comportamento assintótico dado por $K(\eta_0^2 + \alpha \eta_0^4)$.

De acordo com a nossa escolha de um parâmetro cristalino unitário, o valor de η não pode exceder 1/2 (uma energia elástica F_e fisicamente aceitável deverá divergir neste ponto). Se considerarmos o caso (muito provável), que J' (ou J'') se anule antes de atingir este ponto (ver Fig.4.1), devemos ter $\delta = 1$, por que por hipótese (J' (ou J'') se anula) η_0 tenderá para unidade,

conforme se pode verificar através das relações resultantes de (4.2.4) e (4.2.5) ou seja

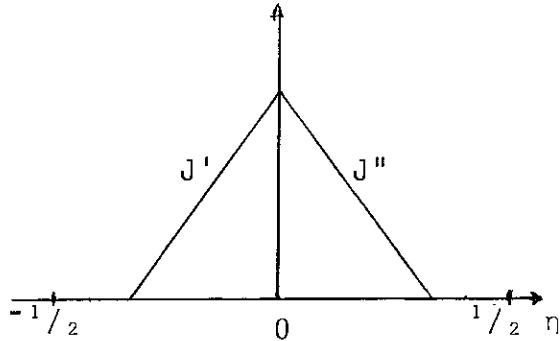


Fig. 4.1 - Dependência linear de J' (J'') em função de η (para o caso mais provável de $\eta < 1/2$ se $J'=J''=0$).

$$J' = J(0)(1+\eta_0)$$

$$J'' = J(0)(1-\eta_0) \quad (4.2.12)$$

No caso em que J' (ou J'') permanecem finitos a $\eta = 1/2$ teremos

$$\delta = \frac{|J(1)-J(-1)|}{|J(1)+J(-1)|} = \left| \frac{J'(0)}{J(0)} \right| < 1$$

A seguir, pela condição de equilíbrio $\frac{\partial f}{\partial \eta_0} = 0$, obtemos a seguinte solução

$$\frac{\partial f_m^{(2)}}{\partial (\eta_0^2)} + \frac{\partial U}{\partial (\eta_0^2)} = 0 \quad (4.2.13)$$

e daí, por meio de (4.2.10) e (4.2.11), temos

$$K = \frac{A(\eta_0^2; \alpha; \delta)}{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{dk \operatorname{sen}^2 k}{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \operatorname{sen}^2 k}} \left(\operatorname{th} \frac{E_k^\beta}{2t} - \operatorname{th} \frac{E_k^\alpha}{2t} \right) \quad (4.2.14)$$

onde

$$A(\eta_0^2; \alpha; \delta) \equiv \left\{ 1 + \frac{\alpha \eta_0^2 \left(2 - \frac{\eta_0^2}{\delta^2} \right)}{\left(1 - \frac{\eta_0^2}{\delta^2} \right)^2} \right\}^{-1} \quad (4.2.15)$$

Para certos valores de K , α e δ se obtém da equação de estado (4.2.14), o parâmetro de ordem $\eta_0(t, h)$ na fase dimerizada. Nas Figs. 4.2.a e 4.2.b, por exemplo, apresentamos a superfície $\eta_0(t, h)$

para o caso $K = 0.4$ e $\alpha = 0$ (observe na equação (4.2.11) que $\alpha = 0$ apaga a dependência em δ).

4.3 - PARÂMETRO DE ORDEM A TEMPERATURA NULA

Na discussão do comportamento do parâmetro de ordem $\eta_0(t, h)$ para o caso particular $t = 0$, consideraremos inicialmente as diversas situações que o espectro de pseudo-férmions (expressões (4.2.8)) pode assumir, quando se varia o campo magnético. Apresentamos na Fig. 4.3 estas possibilidades, que são 6 ao todo, duas das quais, (c) e (f) são incompatíveis para $t = 0$, porque, como E_k^α e $E_k^\beta \geq 0$ nestes casos, o integrando de (4.2.14) se anula, o que é matematicamente inconsistente. Vamos então estudar as outras quatro situações para o caso $\alpha = 0$ ($\forall \delta$) na seguinte ordem (ver também Fig. 4.4)

1) Caso (a):

corresponde a $0 < h < \eta_0 < 1$ com $E_k^\alpha < 0$ e $E_k^\beta > 0 \forall k$, portanto para $t = 0$ temos $th \frac{E_k^\alpha}{2t} = -th \frac{E_k^\beta}{2t} = 1$ resultando de (4.2.14)

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{dk \operatorname{sen}^2 k}{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \operatorname{sen}^2 k}} \\
 &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{dk \operatorname{sen}^2 k}{\sqrt{1 - (1 - \eta_0^2) \operatorname{sen}^2 k}} \quad (4.3.16)
 \end{aligned}$$

que tem a solução

$$K = \frac{K(\sqrt{1 - (\eta_0(0,0))^2} - (\sqrt{1 - (\eta_0(0,0))^2})^2)}{\pi [1 - (\eta_0(0,0))^{-2}]} \quad (4.3.17)$$

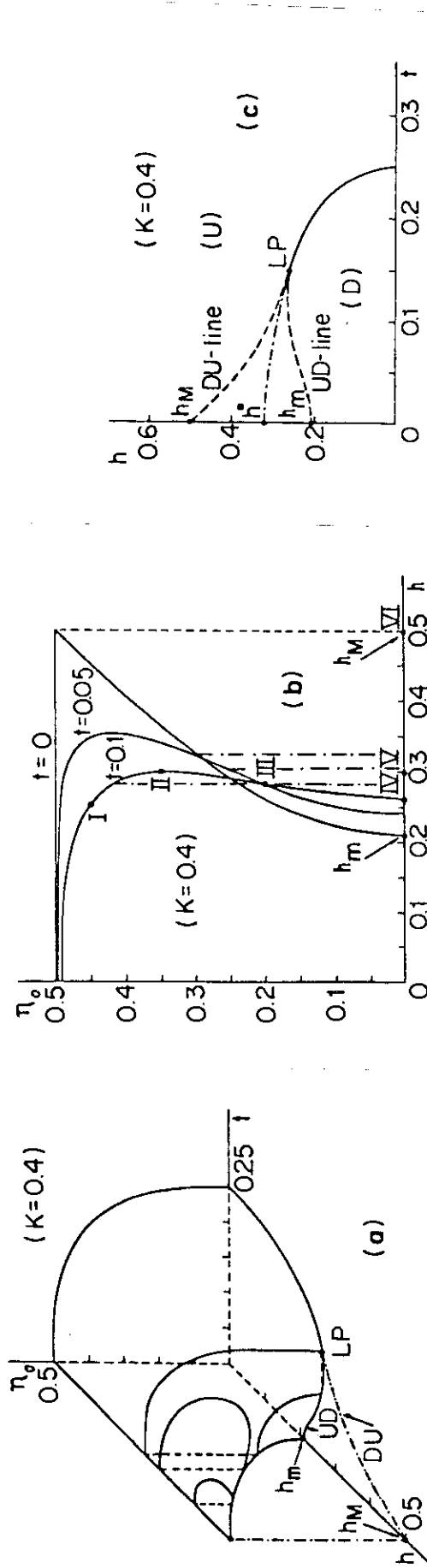


Fig. 4.2 - Parâmetro de ordem da dimerização η_0 como função da temperatura reduzida; $\alpha = 0V\delta$, (a) a linha tracejada indica a projeção da superfície sobre o plano $\eta_0 = 0$. (b) linhas isotérmicas; as linhas ponto-tracejadas indicam a transição de fase de primeira ordem $\eta_0 \neq 0 \longleftrightarrow \eta_0 = 0$ ($t = 0, 0,05, t = 0,1$ implicam $h^* = 0,325, 0,312, 0,285$). (c) diagrama temperatura-campo magnético; as linhas contínuas e ponto-tracejadas são respectivamente as transições de segunda e primeira ordem; as linhas-UD e DU são os limites de metaestabilidades. LP representa o ponto de Lifshitz.

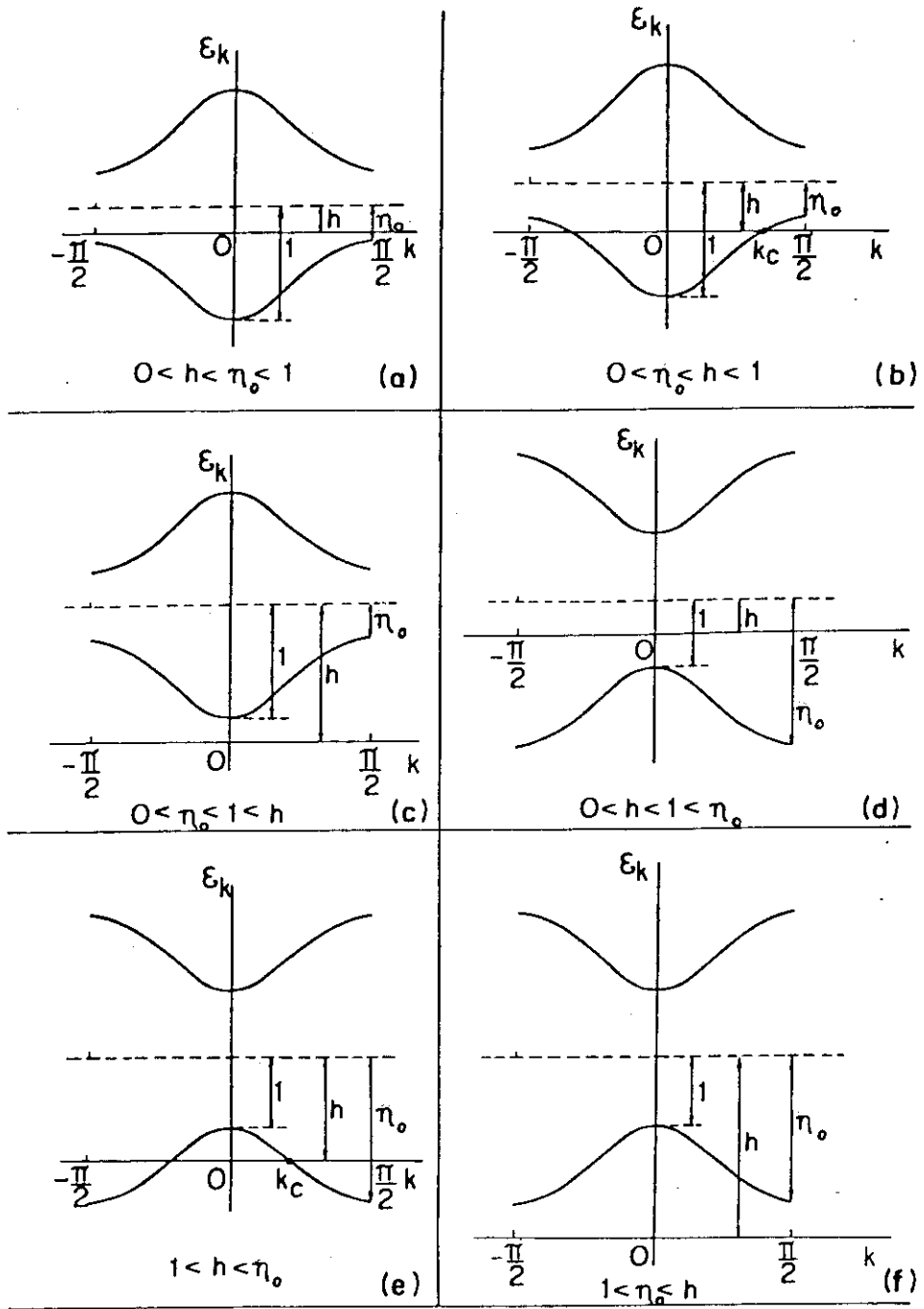


Fig. 4.3 - Seis possibilidades típicas para o espectro de pseudo-férmions. Em (b) e (e) indicamos o vetor de onda k_c

onde $K(x)$ e $E(x)$ representam as integrais elípticas completas ($0 \leq k \leq \frac{\pi}{2}$) de primeira e segunda espécie respectivamente e $\eta_0(0, h) = \eta_0(0, 0)$ (independe de h). Este resultado satisfaz também a condição $K \leq \tilde{K} = \frac{1}{4}$ onde \tilde{K} implica $\eta_0(0, 0) = 1$ (ver Fig. 4.4). A primeira contribuição assintótica para $K(x)$ ($E(x)$) no limite $K \rightarrow \infty$ (o que implica $\eta_0(0, 0) \rightarrow 0$) é $K(x) \sim \ln \frac{4}{\sqrt{1-x^2}}$ ($E(x) \sim 1$) portanto, neste limite, a equação (4.3.17) resulta

$$\eta_0(0, 0) \sim \frac{4}{e^{-\pi K}}. \quad (4.3.18)$$

2) Caso (b):

neste caso temos $0 < \eta_0 < h < 1$ com o ramo inferior do espectro (E_k^α) interceptando o eixo- k em k_c , portanto $E_k^\alpha < 0$ se $0 < k < k_c$, $E_k^\alpha > 0$ se $k_c < k < \pi/2$ e $E_k^\beta > 0 \forall k$. O vetor de onda k_c é obtido de (4.2.8) pela condição $E_k^\alpha = 0$, portanto

$$k_c = \arcsen \sqrt{\frac{1-h^2}{1-\eta_0^2}} \quad (4.3.19)$$

Segue então de (4.2.14)

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2\pi} \left\{ \int_0^{\pi/2} + \int_0^{k_c} - \int_{k_c}^{\pi/2} \right\} \frac{dk \operatorname{sen}^2 k}{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \operatorname{sen}^2 k}} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{k_c} \frac{dk \operatorname{sen}^2 k}{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \operatorname{sen}^2 k}} \end{aligned} \quad (4.3.20)$$

que tem a solução

$$K = \frac{F(k, \sqrt{1-\eta_0^2}) - (k, \sqrt{1-\eta_0^2})}{\pi(1-\eta_0^2)} \Big|_0^{k_c} \quad (4.3.21)$$

onde $F(x,y)$ e $E(x,y)$ designam respectivamente as integrais elípticas de primeira e segunda espécie. Observe que o presente caso define um segundo ramo para $\eta_0(0,h)$ que encontra aquele correspondente ao caso (a) em $h = h_m = \eta_0(0,0)$ (ver Fig. 4.4).

O ramo inferior de $\eta_0(0,h)$ corta o eixo h em $h = h_m$, fazendo então $\eta_0(0,h) = 0$ em (4.3.21) obtemos

$$K = \frac{F(k,1) - (k,1)}{\pi} \Big|_0^{\arcsen \sqrt{1-h_m^2}} \quad (4.3.22)$$

onde

$$F(k,1) = \int_0^k \frac{d\phi}{\cos \phi}$$

e

$$E(k,1) = \int_0^k \text{sen} \phi d\phi$$

portanto

$$K = \frac{1}{2\pi} \ln \frac{1+\sqrt{1-h_m^2}}{1-\sqrt{1-h_m^2}} - \frac{\sqrt{1-h_m^2}}{\pi} \quad (4.3.23)$$

Esta relação determina os seguintes comportamentos assintóticos:

$$h_m \sim \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{2}\right)^{2/3} K^{2/3} & \text{se } K \rightarrow 0 \\ \frac{2}{e} e^{-\pi K} & \text{se } K \rightarrow \infty \end{cases} \quad (4.3.24)$$

3) Caso (d):

este caso corresponde a $0 < h < 1 < \eta_0$ com o espectro satisfazendo a mesma condição do caso (a), ou seja, $E_k^\alpha < 0$ e $E_k^\beta > 0 \forall k$. Portanto, a integral resultante é semelhante a (4.3.16), porém, como neste caso $\eta_0 > 1$, convém escrevê-la na seguinte forma:

$$K = \frac{1}{\pi \eta_0} \int_0^{\pi/2} \frac{dk \cos^2 k}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{1}{\eta_0^2}\right) \sin^2 k}} \quad (4.3.25)$$

onde fizemos a mudança de variável $k \rightarrow \frac{\pi}{2} - k$. Esta integral tem agora a solução:

$$K = \frac{[\eta_0(0,0)]^2 E\left(\frac{\sqrt{(\eta_0(0,0))^2 - 1}}{\eta_0(0,0)}\right) - K\left(\frac{\sqrt{(\eta_0(0,0))^2 - 1}}{\eta_0(0,0)}\right)}{\pi \eta_0(0,0) [(\eta_0(0,0))^2 - 1]} \quad (4.3.26)$$

que é válida para $K < \tilde{K} = 1/4$. Considerando então o limite $K \rightarrow 0$ (o que implica $\eta_0 \rightarrow \infty$) resulta

$$\eta_0(0,0) \sim 1/\pi K \quad (4.3.27)$$

4) Caso (e):

corresponde a $1 < h < \eta_0$ com o espectro apresentando a mesma forma do caso (d), porém tendo o seu ramo inferior interceptando o eixo k . Vemos então que $E_k^\alpha < 0$ se $k_c < k < \pi/2$, $E_k^\alpha > 0$ se $0 < k < k_c$ e $E_k^\beta > 0 \forall k$ (k_c está dado em (4.3.19)). A integral resultante de (4.2.14) é dada por

$$K = \frac{1}{2\pi} \left\{ \int_0^{\pi/2} - \int_0^{k_c} + \int_{k_c}^{\pi/2} \right\} \frac{dk \sin^2 k}{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k}} \quad (4.3.28)$$

onde pela mesma razão do caso (d) ($\eta_0 > 1$) fizemos a transformação $k \rightarrow \frac{\pi}{2} - k$ escrevendo-a como

$$K = \frac{1}{\pi\eta_0} \int_0^{\frac{\pi}{2}-k_c} \frac{dk \cos^2 k}{\sqrt{1 - (1 - \frac{1}{\eta_0}) \sin^2 k}} \quad (4.3.29)$$

que nos leva à solução

$$K = \frac{\eta_0^2 \left(k, \frac{\sqrt{\eta_0^2 - 1}}{\eta_0} \right) - F \left(k, \frac{\sqrt{\eta_0^2 - 1}}{\eta_0} \right)}{\pi\eta_0(\eta_0^2 - 1)} \Bigg|_0^{\frac{\pi}{2}-k_c} \quad (4.3.30)$$

Sintetizando a discussão que fizemos sobre os casos (a), (b), (d) e (e), podemos dizer que, para $K > \tilde{K}$ os resultados obtidos são fisicamente aceitáveis, e fornecem importantes informações, como a evidência de uma transição de fase de primeira ordem para $h = h^*$ com $h_m < h^* < h_M$. Por outro lado, para $K < \tilde{K}$ notamos sérios defeitos nos resultados como, por exemplo, a divergência de h_M quando $K \rightarrow 0$ (ver Fig. menor na Fig. 4.4). Estes defeitos, conforme ficará claro em seguida com a adoção de um potencial anarmônico ($\alpha > 0$), são consequências da aproximação harmônica utilizada.

A discussão do parâmetro de ordem à temperatura nula considerando-se um potencial anarmônico foi desenvolvida de forma semelhante à do caso harmônico. Observamos os seguintes comportamentos (ver também Fig. 4.5):

- a) $\eta_0(0, h)$ decresce quando α e $(1-\delta)$ crescem (em particular $\alpha \rightarrow \infty$ e/ou $\delta \rightarrow 0$ implica $\eta_0(0, h) \rightarrow 0$).
- b) Para $K = 0$ tem-se $\eta_0(0, h) = \delta \leq 1$ para qualquer α .
- c) A anarmonicidade provoca modificações qualitativas drásticas

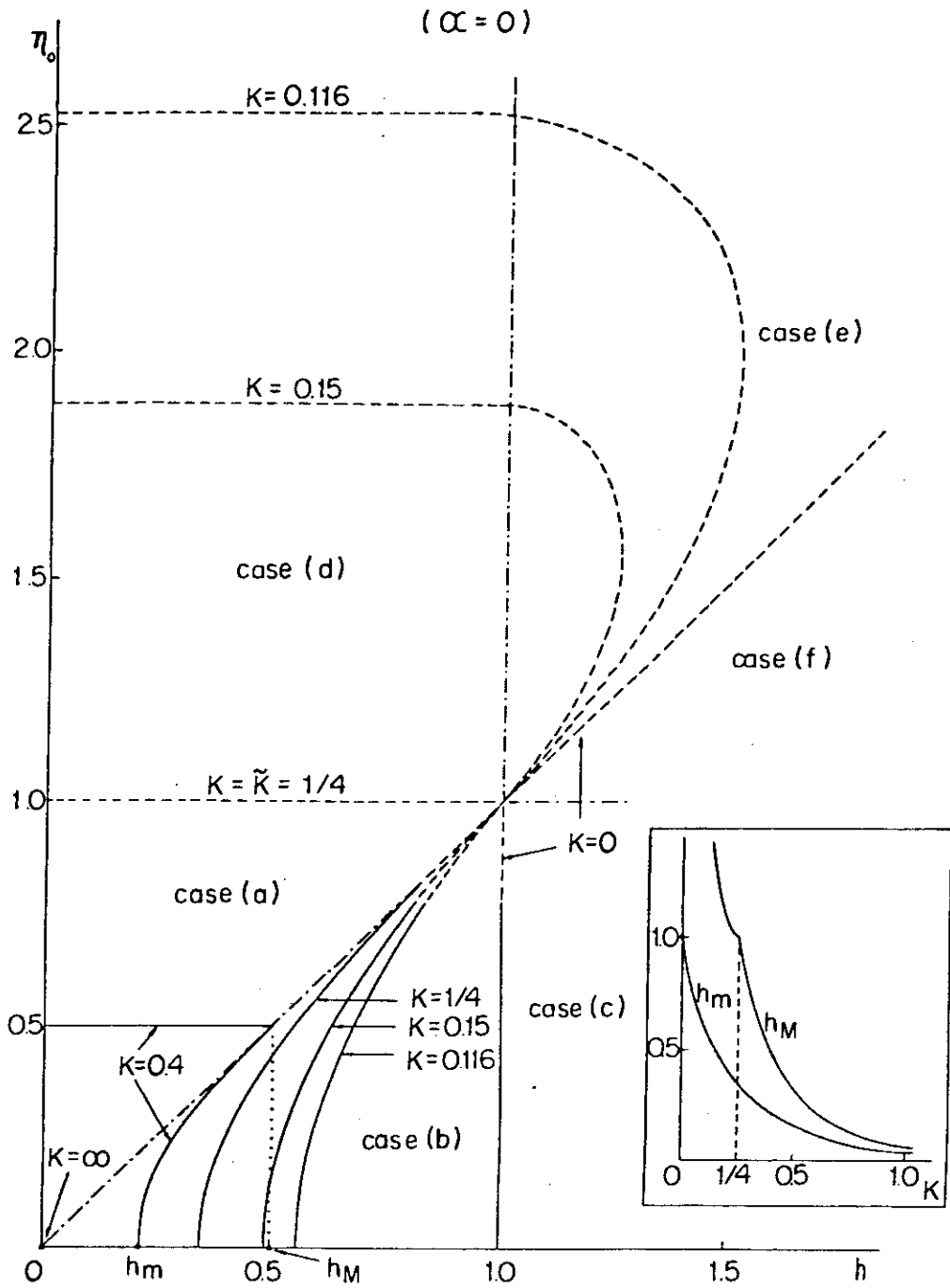


Fig. 4.4 - parâmetro de ordem a temperatura nula, para diferentes valores de K , associados aos seis casos (separados por linhas ponto-tracejadas) para o espectro de pseudo-férmions (ver Fig. 4.3); $\alpha = 0, \forall \delta$. As linhas estão tracejadas nas regiões onde a aproximação harmônica é fisicamente inaceitável. A figura menor indica o comportamento de h_m e h_M em função de K .

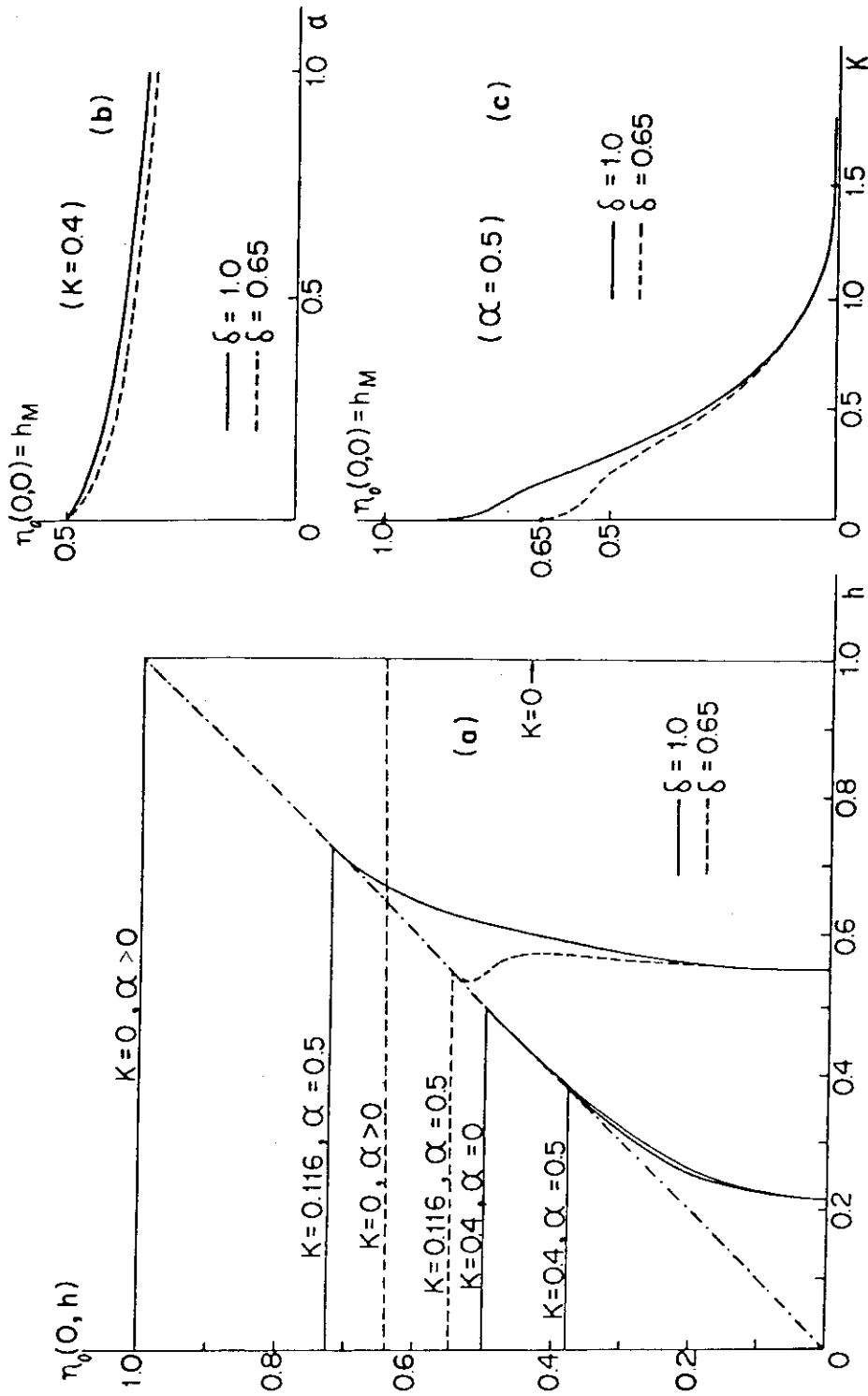


Fig. 4.5 - Efeito da anarmonicidade sobre o parâmetro de ordem a temperatura nula, $\eta_0(0, h)$; (a) parâmetro de ordem para alguns valores de K , α e δ ; (b) $h_M = \eta_0(0, 0)$ como uma função de α , para $K = 0,4$ a diferentes valores de δ ; (c) h_M como uma função de K , para $\alpha = 0,5$ e diferentes valores de δ .

para $K < \tilde{K}$. Compare por exemplo o comportamento de h_M em função de K nos casos: $\alpha = 0$, (figura menor na Fig. 4.4) e $\alpha = 0.5$ (Fig. 4.5.c).

- d) h_m independe de α e δ como era de se esperar porque neste caso $\eta_0 = 0$ (vale ainda, portanto, a expressão (4.3.23) que nos dá o seu valor exato).
- e) $h_M = \eta_0(0,0)$ depende fortemente de α e δ (no caso particular $\delta = 1$, $h_M \rightarrow h_m$ no limite $K \rightarrow 0$ para qualquer valor de α positivo).
- f) No caso $\delta < 1$ pode ocorrer uma seqüência pouco comum de duas transições de primeira ordem (ver na Fig. 4.5a o caso ($K=0.116$; $\alpha = 0.5$; $\delta = 0.65$)).

Para concluir esta subseção, devemos enfatizar que a anarmonicidade tem o efeito de tornar $\eta_0 \leq 1$, para todo valor de K , como é fisicamente desejável.

4.4 - TEMPERATURA FINITA

Com o propósito de discutir, nesta seção, o parâmetro de ordem a temperatura finita, retornemos a equação de estado (4.2.14). Para simplificar a análise numérica deste caso nós nos restringiremos a região $K > \tilde{K} = 1/4$ fato que nos permite desprezar a contribuição anarmônica o que corresponde fazer $\alpha = 0$ e conseqüentemente $A = 1$. Os resultados para $K > \tilde{K}$ são qualitativamente os mesmos se considerarmos $\alpha > 0$ (e $\delta = 1$ para considerar um modelo fisicamente plausível). Ver, por exemplo, na Fig. 4.6

os resultados para $h = 0$ e na Fig. 4.2 para valores mais gerais de h e $K = 0,4$. Observamos que para um dado valor de K , a transição entre as fases uniforme e dimerizada ($U \leftrightarrow D$), torna-se de primeira ordem para valores de h e t tal que $t \leq t_L$. Este ponto especial, caracterizado por (t_L, h_L) , que separa os regimes de primeira e segunda ordem, constitui no presente contexto um ponto tricrítico, visto que não estamos considerando nenhuma outra ordem estrutural a não ser a dimerizada (trata-se na verdade de um ponto de Lifshitz, como já tivemos oportunidade de anunciar, cuja caracterização ficará clara mais adiante). Deste ponto partem duas linhas de meta-estabilidade, denominadas linhas-UD e -DU definidas, respectivamente, pelos limites de estabilidade da fase uniforme, $U \rightarrow D$ (a qual corta o eixo h em $h = h_m$) e de fase dimerizada $D \rightarrow U$ (que corta o eixo h em $h = h_M$) (ver Fig. 4.2c). A linha-DU é a projeção da superfície $\eta_0(t, h)$ sobre o plano (t, h) , e que, se visualizada como o prolongamento da linha crítica de segunda ordem, determina um ponto de inflexão (que é justamente o ponto de Lifshitz) (ver também Fig. 4.2a).

A linha crítica de primeira ordem está compreendida pelas linhas-UD e -DU, e corta o eixo- h em $h = h^*$. Esta linha pode ser obtida, considerando-se a interseção das energias livres da fase (U) e da fase (D) (ver Fig. 4.2c). Assim sendo podemos escrever

$$f(t, h; \eta_0(t, h)) = f(t, h, 0) \quad (4.4.31)$$

e portanto com uso da equação (4.2.10) e para $\alpha = 0$ temos

$$-\frac{2t}{\pi} \int_0^{\pi/2} dk \left\{ \ln 2ch \frac{h - \sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k}}{2t} + \ln 2ch \frac{h + \sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k}}{2t} \right\} + K\eta_0^2 =$$

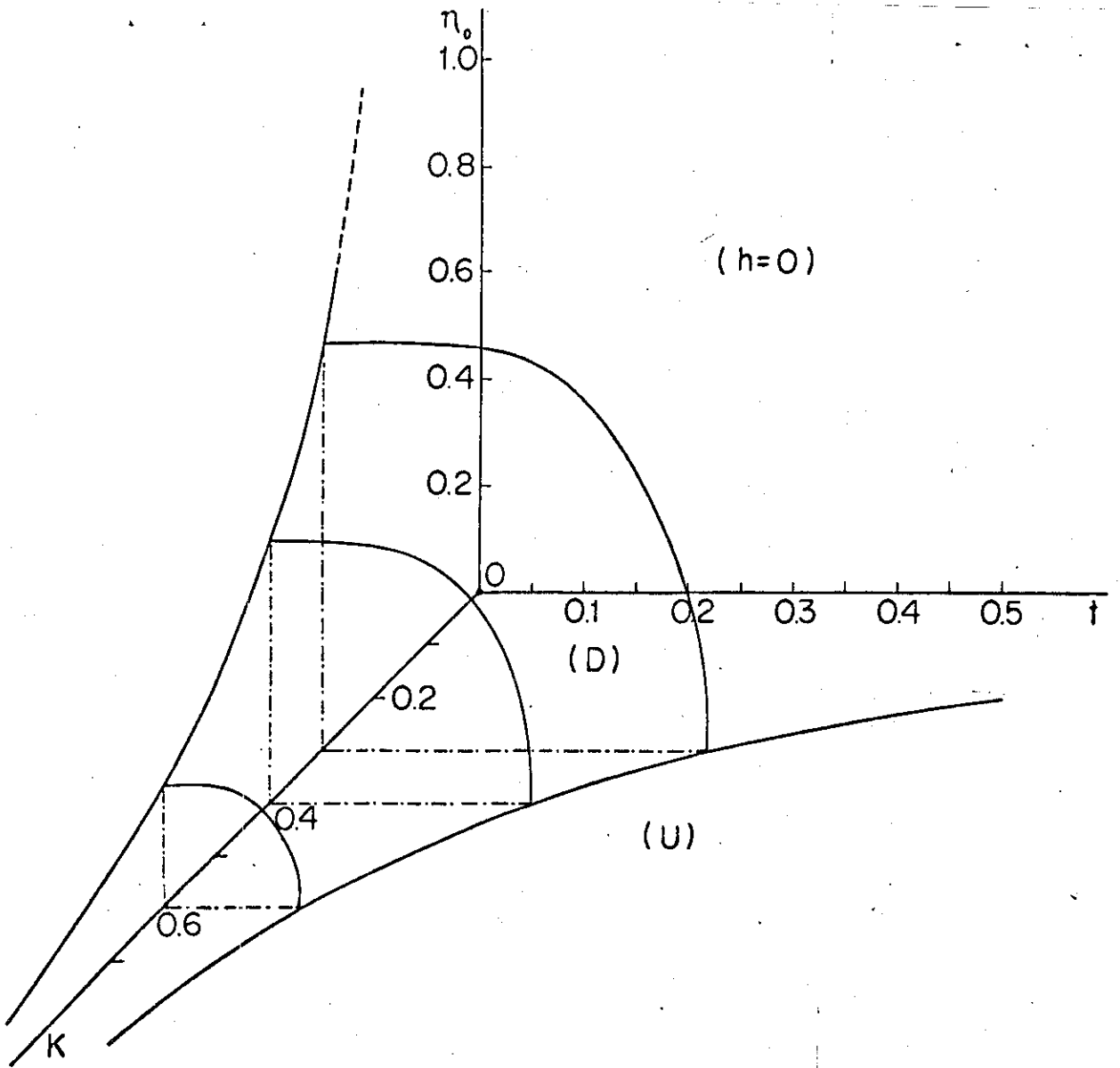


Fig. 4.6 - Parâmetro de ordem η_0 , a campo magnético nulo, em função da temperatura reduzida t e constante elástica K ; $\alpha = 0$, $\forall \delta$. A parte tracejada da linha no plano $t = 0$, indica a região (K muito pequeno) onde os efeitos anarmônicos são importantes.

$$- \frac{2t}{\pi} \int_0^{\pi/2} dk \left\{ \ln 2 \operatorname{ch} \frac{h - \cos k}{2t} + \ln 2 \operatorname{ch} \frac{h + \cos k}{2t} \right\} \quad (4.4.32)$$

No caso $t = 0$ resulta

$$\begin{aligned} & - \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} dk \sqrt{\cos^2 k + (\eta_0^*)^2 \sin^2 k} + K(\eta_0^*)^2 = \\ & = - \frac{2}{\pi} \int_0^{\operatorname{arccosh}^*} dk \cos k - \frac{2}{\pi} h^* \int_{\operatorname{arccosh}^*}^{\pi/2} dk \end{aligned}$$

ou ainda

$$E(\sqrt{1 - (\eta_0^*)^2}) = \frac{\pi}{2} K(\eta_0^*)^2 + \sqrt{1 - (h^*)^2} + h^* \operatorname{arcsenh}^* \quad (4.4.33)$$

onde $\eta_0^* = \eta_0(0, h^*) = \eta_0(0, 0)$. Este resultado juntamente com a equação (4.3.17) determina η_0^* e h^* . Com uso da propriedade $h_M = \eta_0(0, 0)$ e da equação (4.3.23) pudemos verificar a notável propriedade

$$h^* = \sqrt{h_m h_M} \quad (4.4.34)$$

No limite $K \rightarrow \infty$ a (4.4.34) resulta de (4.3.18) e (4.3.24)

$$h^* \sim \frac{2\sqrt{2}}{e} e^{-\pi K} \quad (4.4.35)$$

CAPÍTULO V

FASE MODULADA E PONTO $q_c = 0$

5.1 - INTRODUÇÃO

Vimos até aqui que para um dado K (suposto bastante grande para desprezarmos a anarmonicidade), a fronteira crítica no espaço t - h separa a fase (U) da fase polimerizada. Esta última se caracteriza por uma região (de baixo campo magnético), no interior da qual o sistema é essencialmente dimerizado (fase D), e outra região (alto campo magnético), na qual o sistema apresenta modulações estruturais, associadas à variação do vetor de onda q (do modo congelado) com relação à temperatura e ao campo magnético. Este vetor de onda pode ser comensurável ou não com a primeira zona de Brillouin da cadeia uniforme; assim sendo, a presente discussão se enquadra no contexto da problemática das transições comensuráveis-incomensuráveis [13-19], assunto de grande interesse. A propósito, estas transições tem sido observadas tanto teoricamente [69-72] quanto experimentalmente [73] em sistemas magneticamente ordenados, porém no que concerne a sistemas estruturalmente ordenados temos apenas uma indicação experimental obtida por Bloch et al na transição spin-Peierls em TTF-CuBDT [15,24,69] e MEM-(TCNQ)₂ [65,68].

O propósito do presente capítulo será então verificar as seguintes questões:

- a) Qual é a ordem estrutural na fase (M) ?
- b) Qual é a ordem da transição através da linha (U-M) ? (a linha (U-D) é de segunda ordem; ver cap. IV).

A discussão destas questões nos dará subsídio para a compreensão da natureza peculiar do ponto $q_c = 0$.

5.2 - FASE MODULADA

A exploração completa da fase modulada implica no conhecimento da energia livre como função de uma ordem estrutural arbitrária caracterizada pelo parâmetro de ordem n_q . Evidentemente, nos casos em que o vetor de onda é incomensurável, isto torna-se uma tarefa impraticável com o presente tratamento, porque nestes casos o espectro de pseudo-férmions se fraciona em infinitos ramos. Assim sendo, nós nos contentaremos em estudar as duas ordens estruturais comensuráveis mais simples além da cadeia dimerizada já estudada, ou sejam, as ordens estruturais tri e tetra-dimerizada, que estão respectivamente associadas aos modos "congelados" $q = 2\pi/3$ e $q = \pi/2$ (zona de Brillouin estendida). Com este objetivo vamos considerar a energia livre reduzida s-merizada, escrita da forma

$$f(s) = f_m^{(s)} + f_e^{(s)}, \quad (5.2.1)$$

onde $f_m^{(s)}$ e $f_e^{(s)}$ são respectivamente as contribuições magnética e elástica (ver apêndice C eq. C24 e C25), dadas por

$$f_m^{(s)} = - \frac{2t}{\pi} \sum_{\alpha=1}^s \int_0^{\pi/s} dk \ln(1 + e^{-E_k^{(\alpha)}/t})$$

$$f_e^{(s)} = f_e^{(0)} + \frac{C\eta^2}{sJ(0)} \sum_{\alpha=1}^s [\cos(\frac{2\pi}{s}(\alpha+1)+\phi) - \cos(\frac{2\pi}{s}\alpha+\phi)]^2 \quad (5.2.2)$$

onde $f_e^{(0)}$ representa a energia elástica reduzida associada a rede de referência (cadeia uniforme). Focalizando, portanto, os casos tri e tetra-merizado, supondo potenciais elásticos harmônicos teremos (ver também eq. C.26):

para $s = 3$:

$$f(3) = f_e^{(0)} - \frac{2t}{\pi} \sum_{\alpha=1}^3 \int_0^{\pi/3} dk \ln(1 + e^{-E_k^{(\alpha)}/t} + K\bar{\eta}^2) \quad (5.2.3)$$

onde

$$E_k^{(1)} = h - \sqrt{1 + \bar{\eta}^2} \cos \frac{\theta_k}{3},$$

$$E_k^{(2,3)} = h + \sqrt{1 + \bar{\eta}^2} (\cos \frac{\theta_k}{3} \pm \text{sen} \frac{\theta_k}{3}), \quad (5.2.4)$$

$$\theta_k \equiv \text{arctg} \frac{\sqrt{(1 + \bar{\eta}^2)^3 - P \cos 3k}}{P \cos 3k}, \quad \theta_k \in [-\pi, \pi],$$

$$P \equiv 1 - \frac{3}{2}\bar{\eta}^2 - (2\bar{\eta}^2)^{3/2} (\frac{3}{4} - \text{sen}^2 \phi) \text{sen} \phi$$

$$\bar{\eta} \equiv \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{J'(0)}{J(0)} \eta$$

e onde utilizamos também (2.2.66), (C.7) e (C.21);

para $s = 4$:

$$f^{(4)} = f_e^{(0)} - \frac{2t}{\pi} \sum_{s=1}^4 \int_0^{\pi/4} dk \ln(1 + e^{-E_k^{(\alpha)}/t}) + K \bar{\eta}^2 \quad (5.2.5)$$

onde com uso de (C.7) e (C.22) obtemos

$$E_k^{(1,2,3,4)} = h \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 1 + \bar{\eta}^2 \pm [(1 + \bar{\eta}^2)^2 - (1 - \bar{\eta}^2) \sin^2 2k - \bar{\eta}^4 \sin 2\phi \cos^2 2k]^{1/2} \}^{1/2} \quad (5.2.6)$$

com o parâmetro de ordem escrito neste caso como

$$\bar{\eta} \equiv \frac{J'(0)}{J(0)} \eta$$

Através da condição de equilíbrio $\frac{\partial f(s)}{\partial (\eta_s^2)} = 0$ é fácil verificar de (5.2.1) a (5.2.6), que as equações de estado para ambos os casos tem a forma

$$K = - \frac{2}{\pi \alpha} \sum_{s=1}^s \int_0^{\pi/s} dk \frac{e^{-E_k^{(\alpha)}/t}}{1 + e^{-E_k^{(\alpha)}/t}} \frac{\partial E_k^{(\alpha)}}{\partial (\eta_s^2)} \quad (5.2.7)$$

com $s = 3$ ($\eta_3 = \bar{\eta}$) e $s = 4$ ($\eta_4 = \bar{\eta}$).

A discussão numérica da equação (5.2.7) foi feita considerando uma ordem estrutural senoidal de fase $\phi = \frac{5\pi}{6}$ e $\phi = \pi$, respectivamente para os casos $s = 3$ e $s = 4$ (ver Fig. C.2 no apêndice C), verificamos que estes valores de ϕ minimizam $f^{(3)}$ e $f^{(4)}$. Os resultados obtidos estão na Fig. 5.1, que mostra claramente que a fronteira crítica U-M é de segunda ordem.

Vamos agora conjecturar sobre o que ocorre na fase (M). Vimos no cap. II que para campo magnético nulo a cadeia permane-

ce na ordem estrutural dimerizada pura quando se diminui a temperatura a partir do ponto crítico U-D. Para investigar se isto também é verdade para $h > 0$ em toda fase (D) utilizamos o mesmo procedimento do cap. II a partir da Hamiltoniana (2.2.1) acrescida do termo $-\mu H_j \sum_{\pm 1}^N (S_{2j-1}^Z + S_{2j}^Z)$ (ver também expressão (4.2.1)). É fácil verificar então que o campo magnético introduzido desta forma aparece somente no espectro de pseudo-férmions (ver expressão (4.2.8)). Assim sendo, basta modificar as expressões de $G(k, q)$ e $G'(k, q)$ (2.2.49), escrevendo-as como

$$G(k, q) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{E_k^\alpha - E_{k-q}^\alpha} \left(\text{th} \frac{E_k^\alpha}{2t} - \text{th} \frac{E_{k-q}^\alpha}{2t} \right) - \frac{1}{E_k^\beta - E_{k-q}^\beta} \left(\text{th} \frac{E_k^\beta}{2t} - \text{th} \frac{E_{k-q}^\beta}{2t} \right) \right\} \quad (5.2.8)$$

$$G'(k, q) = \frac{1}{4} \frac{1}{E_k^\alpha - E_{k-q}^\beta} \left(\text{th} \frac{E_k^\alpha}{2t} - \text{th} \frac{E_{k-q}^\beta}{2t} \right) - \frac{1}{E_k^\beta - E_{k-q}^\alpha} \left(\text{th} \frac{E_k^\beta}{2t} - \text{th} \frac{E_{k-q}^\alpha}{2t} \right)$$

onde $E_k^{\alpha, \beta}$ são dados por (4.2.8).

Estudando o comportamento do espectro estrutural assim obtido, $\omega(t, h, n_0(t, h))$ e $\omega'(t, h, n_0(t, h))$, verificamos que, de fato, em toda a fase (D), como no caso $h = 0$, o sistema não apresenta nenhum indício de outra instabilidade além da dimerizada. É possível que o mesmo ocorra na fase (M) no sentido que, para um dado ponto (t, h) , um único modo estrutural, associado a um vetor de onda q_M , está "congelado". Isto implicaria na existência de uma linha iso- q_M que nasceria no ponto correspondente a $q_c = q_M$ da fronteira (U-M) (ver Fig. 5.1.c). Dentro desta suposição, a linha iso- q_M poderia, por continuidade, acompanhar o ramo superior (com relação a h) do diagrama de fase associado a transição de fase fictícia uniforme-s-merizada (ver Fig. 5.1.b), e possivelmente coincidir com sua linha crítica de primeira ordem (ver Fig.

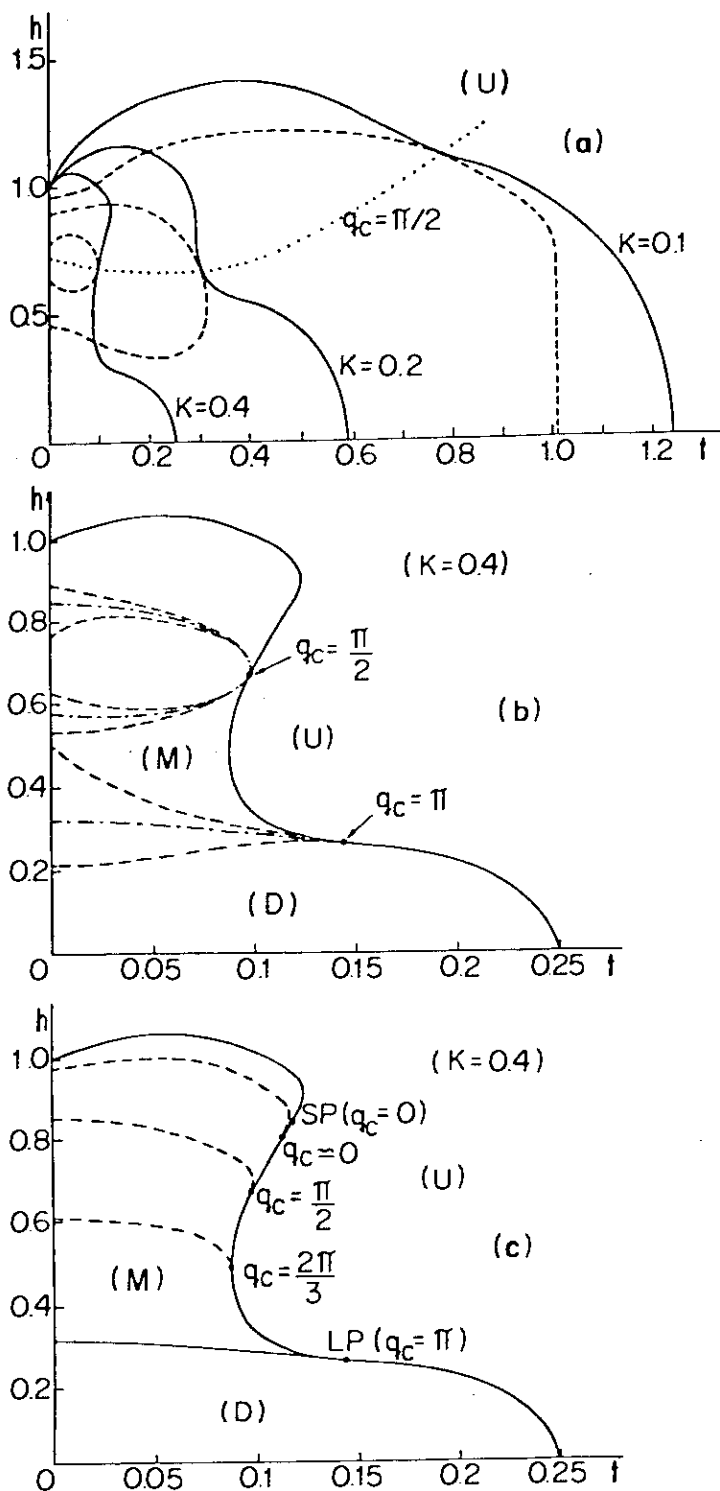


Fig. 5.1 - (a) Fronteiras críticas (linhas contínuas) no espaço t - h para diferentes valores de K ; a linha pontilhada indica a linha iso- q_c associada ao vetor de onda $q_c = \pi/2$ (modulação tetramerizada); as linhas tracejadas indicam o limite de metaestabilidade da fase uniforme associada a transição (fictícia) uniforme

tetramerizada. (b) Linha crítica para $K = 0,4$; as linhas ponto-tracejadas indicam as fronteiras de primeira ordem das transições uniforme-dimerizada ($q_c = \pi$) e uniforme-tetramerizada (fictícia) ($q_c = \pi/2$), e as linhas tracejadas os seus limites de metaestabilidades. (c) Diagrama de fase indicando as regiões uniforme (U), dimerizada (D) e modulada (M); as linhas tracejadas correspondem as fronteiras críticas de primeira ordem $q = 2\pi/3$ e $q = \pi/2$ (que possivelmente correspondem as linhas iso- q_M ; ver texto); a linha $q \approx 0$ foi incluída qualitativamente no sentido de caracterizar a natureza do ponto especial $q_c = 0$ (SP); LP representa o ponto de Lifshitz.

5.1.c). Neste contexto o ponto $q_c = 0$ representa, num caso limite, a origem da linha iso- $q_M = 0$, o que \bar{e} consistente com o comportamento do espectro $\omega_q(t, h, \eta_0(t, h))$ e $\omega'_q(t, h, \eta_0(t, h))$ com a relação a h (a t fixo) conforme \bar{e} indicado na Fig. 5.2. Os valores negativos que o espectro ω_q e ω'_q apresenta na fase (M), significa que o parâmetro de ordem adotado (η_0 da dimerização no presente caso) não \bar{e} o mais adequado (na verdade, o vetor de onda associado ao modo que se congela depende de t e h na fase (M)). Podemos concluir dizendo que $\eta_q(t, h)$ \bar{e} essencialmente uma função- δ de Dirac (ou quase) cuja evolução para $t = 0$, por exemplo, \bar{e} a seguinte: para $h \leq h^*$ se localiza em $q = \pi$ (primeira zona de Brillouin estendida) e quando h se aproxima da unidade sua localização decresce monotonicamente para $q = 0$.

5.3 - COMPARAÇÃO COM OUTRAS TEORIAS E COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O diagrama de fase apresentado na Fig. 5.1.c sintetiza, até aqui, nossa discussão sobre a instabilidade spin-Peierls, no modelo XY, iniciada no cap. II. \bar{E} oportuno, agora que dispomos de informações mais conclusivas a esse respeito, fazer comparações quantitativas com as teorias e com os resultados experimentais existentes sobre o problema. Neste sentido, com relação a resultados teóricos, focalizaremos as teorias de Bulaevskii-Buzdin-Khomskii (BBK)^[19] e Cross (C)^[13], cujos aspectos formais, foram comparados com os do presente modelo na seção 4 do cap. III. Naquela ocasião indicamos a compatibilidade das previsões

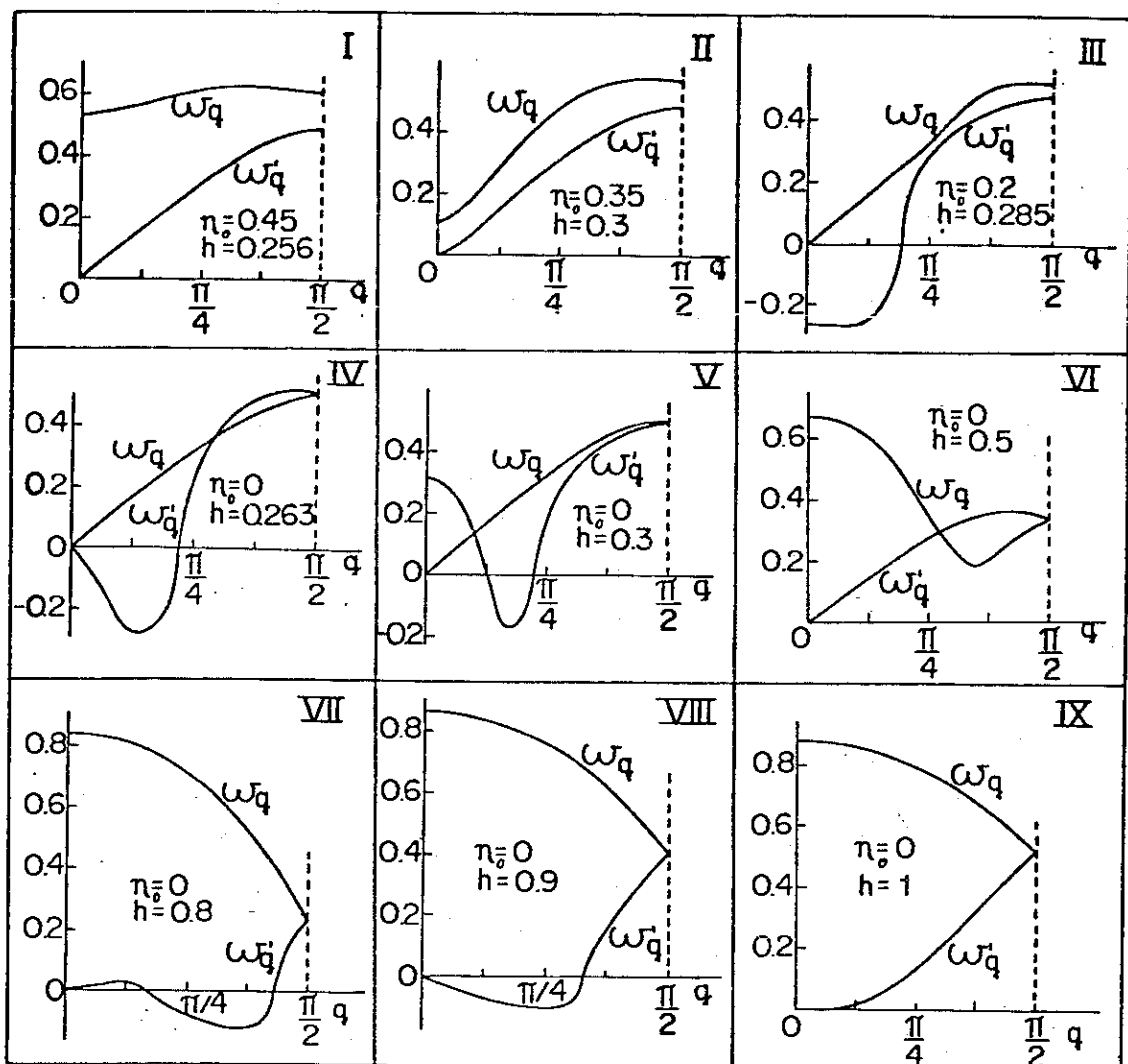


Fig. 5.2 - Sequência de espectro de fonons, para $K = 0,4$, indicando a sua evolução em função do campo magnético h ao longo da linha isotérmica $t = 0,1$. Os casos I-VI correspondem aqueles indicados na Fig. 4.2b (os casos VII-IX não estão indicados lá). No caso I estamos na fase-D, abaixo da linha-UD (é um exemplo típico de espectro observado em toda fase-D abaixo da linha-DM, de primeira ordem); no caso II estamos na fase-M, entre as linhas -DM e -DU; a linha-DU ($\omega_0 = \omega'_0 = 0$) é alcançada entre os casos II e III; no caso III (sem significado físico) ω'_0 apresentar o seu menor valor negativo; o caso IV corresponde a linha-UD ($\omega'_0 = 0$); no caso V estamos na fase-M, acima da linha-DU; no caso VI estamos na fase-U; nos casos VII e VIII retornamos a fase-M; no caso IX cruzamos a linha-UM (a qual acima do ponto $q_c = 0$, é simultaneamente uma linha iso- q_c e uma linha iso- q_M com $q_c = q_M = 0$).

destas teorias com as nossas, a respeito da existência de uma fase incomensurável. No que concerne aos estudos experimentais temos os resultados obtidos para TTF-AuBDT, TTF-CuBDT e MEM-(TCNQ) (ver ref. 68).

Para facilitar a comparação numérica, adotaremos a escala renormalizada da forma $H/T_c(0)$ e $T_c(H)/T_c(0)$, utilizada por (BBK) e (C) para compararem os seus resultados com os resultados experimentais. Desta forma, num primeiro nível de comparação nos concentramos no fato de que a fronteira crítica no limite $H \rightarrow 0$, apresenta um comportamento parabólico, o que nos permite escrever

$$\frac{t_c(0) - t_c(h)}{t_c(0)} \propto \left(\frac{h}{t_c(0)}\right)^2$$

ou

$$\frac{T_c(0) - T_c(H)}{T_c(0)} \sim \lambda \left(\frac{\mu_B H}{k_B T_c(0)}\right)^2 \quad (\lambda > 0) \quad (5.3.9)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr e λ o coeficiente a ser comparado numericamente. Portanto, com a utilização de (5.3.9) o presente tratamento para o modelo XY proporciona $\lambda = 0,9$ (para o caso $K = 0,4$), enquanto que (BBK) e (C) fornecem respectivamente $\lambda = 0,44$ e $\lambda = 0,36$. Os resultados experimentais obtidos para as três substâncias mencionadas indicam numa primeira análise que o nosso resultado é mais compatível que os de (BBK) e (C), porém análises posteriores sugerem o contrário, isto é, que estes dois últimos são mais compatíveis. Na tabela 5.1 apresentamos valores de λ para outros valores da constante elástica, podendo-se perce

ber que λ diminui quando K aumenta.

Um segundo nível de comparação se refere à posição do ponto de Lifshitz representado na escala renormalizada por $T_L(H)/T_c(0)$ e $H_L/T_c(0)$. Assim sendo a partir das variáveis reduzidas h_L , t_L e $t_c(0)$ obtemos

$$\frac{T_L(H)}{T_c(0)} = \frac{t_L(h_L)}{t_c(0)}$$

$$\frac{H}{T_c(0)} = \left(\frac{k_B}{\tilde{g}\mu_B}\right) \left(\frac{h_L}{t_c(0)}\right) \quad (5.3.10)$$

onde \tilde{g} é a razão giromagnética (em medidas de EPR para TTF-CuBDT^[20] \tilde{g} está entre 2,0016 e 2.00151).

Os resultados que obtivemos para $K = 0,4$ foram $H_L = 7,7T_c(0)$ e $T_L(H_L) = 0,6T_c(0)$ ao passo que (BBK) e (C) obtiveram respectivamente $H_L = 11,2T_c(0)$ e $T_L(H_L) = 0,63T_c(0)$, e $H_L = 10,3T_c(0)$ e $T_L(H_L) = 0,77T_c(0)$. Os resultados experimentais para as três substâncias já mencionadas, foram $H_L = (10,5 \pm 0,6)T_c(0)$ e $T_L(H) = (0,72 \pm 0,08)T_c(0)$ (os valores de H estão em unidades de K Gauss e T em ⁰K). Na tabela 5.1 incluimos valores de (5.3.10) para outros valores da constante elástica K.

Analisando os resultados contidos na tabela 5.1 verificamos pequenas discrepâncias quantitativas entre os nossos resultados e os outros. Isto era de se esperar em virtude da diferença entre os tratamentos utilizados. Lembramos que (BBK) e (C) utilizam o modelo de Heisenberg (as substâncias estudadas também são consideradas Heisenberg) ao passo que nós utilizamos o modelo XY.

Para finalizar devemos chamar a atenção ao fato de

TABELA 5.1 - Resultados numéricos para posição do ponto de Lifshitz ($T_L/T_c(0)$, $H_L/T_c(0)$) e para o coeficiente λ (ver exp. 5.3.9), obtidos dos diagramas de fases teóricos (XY, BBK e C) e experimentais (TTF-CuBDT, TTF-AuBDT e MEM-TCNQ)).

	λ	$H_L/T_c(0)$	$T_L/T_c(0)$	
XY	K=0,1	2,8	6,54	0,67
	K=0,2	1,1	6,98	0,62
	K=0,3	0,96	7,4	0,62
	K=0,4	0,9	7,66	0,6
	K=0,6	0,8	7,98	0,59
Heis.	BBK	0,44	11,2	0,63
	C	0,36	10,3	0,77
TTF-CuBDT	—	$10,5 \pm 0,6$	$0,72 \pm 0,08$	
TTF-AuBDT				
MEM-(TCNQ) ₂				

que nenhuma das teorias consideradas aqui obtiveram a fronteira (D-M) (de primeira ordem). Por exemplo, a linha tracejada no diagrama de fases de (BBK), apresentado na Fig. 3.5 é apenas uma indicação qualitativa da fronteira (D-M), enquanto que aquela da Fig. 3.6 (diagrama de fases de Cross), representa o limite de meta-estabilidade e não a fronteira crítica (D-M) da fase-U. Estas teorias também nada dizem quanto à existência do ponto especial $q_c = 0$ exibido na Fig. 5.1 (este ponto, por se localizar numa região de altos campos magnéticos torna sua verificação experimental delicada).

CAPÍTULO VI

CADEIA DIMERIZADA: OUTRAS PROPRIEDADES

6.1 - INTRODUÇÃO

O interesse sobre a problemática spin-Peierls cresceu muito após a sua realização experimental através das substâncias do tipo TTF-BDT e A-TCNQ. Estas substâncias tem sido estudadas experimentalmente por meio de susceptibilidade magnética, magnetização, calor específico, propriedades óticas, condutividade elétrica, etc. Os estudos teóricos tem sido desenvolvidos através do modelo XY e principalmente do modelo de Heisenberg. Dentro deste contexto destinaremos o presente capítulo ao cálculo de algumas propriedades do sistema XY nas fases (D) e (U). Discutiremos a influência do campo magnético sobre o comportamento térmico a volume constante do calor específico, magnetização, susceptibilidade magnética, velocidade do som e frequência ótica (estes dois últimos já apresentados no cap. II para o caso $h=0$), extendendo assim os resultados existentes na literatura.

6.2 - CALOR ESPECÍFICO

O calor específico reduzido a volume constante, e um dado campo magnético h , é definido por

$$C_V = - t \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \Big|_h \quad (6.2.1)$$

onde a energia livre reduzida f é dada por (ver expressões (4.2.9)-(4.2.11))

$$f = -\frac{2t}{\pi} \int_0^{\pi/2} dk \left[\ln 2 \operatorname{ch} \frac{E_k^\alpha}{2t} + \ln 2 \operatorname{ch} \frac{E_k^\beta}{2t} \right] + K \left[\eta_0^2 + \frac{\alpha \eta_0}{1 - \eta_0^2 / \delta^2} \right] \quad (6.2.2)$$

e E_k^α e E_k^β são dados por (4.2.8). Consideraremos valores grandes de K , o que nos permite trabalhar na aproximação harmônica ($\alpha=0$). O cálculo de C_V na fase uniforme segue então de (6.2.1) e (6.2.2), com $\eta_0 = 0$

$$C_V = \frac{1}{4\pi t^2} \int_0^{\pi/2} dk \left\{ \frac{(h - \cos k)^2}{\operatorname{ch}^2 \frac{h - \cos k}{2t}} + \frac{(h + \cos k)^2}{\operatorname{ch}^2 \frac{h + \cos k}{2t}} \right\} \quad (6.2.3)$$

que tem os seguintes comportamentos assintóticos

$$C_V \sim \begin{cases} \frac{h^2 + 1/2}{4t^2} & \text{se } t \rightarrow \infty \quad \forall h \\ \gamma_1 \frac{t}{\sqrt{1-h^2}} & \text{se } t \rightarrow 0 \text{ e } h < 1 \\ \gamma_2 \sqrt{t} & \text{se } t \rightarrow 0 \text{ e } h = 1 \\ \gamma_3 \frac{e^{-(h-1)/t}}{t^{3/2}} [(h-1)^2 + \gamma_4(h-1)t + \gamma_5 t^2] & \text{se } t \rightarrow 0 \text{ e } h > 1 \end{cases} \quad (6.2.4)$$

onde $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_5$ são números positivos puros.

Nã fase dimerizada, $\eta_0 \neq 0$, o cálculo de C_V nos fornece, portanto

$$C_V = \frac{1}{4\pi t^2} \left\{ \int_0^{\pi/2} dk \left[\frac{(E_k^\alpha)^2}{\text{ch}^2 E_k^\alpha / 2t} + \frac{(E_k^\beta)^2}{\text{ch}^2 E_k^\beta / 2t} \right] - \right.$$

$$\left. \frac{\left[\int_0^{\pi/2} dk \left(\frac{E_k^\alpha}{\text{ch}^2 E_k^\alpha / 2t} - \frac{E_k^\beta}{\text{ch}^2 E_k^\beta / 2t} \right) \frac{\text{sen}^2 k}{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \text{sen}^2 k}} \right]^2}{\int_0^{\pi/2} dk \left[\left(\frac{1}{\text{ch}^2 E_k^\alpha / 2t} - \frac{1}{\text{ch}^2 E_k^\beta / 2t} \right) - \frac{2t(\text{th} E_k^\alpha / 2t - \text{th} E_k^\beta / 2t)}{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \text{sen}^2 k}} \right] \frac{\text{sen}^4 k}{\cos^2 k + \eta_0^2 \text{sen}^2 k}} \right\} \quad (6.2.5)$$

onde utilizamos a expressão (4.2.14). Convém notar que na fase uniforme (U), o calor específico C_V é universal, isto é, independe de K . Na Fig.6.1.a apresentamos algumas curvas universais para diferentes valores de h e na Fig.6.1.b algumas curvas na fase dimerizada (D) para diferentes valores de K . Vemos que a descontinuidade que C_V apresenta na temperatura crítica (transição $U \longleftrightarrow D$) pode ocorrer antes ou depois do máximo da curva universal dependendo do valor de K .

Vamos focalizar agora, resultados proporcionados por outros trabalhos teóricos e experimentais. Neste sentido consideremos inicialmente as medidas para TTF-CuBDT e TTF-AuBDT, obtidas por Wei et al [22] (ver Fig.6.1.c e 6.1.d); estes autores observaram a ocorrência do "gap" à temperatura crítica ($T_c(\text{Cu})=12,4^{\circ}\text{K}$ e $T_c(\text{Au})=2^{\circ}\text{K}$, conforme as previsões teóricas [11,43,52]). Os dados exibidos por eles permitem fazer comparações numéricas através da razão $C_V^{(U)}(T_c)/C_V^{(D)}(T_c)$ ($C_V^{(U)}(T_c)$ e $C_V^{(D)}(T_c)$ são respectivamente o calor específico na fase-U e na fase-D à temperatura crítica), que para TTF-CuBDT resulta 0,44 e para TTF-AuBDT 0,4; o presente tratamento proporciona, por exemplo, 0,43 (para $K=0,6$), 0,42 ($K=0,4$)

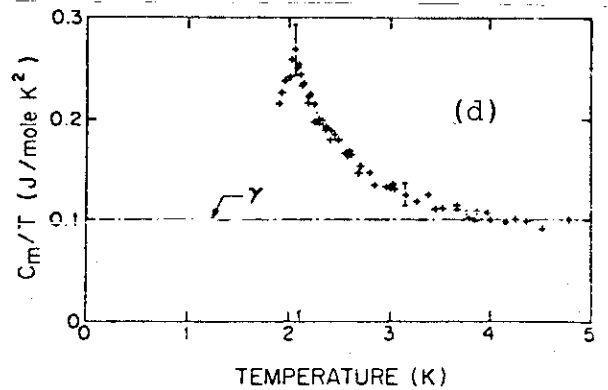
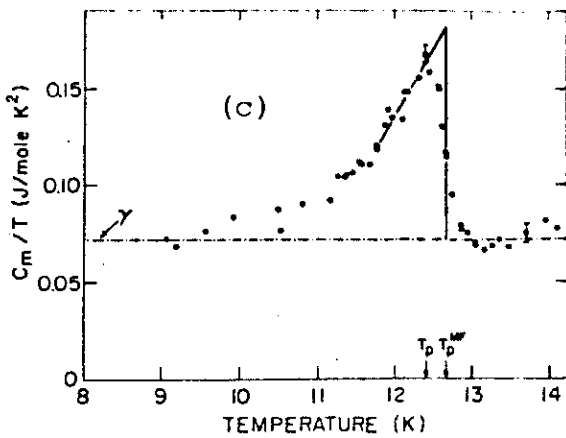
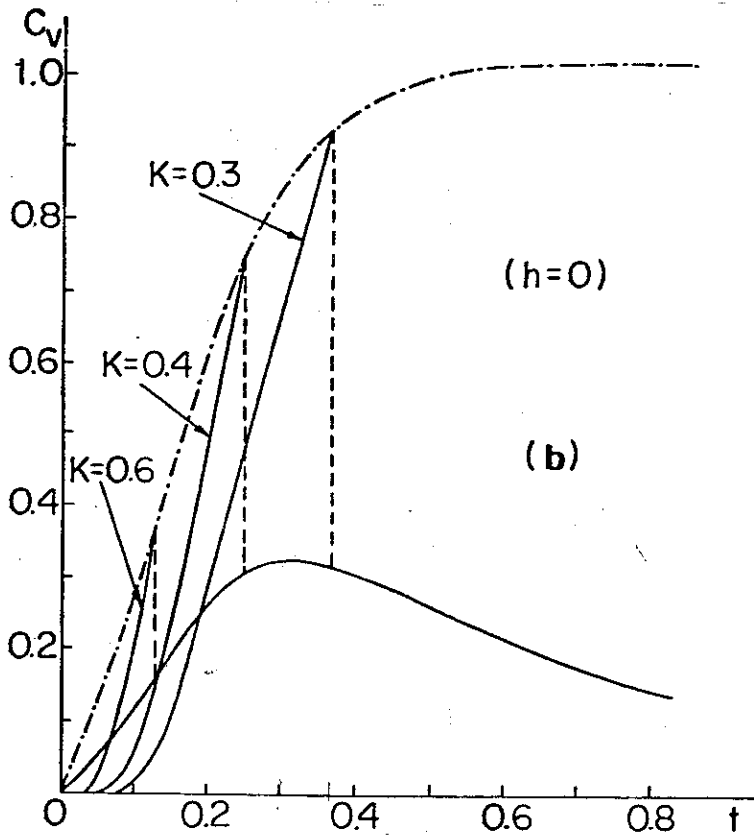
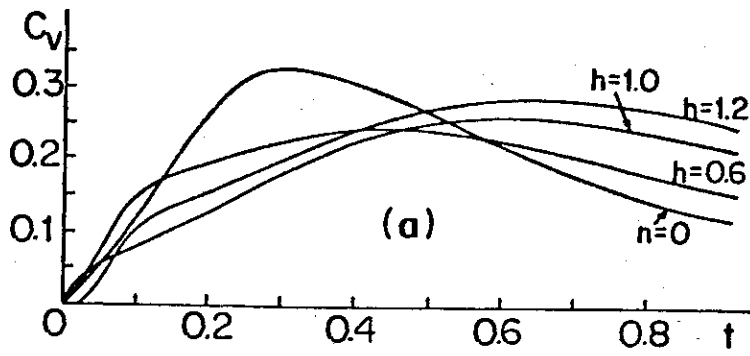


Fig. 6.1 - Calor específico reduzido (por dímerno e em unidade de

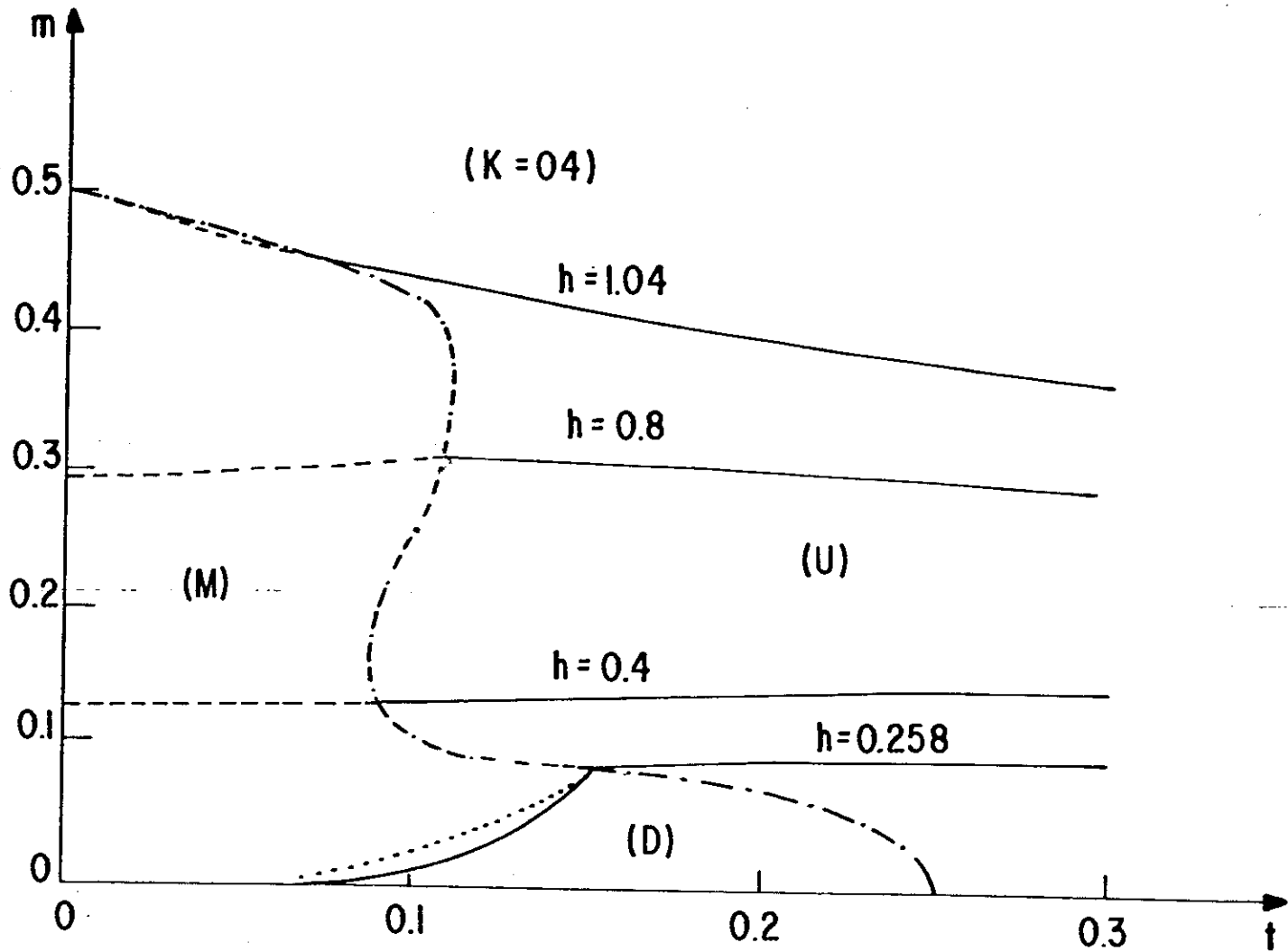


Fig. 6.3 - Estende o gráfico da magnetização apresentado na Fig. 6.2, para valores de $h \geq h_L$; a linha ponto-tracejada indica o valor da magnetização ao longo de toda a fronteira de segunda ordem (U-D e U-M); na região (M), onde as equações de estado não são conhecidas, as linhas iso-campos (tracejadas) são indicadas apenas qualitativamente; embora não esteja, graficamente, visível, a linha $h = 1,04$ corta a linha ponto-tracejada duas vezes (ver Fig. 3.2a)

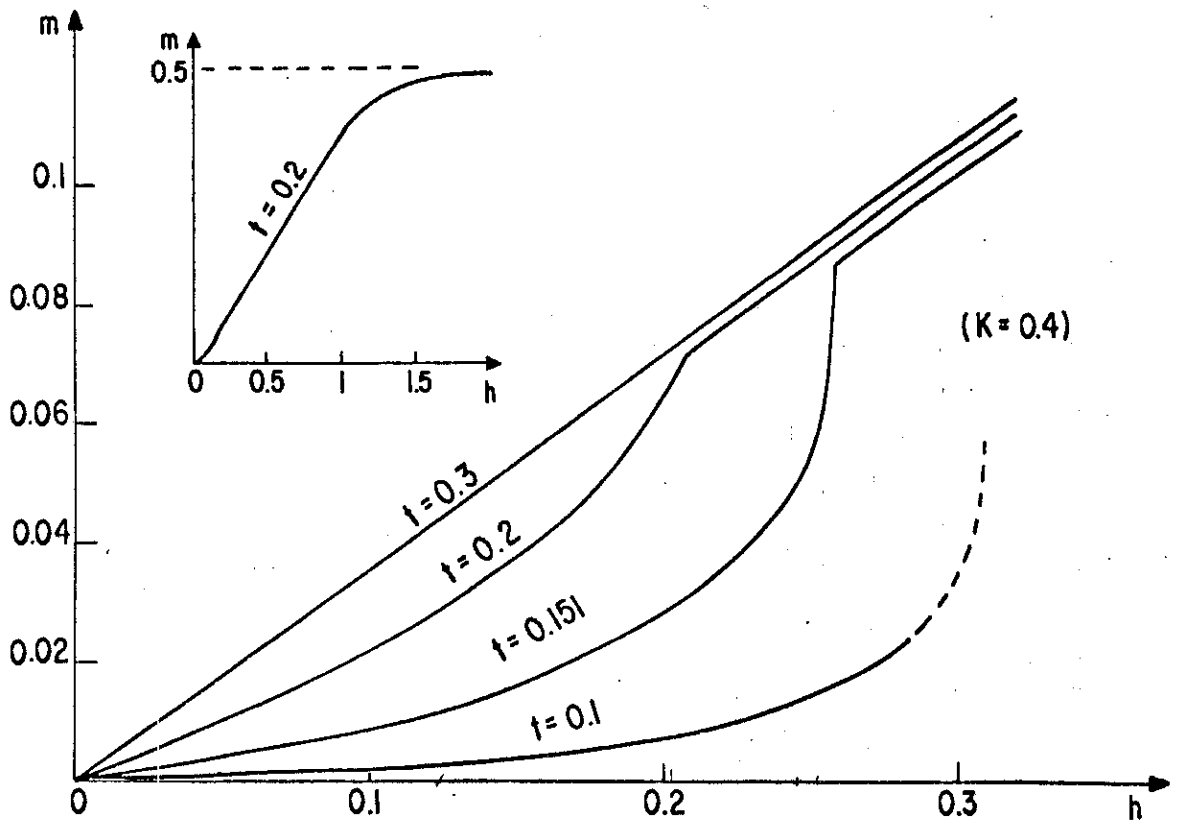


Fig. 6.4 - Magnetização isotérmica m , em função do campo magnético, para diversos valores de temperatura; $t = 0,151$ corresponde a temperatura de Lifshitz t_L ; a parte tracejada da isoterma $t = 0,1$ é qualitativa, correspondendo a região (M) onde as equações de estado são desconhecidas; a figura menor mostra a saturação da magnetização, que ocorre para altos campos magnéticos, a qualquer temperatura.

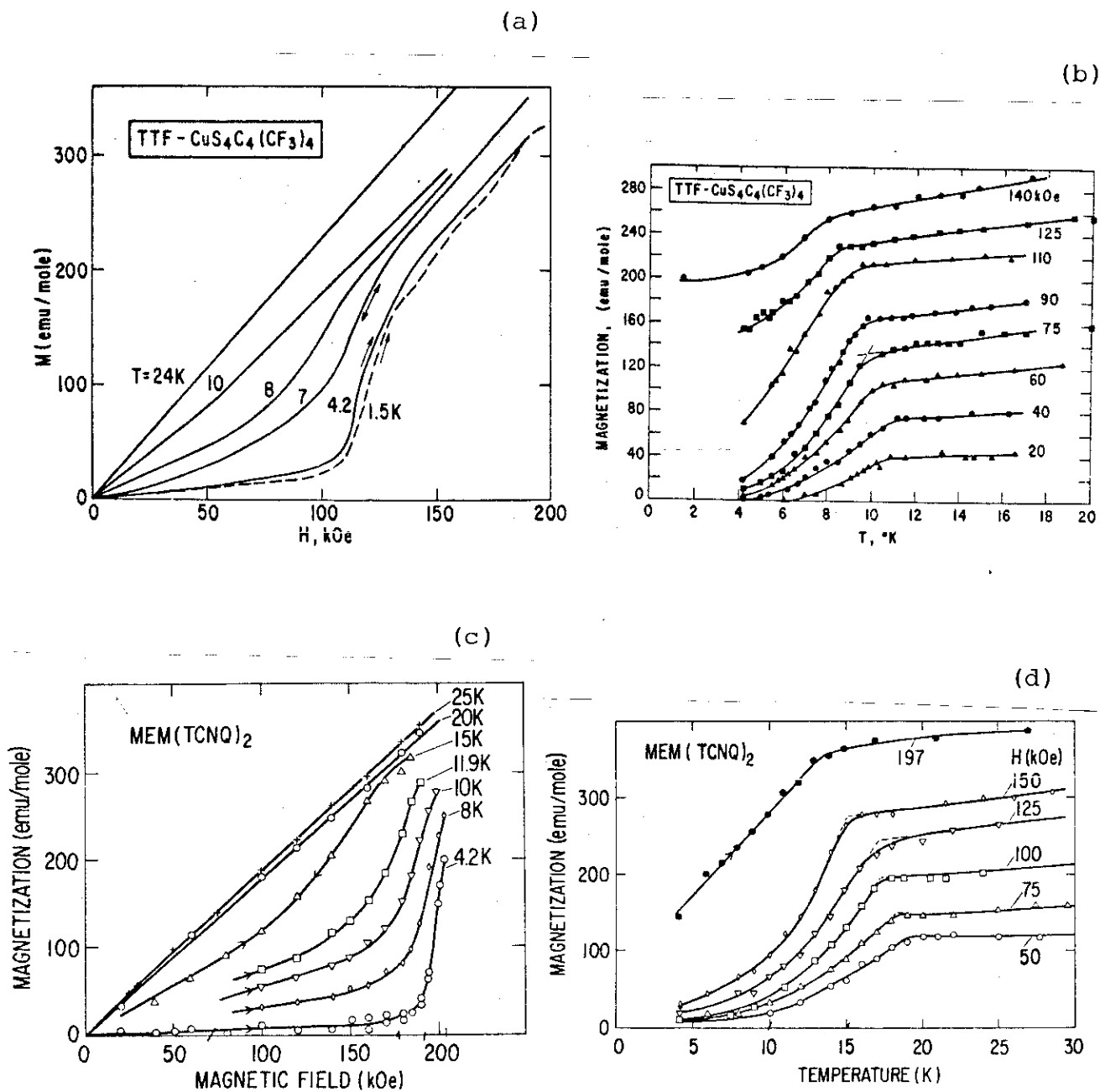


Fig. 6.5 - Dados experimentais para magnetização exibidos na ref. 68; (a) e (b) ((c) e (d)) são respectivamente as magnetizações isotérmicas e iso-campos obtidas de TTF-CuBDT ($MEM-(TCNQ)_2$).

$$m = - \left. \frac{\partial f}{\partial h} \right|_t \quad (6.3.6)$$

Na fase uniforme ($\eta_0 = 0$) obtemos

$$m = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} dk \left(\text{th} \frac{h - \cos k}{2t} + \text{th} \frac{h + \cos k}{2t} \right) \quad (6.3.7)$$

que apresenta os comportamentos assintóticos

$$m \sim \begin{cases} \frac{h}{4t} & \text{se } t \rightarrow \infty \quad \forall h \\ \frac{1}{\pi} \left\{ \text{arcsen} h + \gamma_6 \frac{1}{\sqrt{1-h^2}} \left[e^{-\sqrt{1-h^2} \text{arcsen} h/t} - e^{-\sqrt{1-h^2} \text{arccosh} h/t} \right] \right\} & \text{se } t \rightarrow 0 \text{ e } h < 1 \\ \frac{1}{2} - \gamma_7 \sqrt{t} e^{-(h-1)/t} & \text{se } t \rightarrow 0 \text{ e } h \geq 1 \end{cases} \quad (6.3.8)$$

onde γ_6 e γ_7 são números positivos puros. Na fase dimerizada ($\eta_0 \neq 0$) a magnetização é dada por

$$m = \frac{1}{2\pi} \int^{\pi} dk \left\{ \text{th} \frac{h - \sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k}}{2t} + \text{th} \frac{h + \sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k}}{2t} \right\} \quad (6.3.9)$$

A magnetização na fase uniforme independe da constante elástica. Segue nas Fig. 6.2 e Fig. 6.3, algumas magnetizações universais, em função de t , para diversos valores do campo magnético, onde indicamos, para o caso particular $K=0,4$, as regiões associadas as fases (U), (D) e (M). A magnetização na fase dimerizada dada pela eq. (6.3.9) também está apresentada na Fig. 6.2. Por outro lado na Fig. 6.4 mostramos o comportamento da magnetização

k_B) em função da temperatura: (a) curvas universais (independentes de K) na fase-U para alguns valores do campo magnético; (b) curvas a campo magnético nulo e diferentes valores da constante elástica K (a linha ponto-tracejada indica o lugar geométrico do máximo de C_V nas respectivas temperaturas críticas); (c) e (d) são respectivamente os calores específicos (C_m/T) de TTF-CuBDT e TTF-AuBDT (ver ref. 22).

0,35 ($K = 0,3$).

Com relação a trabalhos teóricos, podemos citar aqueles de Bonner-Fisher^[45] e Takaoka-Motizuki^[52], ambos para o modelo de Heisenberg unidimensional. Bonner-Fisher, por exemplo, discutem a fase uniforme de uma cadeia constituída de N spins (na presença de um campo magnético externo) com interação entre os vizinhos imediatos. Eles obtêm o calor específico para $N \rightarrow \infty$ por extrapolação dos seus resultados numéricos exatos para os casos $N = 2$ a $N = 11$. Qualitativamente as nossas curvas universais apresentadas na Fig. 6.1.a, são semelhantes às que estes autores obtiveram.

Takaoka-Motizuki calculam, nas fases U e D, o calor específico utilizando a habitual aproximação adiabática e de Hartree-Fock, obtendo resultados semelhantes ao nosso. No único exemplo apresentado por eles, a transição (U-D), vindo de altas temperaturas, ocorre antes do máximo de C_V , situação esta, que pode ser reproduzida no atual tratamento, por uma escolha adequada de K (ver Fig. 6.1.b).

Para finalizar devemos mencionar ainda o trabalho de Tannous-Caillé^[11] em que discutem preliminarmente o calor específico no modelo XY. Seus resultados são compatíveis com os nossos.

6.3 - MAGNETIZAÇÃO

O cálculo da magnetização reduzida segue diretamente de (6.2.2) por meio da definição

$$m = - \left. \frac{\partial f}{\partial h} \right|_t \quad (6.3.6)$$

Na fase uniforme ($\eta_0 = 0$) obtemos

$$m = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} dk \left(\text{th} \frac{h - \cos k}{2t} + \text{th} \frac{h + \cos k}{2t} \right) \quad (6.3.7)$$

que apresenta os comportamentos assintóticos

$$m \sim \begin{cases} \frac{h}{4t} & \text{se } t \rightarrow \infty \quad \forall h \\ \frac{1}{\pi} \left\{ \text{arcsenh} + \gamma_6 \frac{1}{\sqrt{1-h^2}} \left[e^{-\sqrt{1-h^2} \text{arcsenh}/t} - e^{-\sqrt{1-h^2} \text{arccosh}/t} \right] \right\} & \text{se } t \rightarrow 0 \text{ e } h < 1 \\ \frac{1}{2} - \gamma_7 \sqrt{t} e^{-(h-1)/t} & \text{se } t \rightarrow 0 \text{ e } h \geq 1 \end{cases} \quad (6.3.8)$$

onde γ_6 e γ_7 são números positivos puros. Na fase dimerizada ($\eta_0 \neq 0$) a magnetização é dada por

$$m = \frac{1}{2\pi} \int^{\pi} dk \left\{ \text{th} \frac{h - \sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k}}{2t} + \text{th} \frac{h + \sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k}}{2t} \right\} \quad (6.3.9)$$

A magnetização na fase uniforme independe da constante elástica. Segue nas Fig. 6.2 e Fig. 6.3, algumas magnetizações universais, em função de t , para diversos valores do campo magnético, onde indicamos, para o caso particular $K=0,4$, as regiões associadas as fases (U), (D) e (M). A magnetização na fase dimerizada dada pela eq. (6.3.9) também está apresentada na Fig. 6.2. Por outro lado na Fig. 6.4 mostramos o comportamento da magnetização

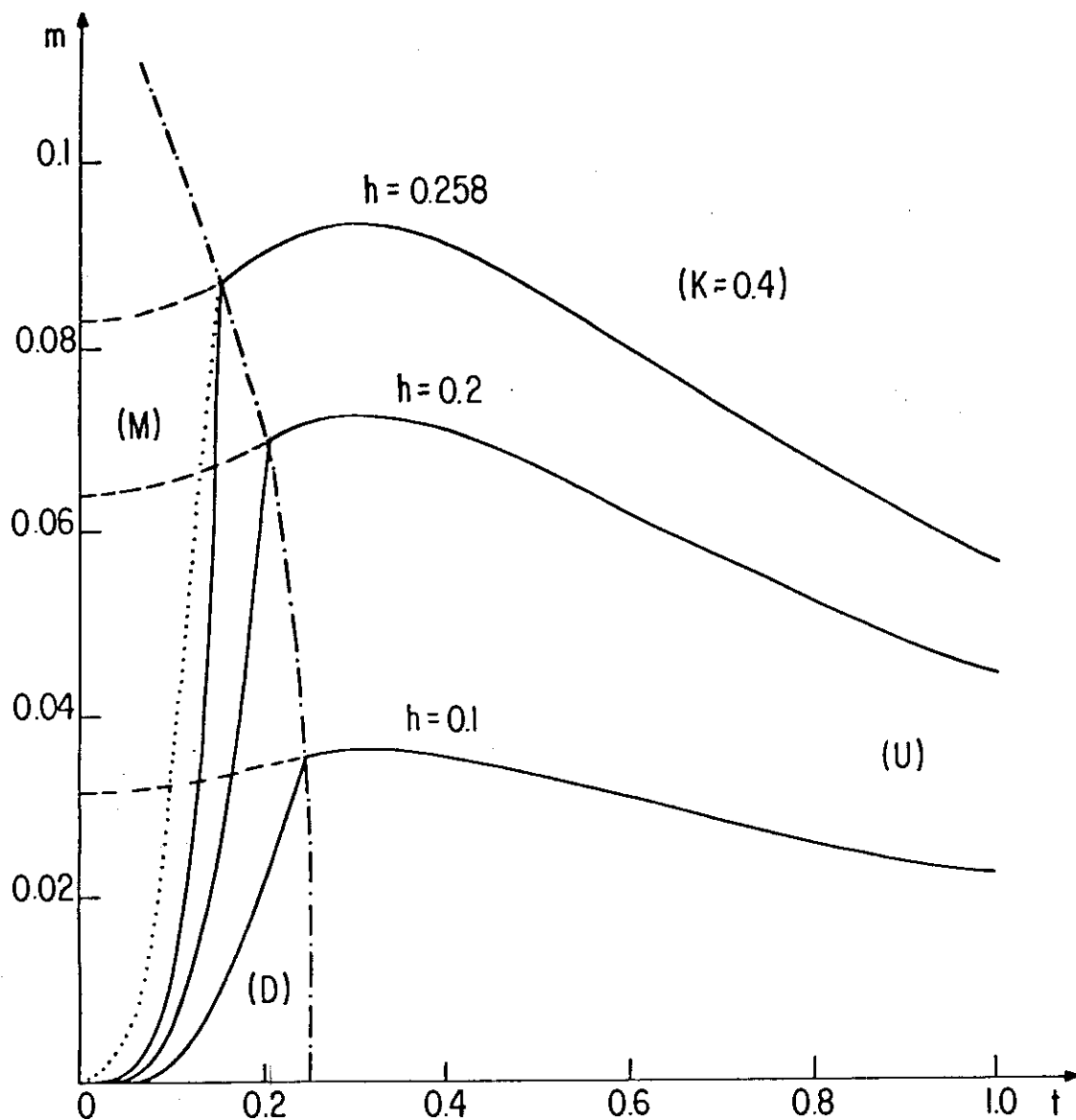


Fig. 6.2 - Influência da temperatura e campo magnético sobre a magnetização reduzida m (com $K = 0,4$), para alguns valores do campo magnético $h \leq h_L \approx 0,258$; a linha pontilhada está associada a linha-DM, de primeira ordem, e a linha ponto-tracejada indica o valor da magnetização ao longo da fronteira-UD, de segunda ordem.

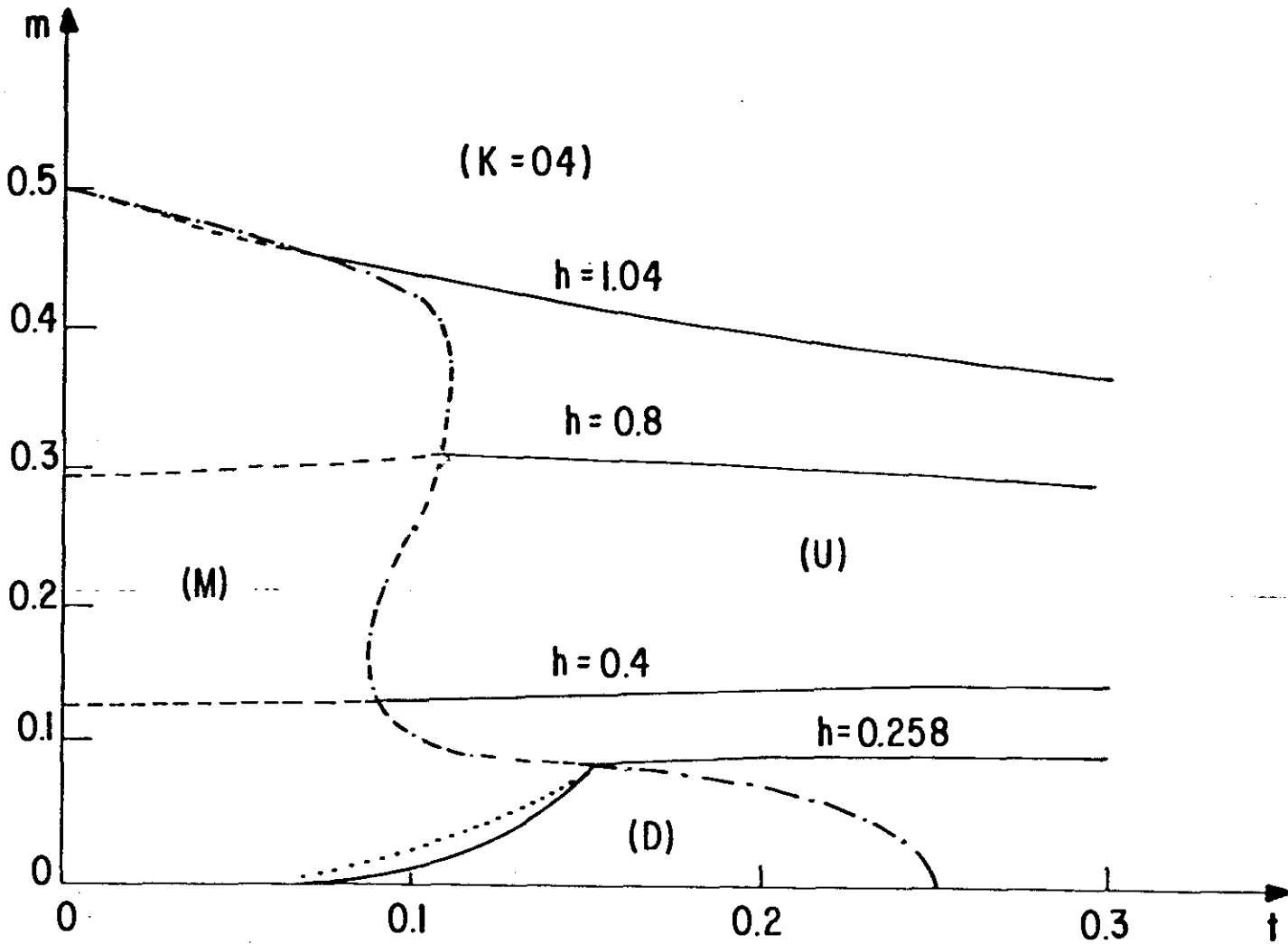


Fig. 6.3 - Estende o gráfico da magnetização apresentado na Fig. 6.2, para valores de $h \geq h_L$; a linha ponto-tracejada indica o valor da magnetização ao longo de toda a fronteira de segunda ordem (U-D e U-M); na região (M), onde as equações de estado não são conhecidas, as linhas iso-campos (tracejadas) são indicadas apenas qualitativamente; embora não esteja, graficamente, visível, a linha $h = 1,04$ corta a linha ponto-tracejada duas vezes (ver Fig. 3.2a)

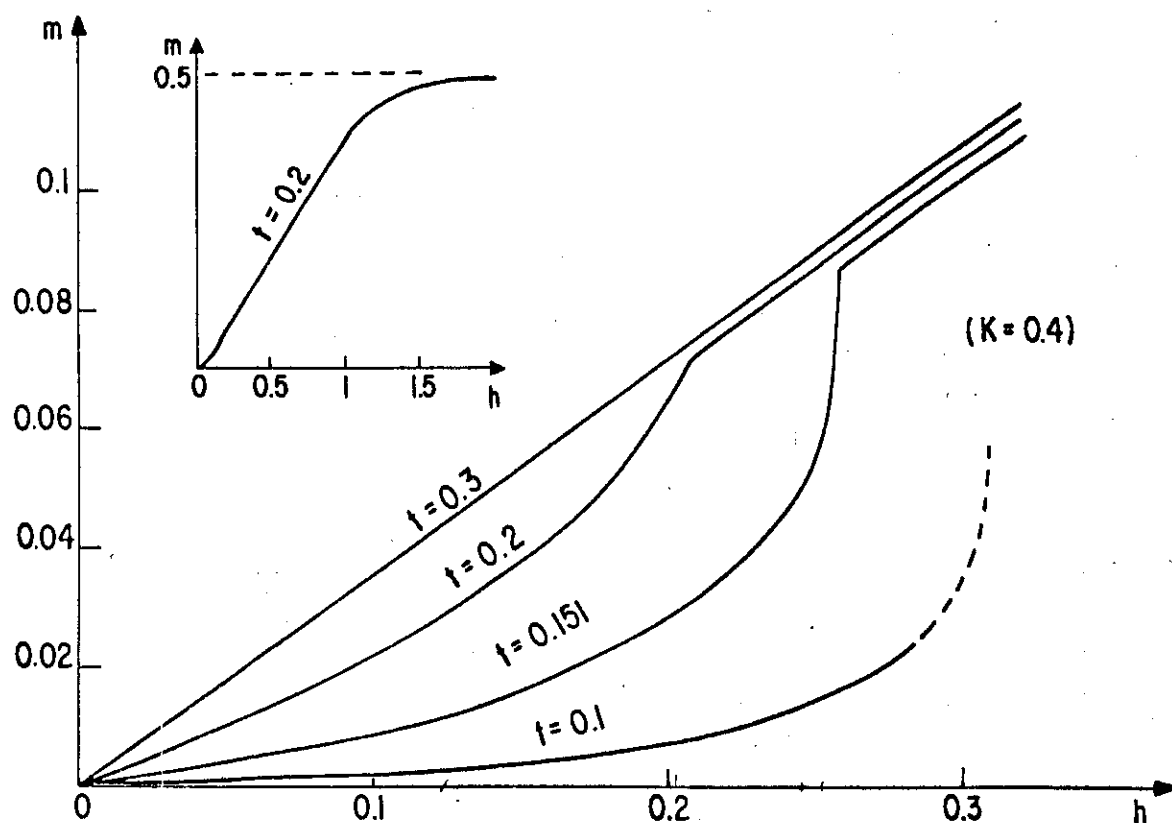


Fig. 6.4 - Magnetização isotérmica m , em função do campo magnético, para diversos valores de temperatura; $t = 0,151$ corresponde a temperatura de Lifshitz t_L ; a parte tracejada da isoterma $t = 0,1$ é qualitativa, correspondendo a região (M) onde as equações de estado são desconhecidas; a figura menor mostra a saturação da magnetização, que ocorre para altos campos magnéticos, a qual quer temperatura.

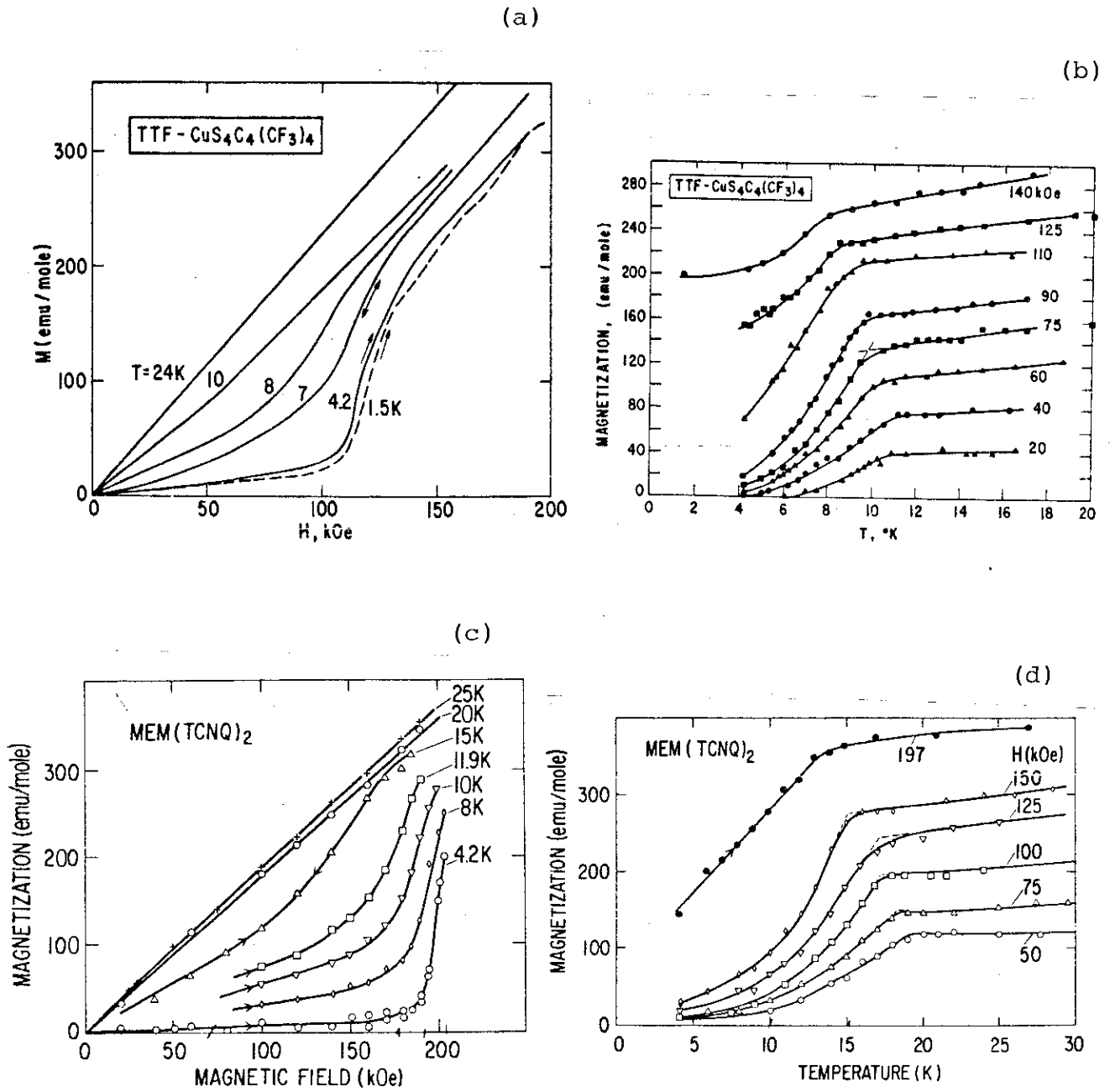


Fig. 6.5 - Dados experimentais para magnetizaçãõ exibidos na ref. 68; (a) e (b) ((c) e (d)) são respectivamente as magnetizações isotérmicas e iso-campos obtidas de TTF-CuBDT (MEM-(TCNQ)₂).

como função do campo magnético, para constante elástica $K=0,4$ e diversos valores de temperatura.

Outros trabalhos teóricos que se ocuparam da magnetização foram os de Bulaevskii et al e Bonner-Fisher, já referidos anteriormente noutro contexto. Bulaevskii et al, por exemplo, apresenta alguns resultados preliminares para o modelo XY os quais são compatíveis com os exibidos aqui. Bonner-Fisher, dentro do mesmo procedimento descrito na seção anterior, considerando o modelo de Heisenberg unidimensional constituído de 10 spins, obtém através de cálculos numéricos exatos, a magnetização em função do campo magnético para diversas temperaturas. Os resultados correspondem as nossas curvas universais com as quais estão qualitativamente concordantes.

Com relação aos resultados experimentais para magnetização podemos focalizar as medidas efetuadas sobre TTF-CuBDT, TTF-AuBDT e MEM-(TCNQ) por Moncton et al [21] e Bray et al [15] (ver também referência 68). Na Fig. 65 reproduzimos os resultados obtidos por eles, os quais indicam a boa concordância com os nossos resultados (apresentados nas Fig. 6.2 e 6.4).

6.4 - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

A susceptibilidade magnética isotérmica reduzida χ é obtida a partir de (6.3.4) ou de (6.2.2) por

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_t = - \left. \frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \right|_t \quad (6.4.10)$$

Na fase uniforme com $n_0 = 0$ resulta

$$\chi = \frac{1}{4\pi t} \int^{\pi} dk \left\{ \frac{1}{ch^2 \frac{h - \cos k}{2t}} + \frac{1}{ch^2 \frac{h + \cos k}{2t}} \right\} \quad (6.4.11)$$

que tem os comportamentos assintóticos

$$\chi \sim \begin{cases} \frac{1}{4t} \left(1 - \frac{h^2}{4t^2}\right) & \text{se } t \rightarrow \infty, \forall h \\ \frac{1}{\pi \sqrt{1-h^2}} & \text{se } t \rightarrow 0 \text{ e } h < 1 \\ \gamma_8 \frac{e^{-\frac{h-1}{t}}}{\sqrt{t}} & \text{se } t \rightarrow 0 \text{ e } h \geq 1 \end{cases} \quad (6.4.12)$$

onde γ_8 é um número positivo puro.

Na fase dimerizada ($n_0 \neq 0$) obtemos

$$\chi = \frac{1}{2\pi t} \left\{ \int_0^{\pi/2} dk \left(\frac{1}{ch^2 E_k^\alpha / 2t} + \frac{1}{ch^2 E_k^\beta / 2t} \right) - \frac{\left[\int_0^{\pi/2} dk (th^2 E_k^\alpha / 2t - th^2 E_k^\beta / 2t) \frac{\text{sen}^2 k}{\sqrt{\cos^2 k + n_0^2 \text{sen}^2 k}} \right]}{\int_0^{\pi/2} dk \left[\left(\frac{1}{ch^2 E_k^\alpha / 2t} + \frac{1}{ch^2 E_k^\beta / 2t} \right) - 2t \left(th \frac{E_k^\alpha}{2t} - th \frac{E_k^\beta}{2t} \right) \frac{\text{sen}^4 k}{\cos^2 k + n_0^2 \text{sen}^2 k} \right]} \right\} \quad (6.4.13)$$

Apresentamos na Fig.6.6.a as curvas universais (independentes de K) obtidas a partir de (6.4.2) para diversos valores de h, e na Fig. 6.6.b, indicamos para o caso particular $h=0$, as curvas χ para alguns valores da constante elástica. Convém notar que se $h \neq 0$ a susceptibilidade apresenta um "gap" na temperatura crítica (ver Fig. 6.6.c). Isto também pode ser verificado di-

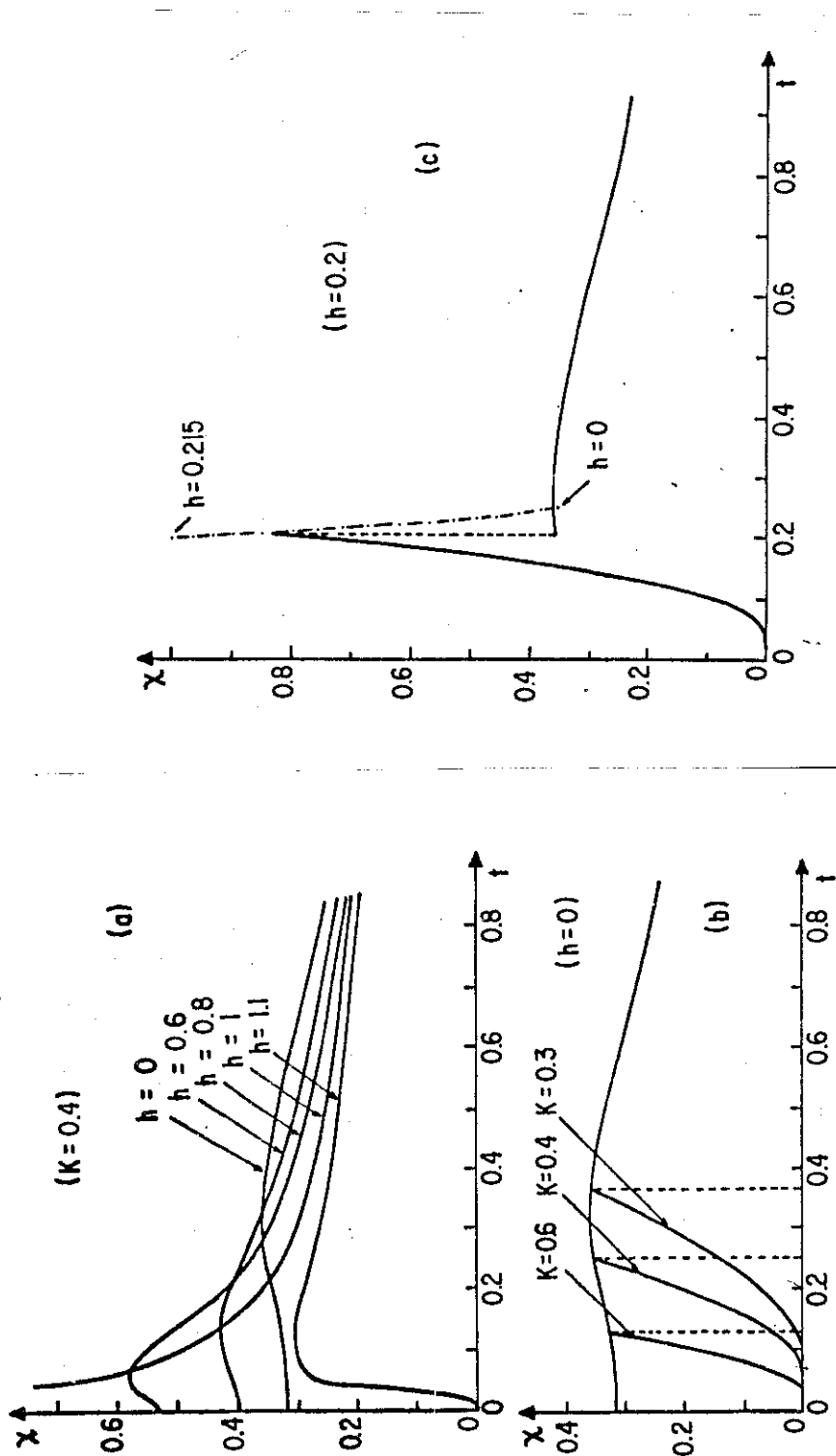


Fig. 6.6 - Comportamento térmico da susceptibilidade magnética isotérmica reduzida χ ; (a) curvas universais (independente de K) na fase-U para alguns valores do campo magnético; (b) exemplos para diferentes valores da constante elástica K e campo magnético nulo; (c) susceptibilidade para constante elástica $K = 0,4$ e campo magnético $h = 0,2$ (aparecimento de uma discontinuidade); a linha ponto-tracejada representa o valor de χ ao longo da fronteira-UD, de segunda ordem (o resultado do parece indicar uma divergência quando se aproxima do ponto de Lifshitz).

retamente a partir do numerador do segundo termo da eq. (6.4.13) onde

$$th^2 E_k^\alpha / 2t - th^2 E_k^\beta / 2t = \begin{cases} 0 & \text{se } h = 0 \\ \neq 0 & \text{se } h \neq 0 \end{cases}$$

Este "gap" diverge no limite $h \rightarrow h_L$ (lembramos que h_L representa o campo magnético associado ao ponto de Lifshitz), e no exemplo apresentado na Fig. 6.6.c, $h_L = 0,258$.

Para concluir esta discussão sobre a susceptibilidade magnética faremos alguns comentários e comparações com outros resultados teóricos e experimentais. Neste sentido vamos considerar em primeiro lugar os trabalhos de Beni-Pincus [39] e Tannous-Caillé [11], ambos para o modelo XY, o primeiro para o caso $h = 0$ e o segundo para $h \neq 0$. Dos resultados de Beni-Pincus, por exemplo, observamos que a razão entre o valor máximo de χ (correspondente a fase uniforme) e o valor de χ extrapolado para $t = 0$ resulta $\frac{\chi_m}{\chi(t=0)} \approx 1,2$. Nós obtivemos $\frac{\chi_m}{\chi(t=0)} = 1,13$ (ver Fig. 6.6.b) ocorrendo, portanto, uma pequena discrepância entre estes resultados. Por outro lado, a razão entre a temperatura t_m , associada a χ_m , e a temperatura crítica t_c , para o caso exibido por Beni-Pincus resulta $\frac{t_m}{t_c} = 10$ ao passo que o nosso exemplo da Fig. 6.6.b para o caso $K = 0,6$ resulta $\frac{t_m}{t_c} = 3$. Isto mostra que a constante elástica utilizada por eles é razoavelmente maior que as que temos utilizado (observe na Fig. 6.6.b que a razão $t_m/t_c = 1$ ocorre para o valor de K entre $K = 0,3$ e $K = 0,4$).

Sobre o trabalho de Tannous-Caillé podemos dizer que a susceptibilidade por eles apresentado (Fig. 5 da ref. 3), está qualitativamente compatível com a nossa, para o caso $h = 0$, po-

rêm para $h \neq 0$ eles não obtêm um "gap" na temperatura crítica como o que exibimos na Fig.6.6.c para o caso particular $h = 0,2$.

Vamos considerar agora os resultados para o modelo de Heisenberg apresentados nos trabalhos de Bonner-Fisher^[42] e Bulaevskii^[19] (ver também ref. 44 e 45). Ambos os trabalhos se referem a cadeia de Heisenberg unidimensional na fase uniforme, sendo que Bonner-Fisher obtêm a susceptibilidade por extrapolação dos resultados numéricos exatos para cadeia finita (Fig. 14 da ref. 38) (como nos casos do calor específico e magnetização comentados nos itens 6.2 e 6.3 respectivamente), enquanto que Bulaevskii utiliza as aproximações de Hartree-Fock e adiabática (Fig. 2 da ref. 19). Nestes trabalhos pudemos verificar que a razão $\frac{\chi_m}{\chi(0)}$ para os resultados de Bonner-Fisher é 1,44 e Bulaevskii 1,2 (convém lembrar que o nosso tratamento também proporciona $\frac{\chi_m}{\chi(0)} = 1,2$) (ver tab. 6.1).

Com relação aos resultados experimentais focalizaremos as medidas efetuadas sobre TTF-CuBDT (Fig. 10 da ref. 68), que aqui reproduzimos através da Fig. 6.7. Podemos constatar imediatamente a boa concordância qualitativa dos nossos resultados, sendo que neste caso é possível estabelecer comparações quantitativas confiáveis. Com esta finalidade vamos incluir a quantidade

$$d\left(\frac{\chi(T)}{\chi(T_c)}\right)/d(T/T_c) \Big|_{T=T_c}^D$$

além das relações T_m/T_c e $\chi_m/\chi(T=0)$ já utilizadas nas comparações precedentes. Segue então na tab. 6.1 os valores destas quantidades para TTF-CuBDT, para o presente modelo XY (com diversos valores de K) e aquelas obtidas precedentemente para outras teo-

rias.

TABELA 6.1 - Valores experimentais e teóricos para as quantidades indicadas, obtidas para os casos: TTF-CuBDT (experimental), modelo XY (Beni-Pincus e presente tratamento com $K = 0,4$ e $K = 0,6$) e modelo de Heisenberg (Bonner-Fisher e Bulaevskii).

	$\left. \frac{d \chi(T)/\chi(T_c) }{d(T/T_c)} \right _{T_c}^D$	$\frac{\chi_m}{\chi(T=0)}$	$\frac{T_m}{T_c}$
TTF-CuBDT	2,7	1,4	4
K=0,4	2,2	1,13	2,5
K=0,6	2	1,13	4
Beni-Pincus	-	1,2	10
Bonner-Fisher	-	1,44	-
Bulaevskii	-	1,2	-

6.5 - VELOCIDADE DO SOM

Nesta subseção discutiremos a influência do campo magnético externo sobre a velocidade do som reduzida v , e sobre o quadrado da frequência ôtica para $q = 0$, ω_0^2 . A velocidade do som reduzida \bar{v} é definida por

$$v \equiv \left. \frac{\partial \omega_q(t, h, \eta_0(t, h))}{\partial q} \right|_{q=0}$$

onde ω_q é dada por (2.2.63), (2.2.59) e (5.2.8). Na Fig. 6.8.a e 6.8.b apresentamos os resultados (no caso da constante elásti-

ca $K = 0,4$) para ω_0^2 e v respectivamente, para diversos valores de h . Estes resultados mostram que o "gap" observado para v na temperatura crítica é razoavelmente amplificado quando o campo magnético se aproxima de seu valor no ponto de Lifshitz ($h_L = 0,258$ no exemplo em questão).

Vamos finalizar dizendo que não conhecemos nenhum trabalho, nem teórico nem experimental, que tenha estudado a velocidade do som dentro da problemática spin-Peierls; desta forma a verificação experimental de nossas previsões sobre a ocorrência de um "gap" a temperatura crítica, assim como do seu crescimento com o campo magnético externo, (ver Fig. 6.8.b) parece ser bastante interessante. Com relação a frequência ótica ω_0 , já existe alguma indicação experimental [21,26] sobre a nossa previsão de amolecimento (softening) (ver Fig. 6.8.b).

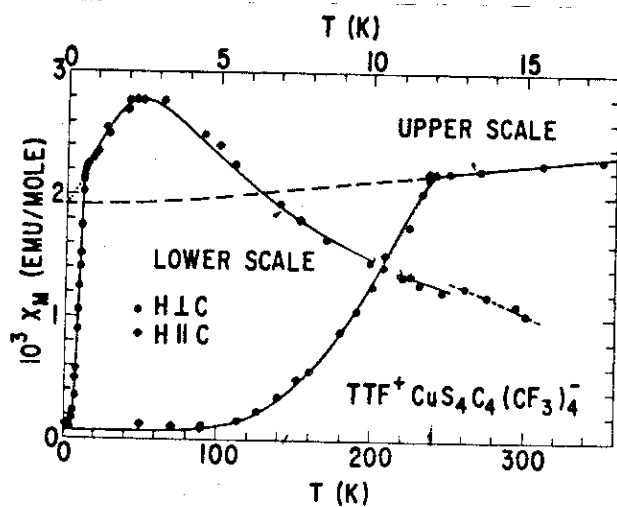


Fig. 6.7 - Medidas de susceptibilidade magnética sobre TTF-CuBDT ao longo de duas direções (ver Fig. 10, ref.68). A linha contínua provém da teoria de Bonner-Fisher, para $T > 12^\circ K$, e da teoria de Bulaevskii para $T < 12^\circ K$.

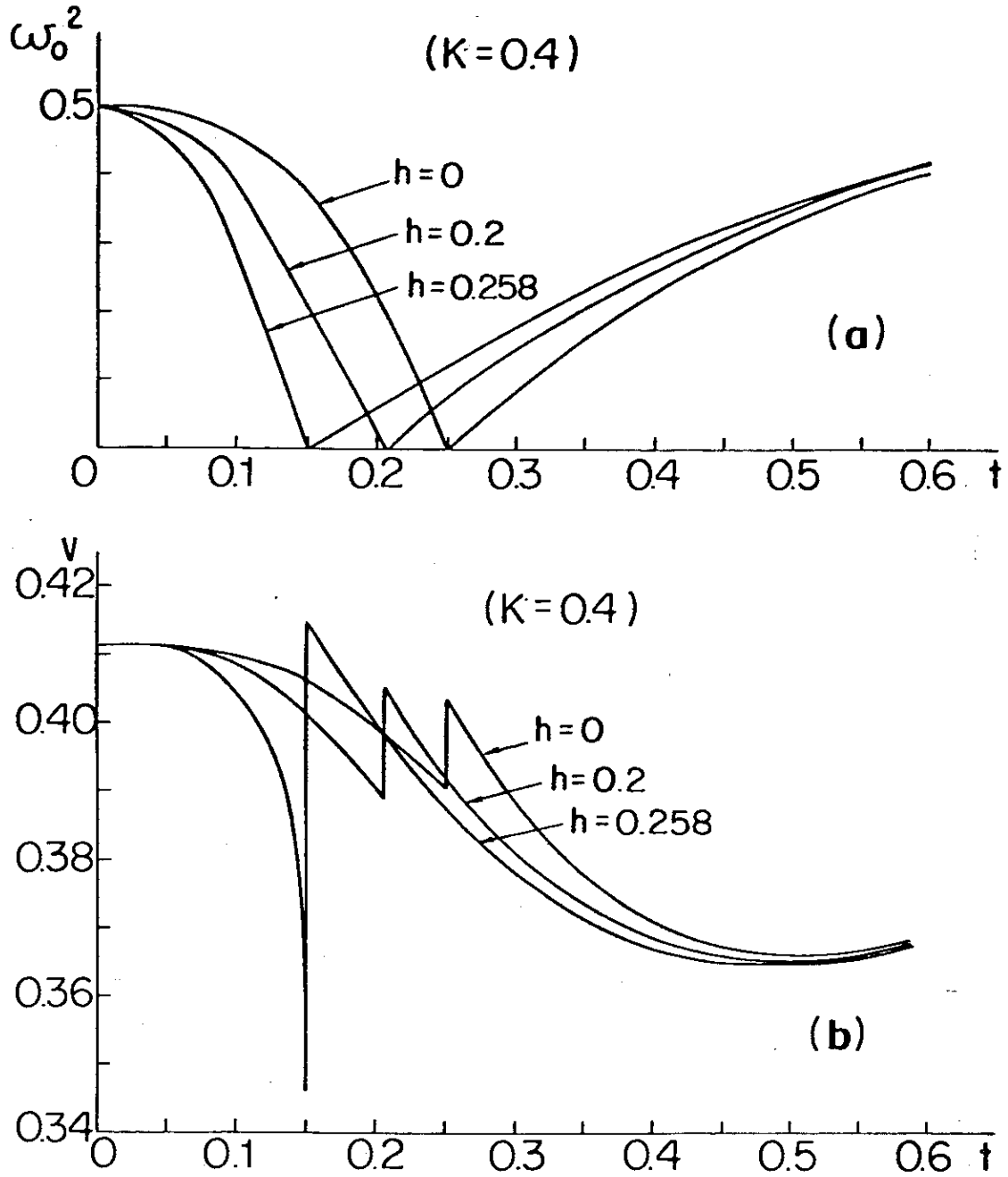


Fig. 6.8 - (a) Dependência térmica da frequência ótica quadrada com $q = 0$, ω_0^2 , para $K = 0,4$; (b) dependência térmica da velocidade de do som reduzida v para diferentes valores de $h \leq h_L \approx 0,258$ e $K = 0,4$; no limite $t \rightarrow \infty$ ω_0 e v saturam respectivamente a $\sqrt{2K}$ e $\sqrt{K/2}$.

CAPÍTULO VII

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO EXTERNA

7.1 - INTRODUÇÃO

Até aqui temos estudado a influência do campo magnético externo sobre a transição de fase spin-Peierls, considerando o volume constante. Neste capítulo, ainda com o mesmo tratamento utilizado precedentemente, discutiremos a influência da tensão externa sobre a transição. O interesse neste sentido surgiu em 1974 com uma discussão preliminar desenvolvida por Tsallis (ver Ref. 10), onde ele exhibe interessantes previsões qualitativas, que oportunamente comentaremos. Entretanto, são mais recentemente, apareceram os primeiros resultados experimentais à pressão constante, através das medidas de magnetização, obtidas por Jacobs et al [74] sobre TTF-CuBDT. Estes resultados indicam uma redução na temperatura crítica T_c , fato que parece sugerir um novo campo de interesse no contexto da problemática spin-Peierls, porque exercendo-se o controle da pressão externa sobre o sistema, possibilita simular situações equivalentes a de novos compostos, com temperaturas críticas mais baixas (ou mais altas). Isto talvez venha a ser a forma de superar as dificuldades experimentais de se investigar a região de altos campos magnéticos no espaço H-T (região esta correspondente a nossa fase (M)), cuja natureza é ainda desconhecida.

da.

O propósito deste capítulo será, então, discutir, em detalhes, alguns aspectos envolvendo a pressão externa tais como a fronteira crítica no espaço pressão-temperatura e o efeito desta pressão sobre a fronteira crítica H-T. Nesta discussão consideraremos formas funcionais para a integral de troca J (em função da distância) mais gerais do que a simples aproximação linear.

7.2 - FRONTEIRA CRÍTICA NO ESPAÇO TENSÃO EXTERNA - TEMPERATURA - CAMPO MAGNÉTICO

A ação de uma tensão externa τ sobre um cristal provoca variações no parâmetro cristalino e conseqüentemente na constante elástica c e integral de troca J . Considerar, então, com o tratamento que temos utilizadõ, a transição spin-Peierls no modelo XY unidimensional, na presença de uma tensão longitudinal, implica em reescrever todos os resultados obtidos até aqui em termos do novo parâmetro cristalino (precedentemente temos utilizado um parâmetro cristalino unitário). A expansão volumétrica a que está sujeito o sistema pela ação do novo parâmetro externo τ , também implica numa equação de estado que agora necessitaremos.

No sentido de discutir a fronteira tensão - temperatura, vamos escrever a energia livre da cadeia dimerizada, dilatada pela tensão, introduzindo as modificações adequadas a nível de integral de troca J . Vemos, então, pela Fig. C.1.d do apêndice, que

podemos escrever (ver também expressão (4.2.3))

$$J' = J(V-2\eta)$$

$$J'' = J(V+2\eta) \tag{7.2.1}$$

onde V é a dilatação linear da célula unitária. Das expressões (4.2.5) e (4.2.7) resulta

$$|J(V,\eta)| \equiv \frac{|J(V-2\eta)+J(V+2\eta)|}{2} \tag{7.2.2}$$

$$\eta^* \equiv \left| \frac{J(V+2\eta)-J(V-2\eta)}{J(V+2\eta)+J(V-2\eta)} \right| \tag{7.2.3}$$

Pretendendo discutir situações mais gerais quanto a forma funcional da integral de troca, proporemos aqui uma $J(x)$ da forma

$$J(x) = (1-\nu) [J(0)+J'(0)x] + \nu J(0) e^{J'(0)x/J(0)} \tag{7.2.4}$$

onde $0 < \nu < 1$ ($\nu = 0$ reproduz a aproximação linear, conforme (4.2.4)) e onde para facilitar a análise consideraremos $J'(0) > 0$. A expressão (7.2.4) proposta para $J(x)$ no limite $x \rightarrow 0$ resulta

$$J(x) = J(0) + J'(0)x + \frac{\nu}{2} \frac{|J'(0)|^2}{J(0)} x^2. \tag{7.2.4'}$$

Através de (7.2.4) podemos escrever (7.2.2) e (7.2.3) como

$$j(D,\eta_0) \equiv \left| \frac{J(V,\eta)}{J(0)} \right| = (1-\nu)(1+D) + \nu e^{D \operatorname{ch} \eta_0} \tag{7.2.5}$$

$$\eta^*(D,\eta_0) = \frac{(1-\nu)\eta_0 + \nu e^{D \operatorname{sh} \eta_0}}{j(D,\eta_0)} \tag{7.2.6}$$

onde (ver também (4.2.5))

$$\eta_0 \equiv 2\eta \left| \frac{J'(0)}{J(0)} \right|$$

$$D \equiv \left| \frac{J'(0)}{J(0)} \right| v \quad (7.2.7)$$

(note que $D = v = 0$ implica $\eta^* = \eta_0$ e $|j| = 1$). Com o que acabamos de expor podemos escrever a energia livre total (por dímero) reduzida (ou energia de Gibbs reduzida), como segue

$$g(t, D, \eta_0, \sigma) = f^{(2)}(t, D, \eta_0) - 2\sigma D \quad (7.2.8)$$

onde $\sigma = \tau/J'(0)$ (τ representa a tensão externa) e $f^{(2)}$ é dada por

$$f^{(2)} = f_m^{(2)} + f_e^{(2)}. \quad (7.2.9)$$

O termo $f_m^{(2)}$ é a contribuição magnética dada por

$$f_m^{(2)} = -\frac{2t}{\pi} \int_0^{\pi/2} dk [\ell n 2ch E_k^\alpha / 2t + \ell n 2ch E_k^\beta / 2t] \quad (7.2.10)$$

onde

$$E_k^{\alpha, \beta} = h \bar{j}(D, \eta_0) \sqrt{\cos^2 k + (\eta^*)^2 \sin^2 k} \quad (7.2.11)$$

e $f_e^{(2)}$ a contribuição elástica dada por

$$f_e^{(2)} = \frac{U(v+2\eta) + U(v-2\eta)}{J(0)}$$

onde $U(x)$ representa o potencial cristalino. Na aproximação harmônica podemos escrever $f_e^{(2)}$ como

$$f_e^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{U''(0)(v+2\eta)^2}{J(0)} + \frac{1}{2} \frac{U''(0)(v-2\eta)^2}{J(0)}$$

$$= K(\eta_0^2 + D^2) \quad (7.2.12)$$

onde $U''(0) = C = \frac{K|J'(0)|^2}{J(0)}$ (ver também eq. (3.2.24)).

As equações de estado $\eta_0(t, \sigma, h)$ e $D(t, \sigma, h)$ são obtidas das condições $\left. \frac{\partial g}{\partial \eta_0} \right|_{\substack{t=0 \\ \sigma}} = 0$ e $\left. \frac{\partial g}{\partial D} \right|_{\substack{t=0 \\ \sigma}} = 0$ que implicam

$$K = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} dk (thE_k^\alpha/2t - thE_k^\beta/2t) \left(\frac{1}{\eta_0} \frac{\partial j}{\partial \eta_0} \sqrt{\cos^2 k + (\eta^*)^2 \sin^2 k} + \right.$$

$$\left. + \frac{j\eta^* \sin^2 k}{\eta_0} \frac{\partial \eta^*}{\partial \eta_0} / \sqrt{\cos^2 k + (\eta^*)^2 \sin^2 k} \right) \quad (7.2.13)$$

e

$$\sigma = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} dk (thE_k^\alpha/2t - thE_k^\beta/2t) \left(\frac{\partial j}{\partial D} \sqrt{\cos^2 k + (\eta^*)^2 \sin^2 k} + \right.$$

$$\left. + j\eta^* \sin^2 k \frac{\partial \eta^*}{\partial D} / \sqrt{\cos^2 k + (\eta^*)^2 \sin^2 k} \right) + KD \quad (7.2.14)$$

As equações (7.2.13) e (7.2.14) na fase uniforme ($\eta^* = \eta_0 = 0$) são dadas por

$$K = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} dk \left(th \frac{h-j(D,0)\cos k}{2t} - th \frac{h+j(D,0)\cos k}{2t} \right) \times$$

$$\times \left\{ v e^D \cos k + \frac{[1-v(1-e^D)]^2 \sin^2 k}{1+D-v(1+D-e^D) \cos k} \right\} \quad (7.2.15)$$

$$\sigma = \frac{1-\nu(1-e^D)}{2\pi} \int_0^{\pi/2} dk \left(\text{th} \frac{h-j(D,0)\cos k}{2t} - \text{th} \frac{h+j(D,0)\cos k}{2t} \right) \cos k + KD \quad (7.2.16)$$

Por outro lado, voltando a equação da frequência ω_q introduzida no capítulo III por (3.2.23), podemos reescrevê-la agora em termos da integral de troca (7.2.4) e (7.2.5) como

$$\begin{aligned} \omega_q(t, h, D) = & (1 - \cos q) \left\{ K - \frac{1}{4\pi \sin q/2} \frac{[j'(D,0)]^2}{j(D,0)} \int_0^\pi dk \frac{\cos^2 k}{\sin k} \right. \\ & \left. \times \left[\text{th} \frac{h-j(D,0)\cos(k+q/2)}{2t} - \text{th} \frac{h-j(D,0)\cos(k-q/2)}{2t} \right] \right\} \quad (7.2.17) \end{aligned}$$

onde

$$j'(D,0) = (1-\nu) + \nu e^D$$

$$j(D,0) = (1-\nu)(1+D) + \nu e^D \quad (7.2.18)$$

(note que fazendo $D = 0$ em (7.2.17) reproduzimos a eq. (3.2.23) original).

Vamos agora discutir os resultados numéricos obtidos a partir das equações (7.2.15) - (7.2.17). Na Fig. 7.1.a por exemplo, exibimos algumas fronteiras críticas σ - t , calculadas com uso de (7.2.15) e (7.2.16) para $h = 0$, $K = 0,4$ e diversos valores de ν . Podemos notar, nesta figura, o efeito drástico que a forma funcional (controlada por ν) da constante de acoplamento magnética tem sobre a fronteira. Neste ponto, devemos chamar a atenção ao comportamento paradoxal da fronteira crítica σ - t , manifestado para valores pequenos de ν . Este paradoxo, já predito qualitativamente por Tsallis, para o caso $\nu = 0$ (inte-

gral de troca linear) [10], reside no seguinte fato: o crescimento de σ provoca uma expansão da cadeia e, conseqüentemente, o crescimento da integral de troca $J(x)$ (ver eq. (7.2.4)), e nestas circunstâncias a temperatura crítica deveria aumentar; contudo verificamos justamente o contrário. Este resultado pode ser compreendido a partir da equação da freqüência $\omega_q(t,h,D)$, dada por (7.2.17), pela presença do fator multiplicativo $[j'(D,0)]^2/j(D,0)$ no termo associado a contribuição magnética, termo este responsável pelo amolecimento (soft mode). Por exemplo, no caso $\nu = 0$, resulta de (7.2.18)

$$\frac{[j'(D,0)]^2}{j(D,0)} = \frac{1}{1+D} \quad (7.2.19)$$

que de fato implica numa diminuição da contribuição magnética quando D cresce. Por outro lado se $\nu = 1$ obtemos

$$\frac{[j'(D,0)]^2}{j(D,0)} = 1 \quad (7.2.20)$$

para o qual o comportamento paradoxal desaparece completamente conforme se pode ver na Fig. 7.1.a. Na Fig. 7.1.b exibimos o comportamento da dilatação D em função da temperatura ao longo das fronteiras críticas σ - t . Para calcular as fronteiras h - t (para um dado K e $\tilde{\alpha}$ tensão constante), utilizamos a equação da freqüência $\omega_q(t,h,D)$ dada por (7.2.17), procurando os valores de t , h e D , que simultaneamente anulam ω_q e satisfazem (7.2.16) (ver exemplos na Fig. 7.2).

Se desejarmos obter o comportamento assintótico da linha h - t quando $t \rightarrow 0$ devemos fazer $q = 0$ na equação da freqüên-

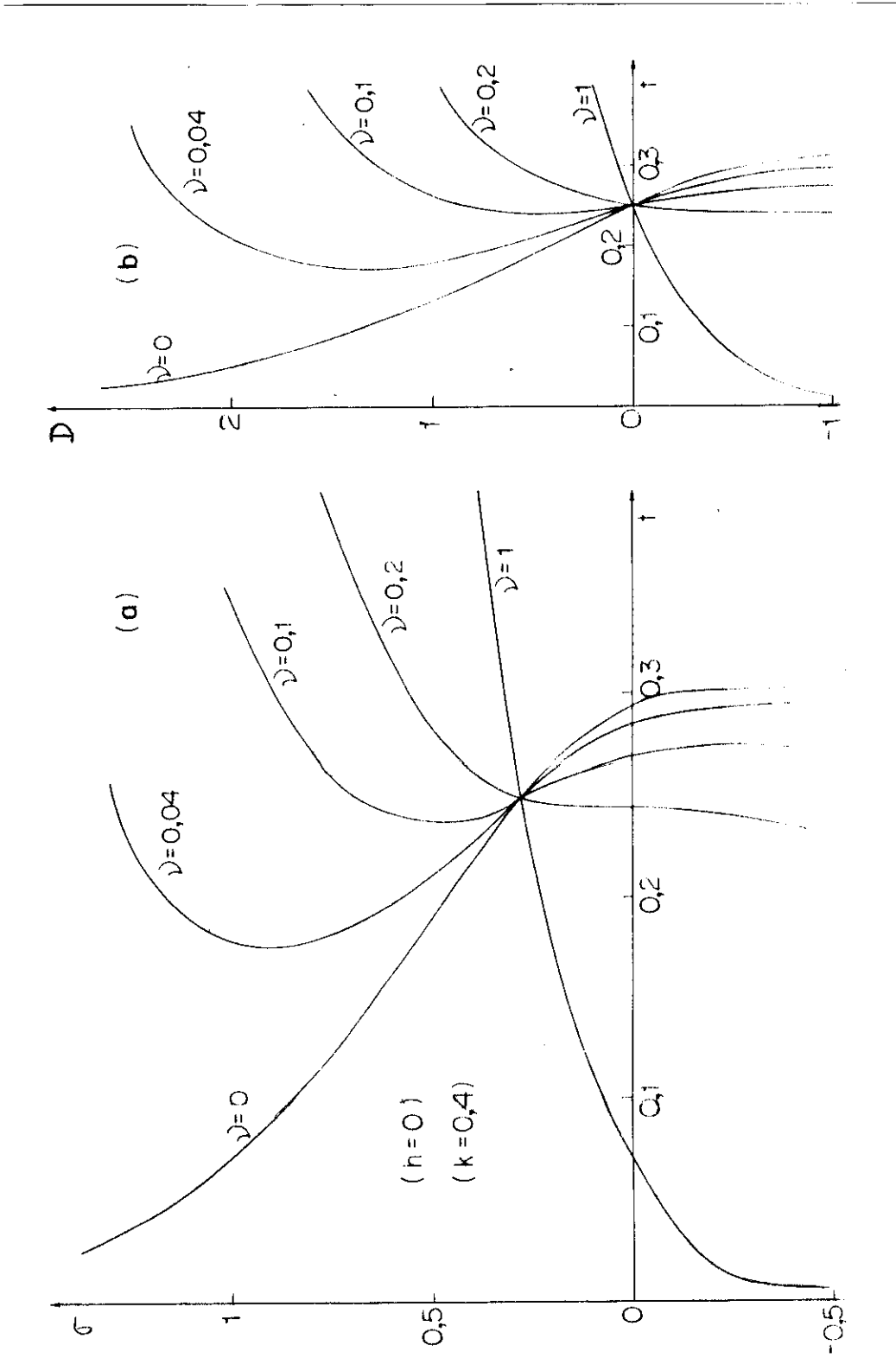


Fig. 7.1 - (a) Fronteira crítica no espaço temperatura-tensão externa reduzida, para $h = 0$, $K = 0,4$ e diversos valores do parâmetro $0 \leq \nu \leq 1$ ($\nu = 0$ e $\nu = 1$ implicam respectivamente uma dependência linear e exponencial da constante de acoplamento magnética $J(x)$); (b) corresponde o comportamento da dilatação reduzida D em função da temperatura ao longo das fronteiras t - σ .

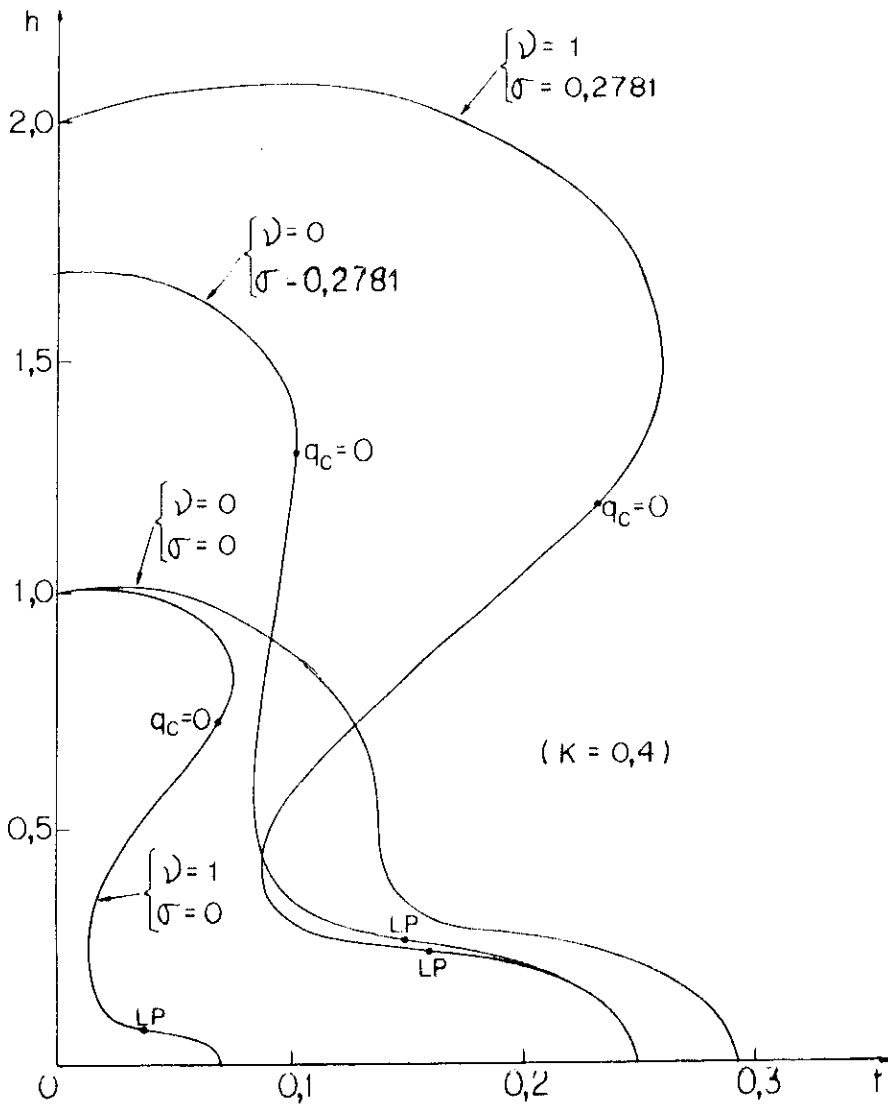


Fig. 7.2 - Influência da tensão externa sobre a fronteira crítica no espaço t - h para $K = 0,4$ e diversos valores de σ e ν .

cia (7.2.17) e impor a condição $\omega_0(t, h, D) = 0$ (lembramos que nesta região de temperatura a fronteira U-D coincide com a linha iso- $q_c = 0$; ver cap. V). Segue portanto

$$K = \frac{|j'(D, 0)|^2}{4\pi t} \int_0^\pi dk \frac{\cos^2 k}{ch^2 \frac{h-j(D, 0) \cos k}{2t}} \quad (7.2.21)$$

que para $t \rightarrow 0$ resulta

$$h \sim j(D, 0) - t \ln(2K \sqrt{\pi j(D, 0) t} / [j'(D, 0)]^2)$$

$$h \sim j(D, 0) - \frac{t}{2} \ell n t \quad (7.2.22)$$

Por outro lado, a eq. (7.2.16) também no limite $t \rightarrow 0$, tem o seguinte comportamento assintótico

$$h \sim j(D, 0) + \frac{t}{2} \ell n t - t \ln(\sigma - KD) \quad (7.2.23)$$

que satisfaz (7.2.22) com

$$\sigma - KD \sim t \quad (7.2.24)$$

Podemos verificar agora a partir de (7.2.18), (7.2.22) e (7.2.24) que o valor do campo magnético reduzido, para $t = 0$ é dado por

$$h = j(D, 0) = (1-\nu) \left(1 + \frac{\sigma}{K}\right) + \nu e^{\sigma/K} \quad (7.2.25)$$

Neste caso, para $\sigma = 0$ (ou $D = 0$) por exemplo, obtemos $h = 1$ con

forme se pode ver também na Fig. 7.2.

7.3 - CONCLUSÃO

Numa análise dos resultados obtidos neste capítulo observamos os seguintes efeitos interessantes:

- 1) Dependendo da forma funcional da integral de troca $J(x)$, a fronteira crítica no espaço σ - t apresenta um comportamento paradoxal: quando a tensão externa reduzida σ cresce (lembramos que $\sigma = \tau/J'(0)$ onde consideramos $J'(0) > 0$), a integral de troca $J(x)$ cresce e, portanto, a temperatura crítica também deveria crescer, porém ocorre o contrário. Para $J(x)$ exponencial, por exemplo, este paradoxo desaparece. Fica assim exibido o papel importante jogado por $J''(0)$.
- 2) Quando a tensão externa reduzida cresce (decrece) a escala no espaço h - t é ampliada (reduzida)
- 3) As linhas isobáricas $\sigma = 0$ no espaço h - t , para os casos de uma integral de troca linear e outra exponencial (com relação a distância), convergem para $h = 1$ no limite $t \rightarrow 0$ e no limite $h \rightarrow 0$ tendem para temperaturas críticas diferentes; ao contrário, para $\sigma \neq 0$, as isóbaras convergem para uma mesma temperatura no limite $h \rightarrow 0$ e para valores diferentes do campo magnético no limite $t \rightarrow 0$.
- 4) O ponto de Lifshitz que vimos ser um ponto de inflexão nas fronteiras isovolumétricas no espaço h - t , estudadas no cap. V, também o é nas isóbaras obtidas no presente capítulo.
- 5) No caso particular da integral de troca linear, o que implica

$j(D,0) = 1+D$ (ver equação (7.2.18) para $v = 0$), a transformação representada por

$$h' \rightarrow h/(1+D)$$

$$t' \rightarrow t/(1+D)$$

$$K' \rightarrow (1+D)K$$

$$\omega'_q \rightarrow (1+D)\omega_q$$

deixa a equação do espectro dada por (7.2.17) formalmente igual a equação de $\omega_q(t,h)$ dado no capítulo III por (3.2.26).

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÃO

A instabilidade spin-Peierls que ocorre em sistemas com interações magnéticas quase-unidimensionais, porém com uma estrutura cristalina tridimensional (TTF-BDT, MEM(TCNQ)₂ e alcalino-TCNQ são os melhores exemplos), constitui uma fonte rica de propriedades dinâmicas e termodinâmicas. Parece ser uma questão secundária se a influência do acoplamento magnético responsável por este fenômeno é do tipo XY ou do tipo Heisenberg (o que não é verdade se o modelo é o tipo Ising). Por outro lado a ação de um campo magnético externo (perpendicular ao plano XY no caso do modelo XY) modifica substancialmente as características físicas do problema. No presente trabalho, para o modelo XY magnetostriativo de spin 1/2, os graus de liberdade magnéticos foram tratados exatamente (na fase uniforme e dimerizada), e os graus de liberdade estruturais adiabaticamente (noutras palavras, foram desprezadas as flutuações estruturais, aproximação esta bastante aceitável se levarmos em conta a natureza tridimensional do cristal; além disso, não consideramos a possibilidade de configurações estruturais tipo soliton).

Nós estendemos os resultados existentes para o calor específico, magnetização, e susceptibilidade magnética, proporcionando uma descrição mais ampla de seus comportamentos com rela-

ção a variação da temperatura, campo magnético e constante elástica harmônica. Além disso exibimos vários fenômenos interessantes; os mais relevantes, dentre eles são resumidos a seguir:

- a) O sistema apresenta, no espaço T-H, três fases estruturalmente diferentes, isto é, a fase uniforme (U), a dimerizada (D) e a modulada (M). Em toda a região de existência da fase-D um único vetor de onda $q_M = \pi/a$ (onde a é o parâmetro cristalino da fase uniforme) caracteriza a estrutura "congelada"; isto possivelmente é verdade, ainda na fase-M, apesar do fato de que neste caso q_M varia continuamente (entre 0 e π/a), tomando valores que podem ser comensuráveis ou incomensuráveis com a zona de Brillouin associada a fase-U.
- b) A fronteira crítica de primeira ordem que separa as fases-D e -M é tal que o campo magnético crítico cresce (decresce) com a temperatura se a constante elástica harmônica é suficientemente pequena (grande).
- c) A fronteira que separa a fase-U das outras duas é de segunda ordem e apresenta dois pontos especiais; um deles é um ponto de Lifshitz e corresponde ao ponto onde o vetor de onda q_c começa decrescer a partir do valor π/a (é um ponto de inflexão da fronteira de segunda ordem e além disso, dele parte a fronteira de primeira ordem D-M); o segundo ponto corresponde ao ponto onde q_c se anula (fato que acontece a temperatura finita) cuja natureza é bastante peculiar. Os pontos de Lifshitz e de $q_c = 0$ se aproximam um do outro quando a constante elástica decresce.
- d) Para constantes elásticas suficientemente altas, é possível observar (ver Fig. 3.2.a), a temperatura fixa e campo magné-

tico crescente, a incomum seqüência de fases não uniforme-uniforme-não uniforme-uniforme; para qualquer valor da constante elástica, valores intermediários do campo magnético e temperaturas crescentes a seqüência observada é U-M-U.

- e) A dependência térmica da velocidade do som apresenta um "gap" na temperatura crítica da fronteira U-D (e possivelmente no ponto crítico da fronteira U-M) o qual é amplificado consideravelmente na presença de um campo magnético. Para frequência "ótica" com $q = 0$, fazemos previsões de amolecimento (softening); de fato já existe alguma indicação experimental [21,26].
- f) A fronteira crítica no espaço tensão externa-temperatura (a campo magnético nulo) apresenta um comportamento drasticamente sensível à forma funcional da constante de acoplamento magnético muito particularmente à sua derivada segunda, com relação a distância.
- g) A influência da tensão externa sobre a fronteira crítica (isobárica) no espaço H-T, é análoga à da constante elástica harmônica; esta fronteira também é fortemente modificada pela forma funcional da constante de acoplamento magnética.

Vamos agora apresentar algumas comparações numéricas da presente teoria com outras teorias e resultados experimentais:

- I - A localização do ponto de Lifshitz caracterizada por $T_L/T_C(H=0), H_L/T_C(H=0)$; os valores experimentais (obtidos para TTF-AuBDT, TTF-CuBDT e MEM-(TCNQ)₂) foram $(0,72 \pm 0,08; 10,5 \pm 6)$ (ver ref. 68 e particularmente sua Fig. 24); as teorias de Bray e Bulaevskii et al forneceram $(0,63; 11,2)$ e a de Cross proporcionou $(0,77; 10,3)$; o presente tratamento nos dá va-

lores de (0,67; 6,5) a (0,59; 8) para constante elástica K variando de 0,1 a 0,6.

II - Os resultados teóricos e experimentais mostram que no limite $H \rightarrow 0$

$$\frac{T_c(H=0) - T_c(H)}{T_c(H=0)} \sim \lambda \left| \frac{\mu_B H}{k_B T_c(H=0)} \right|^2.$$

Os valores de λ obtidos teoricamente por Bulaevskii et al e Cross foram respectivamente 0,44 e 0,36; o nosso tratamento nos dá $\lambda \approx 0,9$. Uma primeira análise^[68] das medidas experimentais (efetuadas para as substâncias mencionadas no item I) foi compatível com os nossos resultados enquanto que análises^[68] posteriores foram mais compatíveis com os dois primeiros valores.

III- A susceptibilidade magnética isotérmica a campo magnético nulo nos oferece oportunidade de realizar severas comparações, por exemplo na região da temperatura crítica, através da quantidade $d|\chi(T)/\chi(T_c)|/d|T/T_c| \Big|_{T=T_c}^D$; os resultados experimentais proporcionam para TTF-CuBDT o valor 2,7; no presente tratamento esta quantidade tem, na vizinhança de $K = 0,4$, um valor máximo aproximado de 2,5 (seu valor é aproximadamente igual a 2 para $K = 0,3$ e $K = 0,6$).

IV - A derivada $d\chi/dT \Big|_{T=T_c}^U$ a campo magnético nulo pode ser negativa entretanto nos exemplos experimentais e teóricos conhecidos ela é positiva (χ apresenta um máximo χ_m em $T = T_m$); os dados experimentais para TTF-CuBDT (Fig. 10 da ref. 68) proporcionam uma razão $T_m/T_c \approx 4$; os resultados teóricos de Beni e Pincus fornecem $T_m/T_c \approx 10$; o nosso tratamento resul

ta para $K = 0,6, 2,5$ e alcança o valor $T_m/T_c = 0,4$ para $K > 0,6$.

V - O gráfico da susceptibilidade magnética (a campo magnético nulo) em função da temperatura pode ser extrapolado para $T \rightarrow 0$ obtendo-se desta forma $\chi_{\text{ext}}(0)$; os resultados experimentais para TTF-CuBDT, já mencionados no item IV, proporcionam uma razão $\frac{\chi_m}{\chi_{\text{ext}}(0)} \approx 1,4$; as teorias de Beni-Pincus, Bonner-Fisher e Bulaevskii fornecem, nesta ordem, 1,2, 1,44 e 1,2; esta razão no presente tratamento tem o valor $\frac{\chi_m}{\chi(0)} = 1,12$ (o máximo de χ ocorre na vizinhança de $K = 0,4$; ver Fig. 6.9.b).

VI - Com relação ao calor específico, podemos estabelecer comparações numéricas (mais restritamente), a nível do "gap" observado na temperatura crítica, para TTF-CuBDT e TTF-AuBDT; os resultados obtidos proporcionam uma razão $C_V^U(T_c)/C_V^D(T_c) = 0,44$ para a primeira substância e 0,4 para a segunda; no presente tratamento esta razão toma valores que vão de 0,35 a 0,43 para valores da constante elástica entre 0,3 e 0,6.

Da mesma forma que as outras teorias existentes na literatura, o presente tratamento não tem condições de, com um simples jogo de parâmetros, reproduzir numericamente, de uma forma completa, a grande variedade de resultados experimentais; isto era de se esperar se levarmos em conta sua intrínseca simplicidade. Entretanto, conforme apresentamos, para valores de K (parâmetro este relacionado com a variação espacial da integral de troca) entre 0,4 e 0,6 é possível dar uma descrição numérica aceitável, enquanto que do ponto de vista qualitativo, não resta dúvida que ela é plenamente satisfatória. Estes fatos nos levam a con

jecturar que as predições proporcionadas pela presente teoria (particularmente aquelas dos itens (a)-(e) deste capítulo) ocorreram na natureza.

Para finalizar indicaremos algumas alternativas interessantes que poderiam ser seguidas como prolongamento desta tese:

- 1) Uma discussão mais detalhada da influência da pressão externa sobre a transição (estudada preliminarmente no cap. VII) e sobre as propriedades termodinâmicas; esta linha é particularmente interessante devido a possibilidade de, através da pressão, se simular situações favoráveis as medidas experimentais na fase-M.
- 2) Calcular a contribuição de quarta ordem a energia livre e tentar verificar se as nossas linhas iso- q_M (ver Fig. 5.1.c) são as verdadeiras linhas iso- q no interior da fase-M, tal como foi conjecturado.
- 3) Melhorar os resultados obtidos considerando também a flutuação estrutural.
- 4) Através de uma nova formulação, incluir contribuições não lineares a energia livre (no atual tratamento consideramos apenas simples componentes de Fourier), que permita obter configurações estruturais mais complexas tipo soliton.

APÊNDICE A

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 21, NUMBER 2

15 JANUARY 1980

Thermal behavior of the Debye-Waller factor and the specific heat of anharmonic crystals

Raimundo Alexandre Tavares Lima

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CNPq), Avenida Wenceslau Braz 71, Rio de Janeiro, Brazil and Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, Via Washington Luiz, Km 235, 13.560 São Carlos, S. Paulo, Brazil

Constantino Tsallis

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CNPq), Avenida Wenceslau Braz 71, Rio de Janeiro, Brazil

(Received 9 August 1979)

We study, within the framework of the variational method in statistical mechanics, the influence of the cubic and quartic crystalline anharmonicity on the classical and quantum thermal behavior of the specific heat, Debye temperature Θ , Debye-Waller factor W , crystalline expansion, and phonon spectrum. The systems we mainly focalize are the single oscillator, the monoatomic linear chain, and the simple cubic crystal. The trial Hamiltonian is a harmonic one, therefore the various anharmonic influences are mainly absorbed into the renormalization of $\Theta(T)$. Several differences between the classical and quantum results are exhibited. Satisfactory qualitative agreement with experience was obtained in the low-temperature regime, in particular on what concerns the existence of a minimum in $\Theta(T)$ which has been observed in Cu, Al, Ag, Au, and Pb. For the intermediate-temperature regime the customary linear behavior of $W(T)$ [hence $\Theta(T)$ almost constant] is reobtained. Finally, in the high-temperature regime, the present treatment leads to a \sqrt{T} dependence for the W factor, which implies the wrong curvature with respect to experimental data. A possible explanation of this disagreement might be related to the melting phenomenon, which is not covered by the present theory.

I. INTRODUCTION

After the starting point given by the works of Debye¹ in 1914, Faxen² in 1918, and Waller³ in 1923, a great quantity of theoretical and experimental work has been dedicated to the study of the thermal behavior of x-ray (neutron, γ -ray, etc.) scattering by a vibrating regular lattice. Various improvements have been introduced, through different generalizations of the historical "single-atom harmonic perfect crystal", by taking into account the anharmonicity of the crystal, the presence of more than one atom per unit cell, the existence of different kinds of defects (impurities, dislocations, and others) in the crystalline periodicity, the quantum effects, etc.

Let us recall that the scattered intensity I we are talking about is proportional, for a single-atom crystal, to $e^{-2W(T)}$ where $W(T)$ is the so-called (temperature-dependent) Debye-Waller factor. If we call T_0 a reference temperature, it obviously holds that

$$I(T)/I(T_0) = \exp\{-2[W(T) - W(T_0)]\}. \quad (1)$$

It is customary to introduce a quantity designated $Y(T, T_0)$ through

$$W(T_0) - W(T) = (\sin^2\theta/2\lambda^2) Y(T, T_0) \quad (2)$$

or

$$Y(T, T_0) = (\lambda^2/\sin^2\theta) \ln[I(T)/I(T_0)]. \quad (2')$$

In quite general situations, $Y(T, T_0)$ does not depend either on the incident wavelength λ or on the

scattering angle θ . Let us also recall that, within the quantum harmonic hypothesis, we have

$$W = f(T)/\Theta_D, \quad (3)$$

where $f(T)$ is a well-known function (see, for example, Ref. 4) which tends to be constant in the limit $T \rightarrow 0$, and increases linearly with T in the (classical) limit $T \rightarrow \infty$; the characteristic Debye temperature Θ_D separates these two regimes. We remark that expression (2') is well adapted for obtaining $Y(T, T_0)$ directly from experience; consequently, the assumption of validity of relation (3) leads in general to a *temperature-dependent* "Debye temperature" which we shall designate $\Theta_{ow}(T)$. Furthermore, always within the quantum harmonic hypothesis, we know that the vibrational contribution to the constant-volume specific heat is given by

$$C_v = g(T/\Theta_D), \quad (4)$$

where $g(x)$ is a well-known function (see for example Ref. 5) which behaves as x^d [d is the space dimensionality] in the limit $T \rightarrow 0$ and tends to be constant in the (classical) limit $T \rightarrow \infty$, Θ_D being once more the characteristic temperature which separates the two regimes. If we now assume the validity of relation (4) and try to fit experimental data, we obtain (quite generally) another *temperature-dependent* Debye temperature which we shall note $\Theta_{sh}(T)$. Usually $\Theta_{ow}(T)$ and $\Theta_{sh}(T)$ do not exactly coincide, hence there is *no hope* for any theory which (explicitly or implicitly) adopts

a quasiharmonic framework to simultaneously interpret, with accuracy, scattering and specific-heat experimental data. This criticism holds for most available theories, and our own treatment does not escape it. Nevertheless, partial success is of course not excluded, as will become clear later on.

The W factors of copper (in the range 4–500°K⁶) and aluminum (in the range 4–400°K⁷) have been measured and interpreted within central-force models. However, it is known⁸ that these models are inadequate to explain, over the entire wavelength region, other vibrational properties. For what concerns copper, DeWames *et al.*⁸ calculated, by using several sets of force constants,^{9–11} its W factor; they concluded that the experimental accuracy is not high enough to spot the most adequate among them.

The anharmonic contribution to the W factor has been taken into account in several works. For instance, Owen and Williams¹² have phenomenologically introduced the anharmonicity of a single-atom crystal through a characteristic temperature $\Theta(T) = \Theta(T_0)[1 - \alpha\gamma(T - T_0)]$, where T_0 is a reference temperature, γ is the Grüneisen constant, and α is the cubic thermal-expansion factor.

This procedure leads to a Y parameter which reasonably fits the experimental data (in range 300–900°K) for gold and copper, but not those for aluminum. Maradudin and Flinn¹³ have explicitly introduced, within a classical framework, the cubic and quartic anharmonic contributions to the W factor; they obtained, besides the usual linear (in T) harmonic term, corrections in T^2 and T^3 , which allow for a satisfactory fit to experimental data in what concerns the Y factor, but not in what concerns $\Theta_{SH}(T)$.¹⁴ Since then there has been a renewal of interest in calculating the W factor.^{15–24,29} In particular there was some success^{15–17} in interpreting at the same time, the frequency spectra and W -factor measurements in cubic metals.

In the present work we study, by taking into account the cubic and quartic anharmonicity, within a variational statistical framework, the thermal behavior of the frequency spectrum, the crystal-line expansion, the Debye-Waller factor, and finally the specific heat of single-atom crystals. In particular, this theory predicts for the W factor: (a) a small temperature dependence in the limit $T \rightarrow 0$; (b) a linear dependence for intermediate temperatures; (c) a \sqrt{T} dependence in the limit $T \rightarrow \infty$. Furthermore, it becomes possible to interpret the minimum of $\Theta_{SH}(T)$ observed by Horton and Schiff⁴ and Flinn and McManus⁷ in Cu, Al, Ag, Au, Pb.

In Sec. II we perform, in order to demonstrate

the kind of approximation we use, the classical and quantum calculation of the thermal expansion and thermally renormalized vibration frequency associated with a single anharmonic oscillator; in Sec. III we establish the same physical quantities for a first-neighbor linear chain. In Sec. IV we present, for a single oscillator as well as for a one-, two-, and three-dimensional crystal, the results obtained for the vibrational contribution to the constant-volume specific heat; in Sec. V we discuss, for a three-dimensional crystal, the thermal behavior of the Debye-Waller factor; finally in Sec. VI we conclude and compare the predictions of the present theory with available experimental information.

II. SINGLE OSCILLATOR

Introduction

In order to present the problem and exhibit the nature of our approximation, we shall discuss in the present section a single anharmonic oscillator (with cubic and quartic contributions) within the framework of the variational method in both classical and quantum statistical mechanics. We shall focus on the thermal behavior of the renormalized frequency and of the expansion. We shall assume the following Hamiltonian:

$$H = p^2/2m + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 - cx^3 + bx^4, \quad (5)$$

where ω , c , and b are real positive quantities (ω and c are conventional; b is introduced to ensure stability). According to the relative values of ω , b , and c the potential energy might present one or two minima. The two-minima possibility might lead, in the case of systems of interacting oscillators, to structural phase transitions. As this eventuality lies beyond the scope of the present paper, we shall impose the existence of only one minimum, hence

$$c^2 \leq \frac{16}{9}m\omega^2b. \quad (6)$$

Furthermore, by introducing the variables

$$x = \eta + u,$$

$$\eta = \langle x \rangle$$

where $\langle x \rangle$ is the thermal mean value, the Hamiltonian (1) can be re-written in a convenient form for variational purposes with a trial Hamiltonian given by

$$H_0 = p^2/2m + \frac{1}{2}m\Omega^2u^2. \quad (7)$$

The variational free energy \bar{F} (not to be confused with the exact free energy) is given by²⁵

$$\bar{F} = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \quad (8)$$

where F_0 and $\langle \dots \rangle_0$ denote, respectively, the free energy and the canonical mean value associated with H_0 .

Classical statistics

Introducing (5) and (7) into (8) leads to

$$\begin{aligned} \bar{F} = & F_0 + \frac{1}{2} m \omega^2 \eta^2 - c \eta^3 + b \eta^4 \\ & + \left(\frac{1}{2} m \omega^2 - 3c\eta + 6b\eta^2 - \frac{1}{2} m \Omega^2 \right) \langle u^2 \rangle_0 \\ & + 3b \langle u^2 \rangle_0^2, \end{aligned} \quad (9)$$

where we have used that $\langle u^4 \rangle_0 = 3 \langle u^2 \rangle_0^2$. Next we impose the minimization equations $\partial \bar{F} / \partial \Omega = 0$ and $\partial \bar{F} / \partial \eta = 0$, which lead to

$$\nu^2 (\nu^2 - 1 + 6C\lambda - 12B\lambda^2) - 12Bt = 0, \quad (10a)$$

$$\nu^2 (\lambda - 3C\lambda^2 + 4B\lambda^3) - (3C - 12B\lambda)t = 0, \quad (10b)$$

$$\begin{aligned} \nu \sim & (12Bt)^{1/4} \left\{ 1 + \frac{(12B)^{-1/2}}{4} \left(1 - \frac{3C^2}{4B} \right) t^{-1/2} + \frac{(12B)^{-1}}{32} \left(1 - \frac{3C^2}{4B} \right)^2 t^{-1} + \left[\frac{(12B)^{1/2}}{4} L^2 - \frac{3}{32} (12B)^{-3/2} \left(1 - \frac{3C}{4B} \right) \right] t^{-3/2} \right\}, \\ \lambda \sim & \lambda_\infty - Lt^{-1/2} + \frac{1}{2} (12B)^{1/2} (1 - 3C^2/4B) t^{-1} - (12B)^{-1} (1 - 3C^2/4B) Lt^{-3/2}, \end{aligned}$$

in the limit $t \rightarrow \infty$ with $\lambda_\infty \equiv C/4B$ and

$$L \equiv [C/8\sqrt{3} B^{3/2}] (1 - C^2/2B).$$

Note that within restriction (6'), it is $L > 0$.

Quantum statistics

The trial Hamiltonian (7) may be rewritten in terms of boson operators

$$H_0 = \hbar \Omega (B^\dagger B + \frac{1}{2}) \quad (7')$$

with the well-known transformation

where we have used the relations

$$\frac{\partial F_0}{\partial \Omega} = \Omega^2 \langle u^2 \rangle_0$$

$$\frac{1}{2} m \Omega^2 \langle u^2 \rangle_0 = \frac{1}{2} k_B T,$$

(classical equipartition) and have introduced the reduced variables

$$\nu \equiv \Omega / \omega; \quad \lambda \equiv \eta (m\omega / \hbar)^{1/2};$$

$$t \equiv k_B T / \hbar \omega; \quad B \equiv b \hbar / m^2 \omega^3; \quad C \equiv c (\hbar / m^3 \omega^5)^{1/2}.$$

The constant \hbar has been artificially introduced in order to make easier the comparison with the quantum case. The restriction (6) becomes

$$C^2 \leq \frac{16}{9} B. \quad (6')$$

Equations (10a) and (10b) implicitly give $\nu(t)$ and $\lambda(t)$ (see Fig. 1), whose asymptotic behaviors are $\nu \sim 1 + (6B - 9C^2)t$, $\lambda \sim 3Ct$ in the limit $t \rightarrow 0$, and

$$x = (\hbar / 2m\Omega)^{1/2} (B^\dagger + B),$$

$$p = i(\frac{1}{2} \hbar m \Omega)^{1/2} (B^\dagger - B),$$

which must be defined in terms of the renormalized frequency.²⁶

The expression (9) still holds with

$$F_0 = k_B T \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \Omega}{2k_B T} \right)$$

and

$$\langle u^2 \rangle_0 = \frac{\hbar}{2m\Omega} \coth \left(\frac{\hbar \Omega}{2k_B T} \right).$$

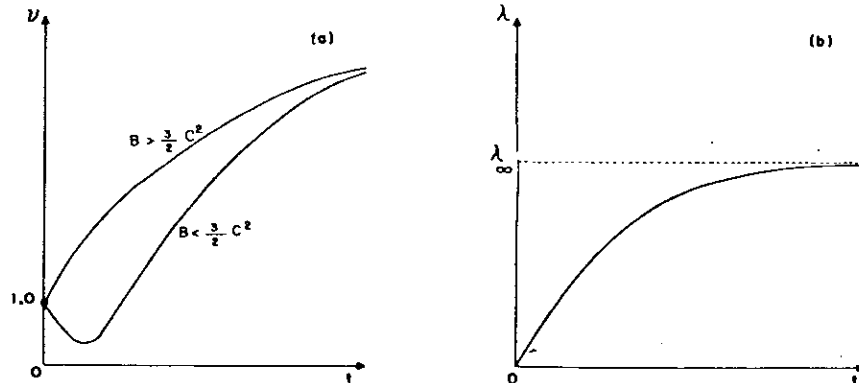


FIG. 1. Classical thermal behavior of the: (a) reduced renormalized frequency; and (b) reduced linear-expansion parameter. The saturation value denoted by λ_∞ is $C/4B$. In the limit $t \rightarrow 0$, $\nu \sim 1 + (6B - 9C^2)t$ and $\lambda \sim 3Ct$; in the limit $t \rightarrow \infty$, $\nu \sim (12Bt)^{1/4}$ and $\lambda \sim \lambda_\infty - Lt^{1/2}$.

The minimization equations $\partial\bar{F}/\partial\Omega = 0$ and $\partial\bar{F}/\partial\eta = 0$ now become

$$\nu^2(\nu^2 - 1 + 6C\lambda - 12B\lambda^2) - 6B \coth(\nu/2t) = 0, \quad (11a)$$

$$\nu(\lambda - 3C\lambda^2 + 4B\lambda^3) + \frac{1}{2}(12B\lambda - 3C) \coth(\nu/2t) = 0. \quad (11b)$$

The ν and λ thermal behaviors are given, in the limit $t \rightarrow 0$, by

$$\nu \sim \nu_0 + C_\nu e^{-\nu_0/t}, \quad \lambda \sim \lambda_0 + C_\lambda e^{-\nu_0/t},$$

with

$$\begin{aligned} \nu &\sim (12Bt)^{1/4} \left\{ 1 + \frac{1}{4}(12B)^{-1/2}(1 - 3C^2/4B)t^{-1/2} + \frac{1}{32}(12B)^{-1}(1 - 3C^2/4B)^2 t^{-1} \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{1}{4}(12B)^{1/2}L^2 - \frac{3}{32}(12B)^{-3/2}(1 - 3C^2/4B)^3 + \frac{1}{48}(12B)^{1/2} \right] t^{-3/2} \right\}, \\ \lambda &\sim \lambda_0 - Lt^{-1/2} + (12B)^{-1/2}(1 - 3C/4B)t^{-1} - (12B)^{-1}(1 - 3C^2/4B)^2 Lt^{-3/2}, \end{aligned}$$

where, for ν , we have exhibited the quantum correction with respect to the classical behavior. It is remarkable that, within a high asymptotic order, classical and quantum results coincide [the same occurs with $\lambda(t)$].

The solutions $\nu(t)$ and $\lambda(t)$ of (11a) and (11b) are represented in Fig. 2. Analysis of ν_0 , λ_0 , C_ν , and C_λ shows that, within the restriction (6') and depending on the relative values of B and C , we have (see Fig. 3):

$$\nu_0 \geq 1, \quad \lambda_0 \geq 0, \quad C_\nu \geq 0, \quad C_\lambda \geq 0.$$

The fact that, in contrast to the classical situation, we have, at vanishing temperatures, $\nu_0 \neq 1$ and $\lambda_0 \neq 0$, is clearly a consequence of the energy of the fundamental state being $\frac{1}{2}\hbar\Omega_0$ above the bottom of the potential.

III. LINEAR CHAIN

Introduction

In this section we discuss, within the variational

$$\nu_0(\lambda_0 - 3C\lambda_0^2 + 4B\lambda_0^3) + \frac{1}{2}(12B\lambda_0 - 3C) = 0,$$

$$\nu_0^3 - \nu_0 + 6C\lambda_0\nu_0 - 12B\lambda_0^2\nu_0 - 6B = 0,$$

$$C_\nu = \frac{12B\nu_0^3 - 18\nu_0(C - 4B\lambda_0)^2}{2\nu_0^5 + 6B\nu_0^2 - (3C - 12B\lambda_0)^2},$$

$$C_\lambda = \frac{6\nu_0^2(C - 4B\lambda_0)}{2\nu_0^3 + 6B - (3C - 12B\lambda_0)^2}.$$

As expected, Eqs. (11a) and (11b) reproduce (10a) and (10b) in the classical limit $t \rightarrow \infty$. Within this limit we have the following behaviors:

framework, a cyclic linear chain made of N identical first-neighbor interacting oscillators. Once more we shall be interested in the thermal behavior of the crystalline expansion and frequency spectrum. We shall assume the Hamiltonian

$$H = \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x_{j+1} - x_j)^2 - c(x_{j+1} - x_j)^3 + b(x_{j+1} - x_j)^4 \right) \quad (12)$$

with the constants ω , c , and b satisfying the same restrictions as for the single-oscillator case.

By introducing the new variables $x_j = u_j + \eta$, the Hamiltonian becomes

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} + \left(\frac{1}{2}m\omega^2 - 3c\eta + 6b\eta^2 \right) (u_{j+1} - u_j)^2 + b(u_{j+1} - u_j)^4 + N \left(\frac{1}{2}m\omega^2\eta^2 - c\eta^3 + b\eta^4 \right) + \dots \quad (12')$$

where the dots represent odd terms in $(u_{j+1} - u_j)$. Then, through the Fourier transformation given by

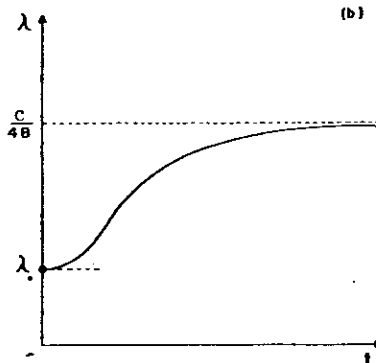
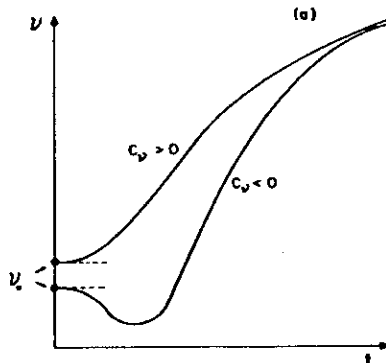


FIG. 2. Quantum behavior of the: (a) reduced renormalized frequency; (b) linear-expansion parameter. In the limit $t \rightarrow 0$, it is $\nu \sim \nu_0 + C_\nu e^{-\nu_0/t}$ and $\lambda \sim \lambda_0 + C_\lambda e^{-\nu_0/t}$; in the limit $t \rightarrow \infty$, the classical asymptotic behaviors are re-obtained (see Fig. 1).

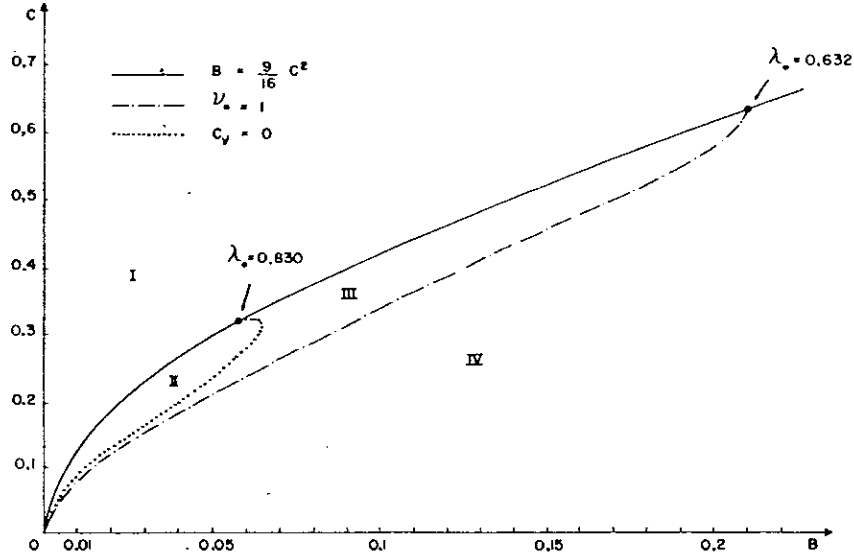


FIG. 3. Mapping of the B - C space according the cases $C_v \approx 0$ and $\nu_0 \approx 1$. The region I is forbidden by condition (6'); region II corresponds to $C_v < 0$ and $\nu_0 < 1$; region III corresponds to $C_v > 0$ and $\nu_0 < 1$; region IV corresponds to $C_v > 0$ and $\nu_0 > 1$.

$$u_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q x_q e^{-iqj}, \quad p_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q p_q e^{-iqj}$$

(q runs over all of the first Brillouin zone), the Hamiltonian takes the following form:

$$H = \sum_q \left[\frac{|p_q|^2}{2m} + 2\left(\frac{1}{2}m\omega^2 - 3c\eta + 6b\eta^2\right)(1 - \cos q)|x_q|^2 \right] + \frac{3b}{2N} \sum_{q,q'} [(e^{-iq} - 1)(e^{-i(q+q')} - 1)(e^{-iq'} - 1)(e^{-i(q'-q')} - 1)x_q x_{q+q'} x_{q'} x_{q'-q}] + N\left(\frac{1}{2}m\omega^2\eta^2 - c\eta^3 + b\eta^4\right) + \dots, \quad (12'')$$

where the dots stand for the corresponding odd terms in $(u_{j+1} - u_j)$ on (12').

We now introduce the following trial Hamiltonian:

$$H_0 = \sum_q \left(\frac{|p_q|^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega_q^2|x_q|^2 \right). \quad (13)$$

Classical statistics

The use of relations (8), (12''), and (13) leads to the following expression for the variational free energy:

$$\bar{F} = F_0 + \sum_q \left([(m\omega^2 - 6c\eta + 12b\eta^2)(1 - \cos q) - \frac{1}{2}m\Omega_q^2] \langle |x_q|^2 \rangle_0 + \frac{6b}{N}(1 - \cos q)^2 \langle |x_q|^2 \rangle_0^2 \right) + \frac{12b}{N} \sum_{q,q'} (1 - \cos q)(1 - \cos q') \langle |x_q|^2 \rangle_0 \langle |x_{q'}|^2 \rangle_0 + N\left(\frac{1}{2}m\omega^2\eta^2 - c\eta^3 + b\eta^4\right). \quad (14)$$

Then the minimization of \bar{F} with respect to Ω_q and η leads to

$$\mu^2(\mu^2 - 1 + 6C\lambda - 12B\lambda) - 12Bt = 0, \quad (15a)$$

$$\mu^2(\lambda^2 - 3C\lambda^2 + 4B\lambda^3) - (3C - 12B\lambda)t = 0, \quad (15b)$$

where we have used the classical equipartition principle and the phonon frequency spectrum

$$\Omega_q^2 = 2\omega^2\mu^2(1 - \cos q), \quad (16)$$

and we have introduced the same reduced variables of Sec. II.

We remark that, within the substitution $\mu \rightarrow \nu$, Eqs. (15a) and (15b) rigorously reproduce Eqs. (10a) and (10b). However, it should be clear that μ represents the renormalized longitudinal sound velocity, while ν is the renormalized frequency of a single oscillator.

Quantum statistics

In order to study the quantum statistics of the Hamiltonian (12''), we shall put it into a second-quantization form through use of the transforma-

tion

$$x_q = \left(\frac{\hbar}{2m\Omega_q} \right)^{1/2} (B_{-q}^\dagger + B_q),$$

$$p_q = i \left(\frac{\hbar m\Omega_q}{2} \right)^{1/2} (B_q^\dagger - B_{-q}),$$

where

$$[B_q, B_q^\dagger] = \delta_{qq'}.$$

This procedure leads to a free energy

$$\begin{aligned} \bar{F} = F_0 + \sum_q \left(\frac{1 - 6C\lambda + 12B\lambda^2}{\mu_q} (1 - \cos q) - \frac{1}{2}\mu_q \right) Y_q \\ + \frac{12B}{N^\dagger} \left(\sum_q (1 - \cos q) \frac{Y_q}{\mu_q} \right)^2 + N \left(\frac{1}{2}\lambda^2 - C\lambda^3 + B\lambda^4 \right), \end{aligned} \quad (17)$$

where \bar{F} and F_0 are given in $\hbar\omega$ units and

$$\bar{F} = t \sum_q \ln[2 \sinh(\mu_q/2t)],$$

$$Y_q \equiv \langle B_q^\dagger B_q + \frac{1}{2} \rangle_0 = \frac{1}{2} \coth(\mu_q/2t),$$

$$\mu_q \equiv \Omega_q/\omega.$$

From the conditions $\partial\bar{F}/\partial\mu_q = 0$ and $\partial\bar{F}/\partial\lambda = 0$, we obtain

$$\begin{aligned} \mu(\mu^2 - 1 + 6C\lambda - 12B\lambda^2) \\ - \frac{12B}{N} \sum_q \sin q \coth\left(\frac{\mu \sin q}{t}\right) = 0, \end{aligned} \quad (18a)$$

$$\begin{aligned} \mu(\lambda - 3C\lambda^2 + 4B\lambda^3) \\ - \frac{3C - 12B}{N} \sum_q \sin q \coth\left(\frac{\mu \sin q}{t}\right) = 0. \end{aligned} \quad (18b)$$

As expected, these equations reproduce (15a) and (15b) in the classical limit $t \rightarrow \infty$. On the other hand, in the limit $t \rightarrow 0$, we obtain

$$\mu(\mu^2 - 1 + 6C\lambda - 12B\lambda^2) \sim \frac{24B}{\pi} + \frac{2\pi B}{\nu_0^2} t^2 \quad (19a)$$

$$\mu(\lambda - 3C\lambda^2 + 4B\lambda^3) \sim \frac{6C - 24B}{\pi} + \frac{\pi(C - 4B\lambda_0)}{\nu_0^2} t^2, \quad (19b)$$

where we have used the quasicontinuum limit ($N \rightarrow \infty$). These equations lead to

$$\mu \sim \mu_0 + C_\mu t^2, \quad \lambda \sim \lambda_0 + C_\lambda t^2,$$

with

$$\mu_0(\mu_0^2 - 1 + 6C\lambda_0 - 12B\lambda_0^2) = 24B/\pi,$$

$$\mu_0(\lambda_0 - 3C\lambda_0^2 + 4B\lambda_0^3) = (6C - 24B\lambda_0)/\pi,$$

$$C_\mu \equiv \frac{\pi^2 [2B\mu_0^2 - 3(C - 4B\lambda_0)]}{2\mu_0 [\pi\mu_0^2(\mu_0^2 + 12B/\pi) - 18(C - 4B\lambda_0)^2]},$$

$$C_\lambda \equiv \frac{\pi^2(C - 4B\lambda_0)}{2[\pi\mu_0^2(\mu_0^2 + 12B/\pi) - 18(C - 4B\lambda_0)^2]}.$$

We remark that, through the transformations

$$\mu_0 \rightarrow \nu_0, \quad C_\mu \rightarrow (\pi^2/24\nu_0^2)C_\nu,$$

$$B \rightarrow \frac{1}{4}\pi B, \quad C_\lambda \rightarrow \frac{\pi^{3/2}}{12\nu_0^2}C_\lambda,$$

$$C \rightarrow \frac{1}{2}\sqrt{\pi}C,$$

$$\lambda_0 \rightarrow (2/\sqrt{\pi})\lambda_0,$$

the above relations exactly reproduce the ones we obtained in Sec. II.

IV. SPECIFIC HEAT

Introduction

Let us now calculate the constant-"volume" specific heat C_v for both the single-oscillator and the linear-chain cases. Within the variational approximation it is

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} (H_0) \quad (20)$$

Single oscillator

Within classical statistics, expression (20) may be rewritten as follows

$$C_v = k_B \left(1 - \frac{t}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial t} \right), \quad (21)$$

where we have used (10a) and (10b). Note that the thermal expansion enters only indirectly, through its influence on $\nu(t)$. Furthermore, if ν monotonously increases (with t), then C_v monotonously decreases; if ν presents a minimum (see Fig. 2a), then C_v presents a maximum (see Fig. 4). Its asymptotic behaviors are

$$C_v \sim \frac{3}{4}k_B \left(1 + \frac{1 - 3C^2/4B}{6(12B)^{1/2}} t^{-1/2} \right) \quad (22)$$

in the limit $t \rightarrow \infty$, and

$$C_v \sim k_B [1 - (6B - 9C^2)t] \quad (22')$$

in the limit $t \rightarrow 0$.

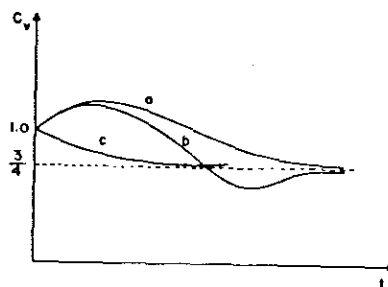


FIG. 4. Thermal behavior of the classical specific heat. a: $1 < \frac{3}{4}(C^2/B) < 2$; b: $\frac{3}{4}(C^2/B) > 2$; c: $\frac{3}{4}(C^2/B) < 1$.

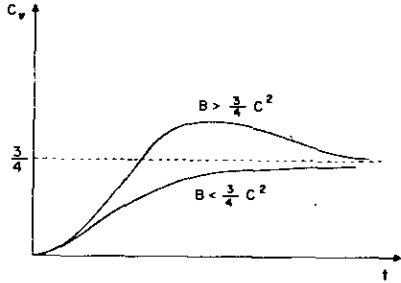


FIG. 5. Thermal behavior of the quantum specific heat for both cases $B \lesseqgtr \frac{3}{4} C^2$.

The discussion of these asymptotic behaviors leads to three different cases (see Fig. 4). Within quantum statistics, expression (20) becomes

$$C_v = \frac{1}{2} k_B \nu \frac{\partial}{\partial t} \left(\coth \frac{\nu}{2t} \right), \quad (23)$$

where we have used (11a) and (11b). The asymptotic behavior in the limit $t \rightarrow 0$ is

$$C_v \sim 4\nu_0 (e^{-\nu_0 t/t}),$$

while in the limit $t \rightarrow \infty$, it is still given by expression (22) (see Fig. 5).

Linear chain

The classical specific heat for this case is given by

$$C_v = Nk_B \left(1 - \frac{t}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial t} \right), \quad (24)$$

which differs from the single-oscillator case only by a factor N . In the quantum case we obtain, through use of Eqs. (18a) and (18b),

$$C_v = k_B \mu \frac{\partial}{\partial t} \sum_q \sin \frac{q}{2} \coth \left(\frac{\mu}{t} \sin \frac{q}{2} \right). \quad (25)$$

Clearly, expression (25) reproduces (24) in the classical limit. On the other hand, in the limit $t \rightarrow 0$, we have

$$C_v \sim (N\pi k_B / 3\mu_0) t. \quad (26)$$

The temperature dependence of C_v is shown in Fig. 6.

If we compare Eqs. (11a) and (11b) with (18a) and (18b) we observe a great similarity between them. The difference consists in the fact that, while in the first case (single oscillator) the temperature dependence appears explicitly in the unique coth term; in the second one (linear chain), it appears through an integral on coth terms. Therefore it is clear that for a d -dimensional crystal we shall obtain a d -dimensional integral over the same type of coth terms. Hence, in the limit $t \rightarrow 0$, the asymptotic behavior (26) will become $C_v \propto t^d$, as in

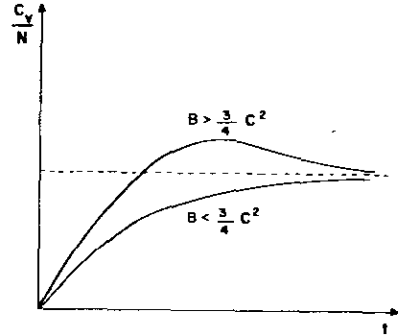


FIG. 6. Thermal behavior of the quantum specific heat of a linear chain for both cases $B \lesseqgtr \frac{3}{4} C^2$.

the well-known harmonic Debye case. At high temperature, all cases (for any value of d) are expected to present the same type of asymptotic behavior. Let us conclude by saying that these considerations lead to

$$\mu \sim \mu_0 + C_\mu t^{d+1} \quad (t \rightarrow 0) \quad (27a)$$

$$\mu \propto t^{1/4} \quad (t \rightarrow \infty), \quad (27b)$$

where C_μ is related, for any value of $d \geq 1$, to C_v through a transformation similar to the one we exhibited in Sec. III C.

V. DEBYE-WALLER FACTOR

Let us recall that the amplitude of scattered x-rays (and other similar beams) is given by

$$e^{-W} = \langle \exp [i\vec{K} \cdot (\vec{u}_j - \vec{u}_{j'})] \rangle, \quad (28)$$

where $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$ is the scattering vector, u_j is the displacement of the j th atom from its equilibrium position, and $\langle \dots \rangle$ denotes the thermal canonical average. In any quasiharmonic approximation the probability distribution of the displacements is Gaussian in both classical and quantum treatments (see, for example, Ref. 27). Hence (see for example Ref. 28),

$$e^{-W} = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle [\vec{K} \cdot (\vec{u}_j - \vec{u}_{j'})]^2 \rangle_0 \right\}, \quad (28')$$

where now $\langle \dots \rangle_0$ denotes thermal average with a Gaussian law. Within the variational treatment we are dealing with, we obtain

$$W = \frac{1}{6} K^2 \langle (\vec{u}_j - \vec{u}_{j'})^2 \rangle_0 = \frac{K^2}{6} \sum_q \langle |u_q|^2 \rangle_0,$$

where we have performed a Fourier transformation. Within the quasicontinuum limit and the Debye approximation, we obtain for $d=3$ (see also Ref. 24)

$$W = \frac{3}{2} \frac{K^2 \hbar^2 T^2}{mk_B [\Theta(T)]^3} \int_0^{\Theta(T)/T} \left(\frac{1}{e^z - 1} + \frac{1}{2} \right) z dz, \quad (29)$$

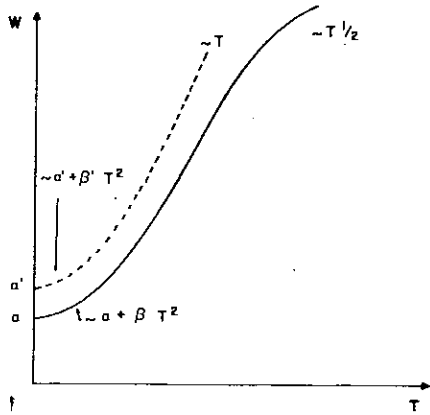


FIG. 7. Thermal behavior of the quantum Debye-Waller factor of a three-dimensional crystal in both harmonic (dashed line) and anharmonic (continuous line) cases. α' might be greater than α (as in this figure) or not, depending on the values of B and C .

where m is the mass of the atom and $\Theta(T)$ is the thermally renormalized Debye temperature. Therefore, the anharmonic influence appears exclusively through $\Theta(T)$, which is given by

$$\Theta(T) = \frac{\hbar \Omega_D(T)}{k_B} = 2\hbar a q_D \omega \mu(T), \quad (30)$$

where a is the characteristic crystalline parameter, Ω_D is the Debye frequency, and q_D is the Debye wave vector. By using relations (27a), (27b), (29), and (30) we finally obtain

$$W \sim \frac{1}{16} (K^2/a^2 q_D) (3k_B/b)^{1/2} T^{1/2}$$

in the limit $T \rightarrow \infty$, and

$$W \sim \alpha + \beta T^2 + \gamma T^4$$

in the limit $T \rightarrow 0$, where

$$\alpha = \frac{3K^2 \hbar}{16 m a q_D \omega \mu_0}, \quad \beta = \frac{3\pi^2 k_B K^2}{96 m \hbar a^3 q_D^3 \omega^3 \mu_0}, \quad \gamma = \frac{-C_\mu \alpha}{\mu_0}.$$

In Fig. 7 we present typical harmonic and anharmonic Debye-Waller factors as functions of temperature.

VI. CONCLUSION

The purpose of the present work was to study the influence of (cubic and quartic) anharmonicity of real crystals on the thermal behavior of some relevant physical quantities [constant-volume specific heat, thermally renormalized Debye temperature (Θ), Debye-Waller factor (W), crystalline expansion, phonon spectrum]. The calculations were performed within the framework of the variational

method in statistical mechanics, which in a relatively simple and unified manner provides the thermal dependence, for the *whole range* of temperatures, of the above quantities. Precisely, our methodology consisted in first presenting the single-oscillator case, then the linear chain, and finally we generalized some of our results to d -dimensional monoatomic crystals. Because of our harmonic choice for the trial Hamiltonian, most of the physical quantities were given, as functions of temperature, by relations formally equal to those customary for the purely harmonic case, and the anharmonic influence was mainly absorbed into the renormalization of $\Theta(T)$.

For what concerns the low-temperature regime, the present treatment succeeded in providing forms of $\Theta(T)$ which qualitatively fit well experimental data. In particular we obtained (for a defined region of the space of the harmonic and anharmonic elastic constants) the minimum of $\Theta(T)$ which is typical^{7,14} of Cu, Al, Ag, Au, and Pb.

For the intermediate-temperature regime, we obtained the customary (Refs. 7, 12, 14, 18, 23, 29) linear dependence of the W and Y factors [in other words, $\Theta(T)$ approximatively constant].

Finally, in the high-temperature regime, the present treatment leads to a \sqrt{T} dependence for the W factor, which implies the *wrong* curvature when comparison is made with experimental results for Al (Ref. 12) and Na (Refs. 23, 29). Nevertheless, let us point out that the high-temperature regime practically coincides with the region just below the melting point where the phase-transition effects, *not included* in the present treatment, are expected to be important (in the sense of accelerating the increase of the W factor with temperature). More precisely, Al and Na were, respectively, studied^{12,23,29} in the regions 300–900 °K and 100–370 °K (we recall that their melting points are, respectively, 933 and 371 °K). Furthermore, it is significant that several other substances (which were observed in regions relatively far from their melting points) *did not deviate* from the linear increase of $W(T)$; namely, Cu [observed in the 300–900 °K region (Ref. 12); melting point 1356 °K], Au [300–900 °K (Ref. 12); 1336 °K], Fe [200–1100 °K (Refs. 18, 23, 29), 1809 °K], Mo [100–500 °K (Ref. 23); 2890 °K], and Cr [100–500 °K (Ref. 23); 2130 °K].

ACKNOWLEDGMENTS

One of us (C.T.) acknowledges early useful comments of A. Craievich on the subject and R.A.T.L. acknowledges a fellowship from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brazil.

- ¹P. Debye, *Ann. Physik* **43**, 49 (1914).
²H. Faxén, *Ann. Physik* **54**, 615 (1918).
³I. Waller, *Z. Phys.* **17**, 398 (1923).
⁴Mikhail A. Krivoglass, *Theory of X-Ray and Thermal-Neutron Scattering by Real Crystals* (Plenum, New York, 1969), Chap. VI.
⁵J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University, Cambridge, 1965), Chap. 2.
⁶P. A. Flinn, G. M. McManus, and J. A. Rayne, *Phys. Rev.* **123**, 809 (1961).
⁷P. A. Flinn, and G. M. McManus, *Phys. Rev.* **132**, 2458 (1963).
⁸R. E. DeWames, T. Wolfram, and G. W. Lehman, *Phys. Rev.* **131**, 528 (1963).
⁹E. H. Jacobsen, *Phys. Rev.* **97**, 654 (1955).
¹⁰G. W. Lehman, T. Wolfram, and R. E. DeWames, *Phys. Rev.* **128**, 1593 (1962).
¹¹H. C. Whité, *Phys. Rev.* **112**, 1097 (1958).
¹²E. A. Owen and R. W. Williams, *Proc. R. Soc. London A* **188**, 509 (1947).
¹³A. A. Maradudin and P. A. Flinn, *Phys. Rev.* **129**, 2529 (1963).
¹⁴G. K. Horton and H. Schiff, *Proc. R. Soc. London A* **250**, 248 (1959).
¹⁵K. C. Sharma and S. K. Joshi, *Phys. Rev.* **136**, A419 (1964).
¹⁶N. Singh and P. K. Sharma, *Phys. Rev. B* **4**, 1141 (1971).
¹⁷J. Prakash and M. P. Hemkar, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 1583 (1973).
¹⁸H. C. Haworth, *Phys. Mag.* **5**, 1229 (1960).
¹⁹F. H. Herbstein, *Adv. Phys.* **10**, 313 (1961).
²⁰V. Syneczek, H. Chessin, and M. S. Simerska, *Acta Crystallogr. A* **26**, 108 (1970).
²¹J. Prakash, L. P. Pathak, and M. P. Hemkar, *Aust. J. Phys.* **28**, 63 (1975).
²²L. A. Bertolo and M. M. Shuka, *Phys. Status Solidi B* **77**, 433 (1976).
²³M. Kumar and M. P. Hembar, *Acta Phys. Pol. A* **53**, 543 (1978).
²⁴L. P. Pathak, J. Prakash, V. P. Singh, and P. Hemkar, *Aust. J. Phys.* **28**, 63 (1975).
²⁵R. P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Benjamin, New York, 1972), Chap. 2.
²⁶C. Tsallis and J. W. Valle, *Rev. Bras. Física* **9**, (3) (1979).
²⁷L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, London, 1958), Chap. III.
²⁸C. Tsallis, *Nuovo Cimento B* **34**, 411 (1976).
²⁹A. M. Ozorio de Almeida and Caticha Ellis, *Phys. Status Solidi B* **75**, 657 (1976).

APENDICE B

Solid State Communications, Vol. 40, pp. 155-160.
Pergamon Press Ltd. 1981. Printed in Great Britain

0038-1098/81/380155-06\$02.00/0

DIMERIZATION IN THE MAGNETOSTRICTIVE ONE-DIMENSIONAL XY MODEL

R.A.T. Lima ^{*†} and C. Tsallis ^{*}

^{*} Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq, Av. Wenceslau Braz, 71, Rio de Janeiro, Brazil
[†] Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, Via Washington Luiz, Km 235, São Carlos, SP, Brazil

(Received 13 August 1981 by R.C.O. Leite)

We discuss the one-dimensional first-neighbor $\frac{1}{2}$ -spin magnetostrictive XY model (where the crystalline degrees of freedom are assumed to be three-dimensional), and exhibit that, for all temperatures below T_c , no other contributions to the structural order appear than the pure dimerization one. The influences of temperature and elastic constant on the order parameter and sound velocity are analyzed as well.

IN THE LAST decade increasing effort has been dedicated to the study of the so called spin-Peierls instability (SPI) which induces structural phase transitions in systems which are magnetically quasi-one-dimensional although three-dimensional in what concerns crystalline interactions. The system typically presents an uniform (or disordered) phase (equidistant atoms along the chain) at high temperatures and a more complex (or ordered) phase (a structurally dimerized or polymerized chain) at low temperatures. These facts have been tested [1-7] on several substances like TTF-BDT and alkali-TCNQ salts. The relevant models that have been used are the magnetostrictive XY [8-13] and Heisenberg [14-19] ones. The XY model has the advantage of being exactly solvable, at least in what concerns the magnetic degrees of freedom. Pincus [8] showed that an XY anti-ferromagnetic linear chain is, at vanishing temperature, unstable, with respect to dimerization. Beni and Pincus [9] showed next that this instability induces a second order phase transition between the uniform and dimerized phases, *under the assumption that those two phases are the only ones to be considered*. Dubois and Carton [10] proved that, at the critical temperature T_c and coming from high temperatures, *appears* an order which is indeed a dimerization. The scope of the present work is to study what happens *below* T_c particularly to test if any other modes (in the immediate neighbourhood of the dimerization mode or not) become unstable as well. We shall exhibit that for all temperatures below T_c , *no other contributions to the structural order appear than the pure dimerization one*. This fact provides "a posteriori" a justification for the calculations of the vanishing external magnetic field free energy, order parameter, specific heat performed in [9-13] where *pure* dimerization has been assumed for the ordered phase of the XY model (furthermore, in [14-19] the Heisenberg

model becomes, within the framework of certain approximations, equivalent to the XY model; within this restricted context the present justification holds also for the Heisenberg model).

Let us now describe our argument. The magnetic contribution to the Hamiltonian of the $\frac{1}{2}$ -spin XY cyclic linear chain (with unitary crystalline parameter) is given by

$$\mathcal{H}_m = - \sum_{j=1}^N \{ J_{2j-1} (S_{2j-1}^x S_{2j}^x + S_{2j-1}^y S_{2j}^y) + J_{2j} (S_{2j}^x S_{2j+1}^x + S_{2j}^y S_{2j+1}^y) \} \quad (1)$$

where, for future convenience, we have artificially separated the interactions into odd and even ones. Through the Jordan-Wigner transformations [20] this Hamiltonian can be expressed as follows

$$\mathcal{H}_m = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \{ J_{2j-1} (a_{2j-1}^+ a_{2j} + a_{2j}^+ a_{2j-1}) + J_{2j} (a_{2j}^+ a_{2j+1} + a_{2j+1}^+ a_{2j}) \} \quad (2)$$

where the fermionic creation and annihilation operators have been introduced. By using next the Fourier transformed quantities

$$\begin{aligned} b_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i(2j-1)k} a_{2j-1} \\ \bar{b}_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i2jk} a_{2j} \\ J_a &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i(2j-1)k} J_{2j-1} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\bar{J}_q = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i2j q} J_{2j}$$

where $-\pi/2 < k, q \leq \pi/2$, we obtain

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_m = & -\frac{1}{2} \sum_q \left\{ J_q \sum_k [e^{-i(k-q)} b_k^+ \bar{b}_{k-q} + e^{ik} \bar{b}_k^+ b_{k-q}] \right. \\ & \left. + \bar{J}_q \sum_k [e^{-i(k-q)} \bar{b}_k^+ b_{k-q} + e^{ik} b_k^+ \bar{b}_{k-q}] \right\} \quad (4) \end{aligned}$$

This expression can conveniently be separated into two terms, namely

$$\mathcal{H}_m = \mathcal{H}_0 + V \quad (4')$$

where \mathcal{H}_0 is the $q = 0$ contribution (related to pure dimerization) and V the $q \neq 0$ one. Let us finally introduce new quantities through the transformations

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_k + \beta_k)$$

$$\bar{b}_k = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_k - \beta_k) e^{i\theta_k} \quad (5)$$

where

$$\theta_k \equiv \text{arctg}(\eta_0 \text{tg} k) \quad (6)$$

$$\eta_0 \equiv \frac{J_0 - \bar{J}_0}{J_0 + \bar{J}_0} \quad (7)$$

The Hamiltonian (4') will be now given by

$$\mathcal{H}_0 = \sum_k J (\epsilon_k^\alpha \alpha_k^+ \alpha_k + \epsilon_k^\beta \beta_k^+ \beta_k)$$

and

$$\begin{aligned} V = & \sum_{q \neq 0} \sum_k [\Lambda_{kq} (\alpha_k^+ \alpha_{k-q} - \beta_k^+ \beta_{k-q}) \\ & + \Lambda'_{kq} (\alpha_k^+ \beta_{k-q} - \beta_k^+ \alpha_{k-q})] \quad (9) \end{aligned}$$

where

$$J \equiv \frac{|J_0 + \bar{J}_0|}{2}, \quad (10)$$

$$-\epsilon_k^\alpha = \epsilon_k^\beta \equiv \epsilon_k \equiv (\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k)^{1/2}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{kq} \equiv & -\frac{1}{4} \{ J_q [\exp[-i(k-q-\theta_{k-q})] \\ & + \exp[i(k-\theta_k)]] + \bar{J}_q [\exp[-i(k-q+\theta_k)] \\ & + \exp[i(k+\theta_{k-q})]] \}, \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Lambda'_{kq} \equiv & -\frac{1}{4} \{ J_q [\exp[-i(k-q-\theta_{k-q})] \\ & - \exp[i(k-\theta_k)]] + \bar{J}_q [\exp[i(k+\theta_{k-q})] \\ & - \exp[-i(k-q+\theta_k)]] \}. \quad (13) \end{aligned}$$

We intend next to calculate the magnetic contribution F_m to the free energy of the system. To perform this we shall work within the temperature dependent Green functions framework [21], by treating V as a perturbation to \mathcal{H}_0 (we discuss later the implications of this treatment). We obtain, at a given temperature T ,

$$F_m = F_0 + F_1 + F_2 + \dots \quad (14)$$

where F_0 is the magnetic free energy associated to \mathcal{H}_0 and is given by

$$F_0 = -2k_B T \left[N \ln 2 + \sum_k \ln \text{ch} \frac{J\epsilon_k}{2k_B T} \right]; \quad (15)$$

F_1 vanishes because of the quasi-fermions (spinless magnetic excitations associated to the α 's and β 's operators) linear momentum conservation; F_2 is given by

$$F_2 = \sum_{q \neq 0} \sum_k \{ |\Lambda_{kq}|^2 G(k, q) + |\Lambda'_{kq}|^2 G'(k, q) \} \quad (16)$$

where

$$\begin{aligned} G(k, q) = & \frac{k_B T}{2} \sum_{\omega_n} [g_\alpha(k, \omega_n) g_\alpha(k-q, \omega_n) \\ & + g_\beta(k-q, \omega_n) g_\beta(k, \omega_n)], \quad (17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G'(k, q) = & \frac{k_B T}{2} \sum_{\omega_n} [g_\alpha(k, \omega_n) g_\beta(k-q, \omega_n) \\ & + g_\beta(k, \omega_n) g_\alpha(k-q, \omega_n)], \quad (18) \end{aligned}$$

where

$$g_\alpha(k, \omega_n) = (i\omega_n - J\epsilon_k^\alpha)^{-1}, \quad (19)$$

$$g_\beta(k, \omega_n) = (i\omega_n - J\epsilon_k^\beta)^{-1} \quad (20)$$

and $\omega_n = k_B T \pi (2n + 1)$ with $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

The two terms of expression (17) (expression (18)) are diagrammatically represented in Fig. 1(a) [Fig. 1(b)]. Through standard complex plane integration we obtain

$$G(k, q) = -\frac{1}{2J} \frac{\text{th} \frac{\epsilon_{k+(q/2)}}{2t} - \text{th} \frac{\epsilon_{k-(q/2)}}{2t}}{\epsilon_{k+(q/2)} - \epsilon_{k-(q/2)}} \quad (17')$$

and

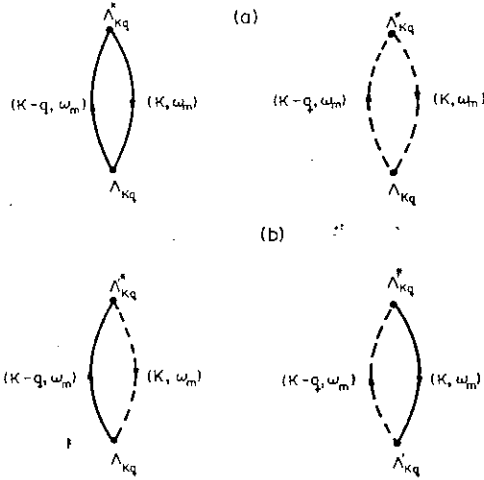


Fig. 1. Feynman's diagram associated to the 2nd order magnetic contribution to the free energy; the full (dashed) lines correspond to α - (β -) propagators. (a) terms of expression (17); (b) terms of expression (18).

$$G'(k, q) = -\frac{1}{2J} \frac{\text{th} \frac{\epsilon_{k+(q/2)}}{2t} + \text{th} \frac{\epsilon_{k-(q/2)}}{2t}}{\epsilon_{k+(q/2)} + \epsilon_{k-(q/2)}} \quad (18')$$

where

$$t \equiv k_B T / J. \quad (21)$$

We are prepared now to introduce the elastic contribution F_e to the free energy of the system. Contrarily to the magnetic contribution, this one is going to be treated only approximately, namely within the adiabatic approximation (see [22, 23]); by doing this we roughly take into account the *crystalline* three-dimensionality of the real system; i.e. the role played by structural fluctuations is reduced into a minor one. Furthermore, we neglect the anharmonic elastic contributions (we discuss later the small error herein introduced). We have therefore that

$$F_e = \sum_{j=1}^{2N} \frac{C}{2} (x_{j+1} - x_j)^2 = NC \sum_q \{ |x_q|^2 + |\bar{x}_q|^2 - \cos q (x_q \bar{x}_q^* + \bar{x}_q x_q^*) \} \quad (22)$$

where C is the harmonic elastic constant, x_j is the *mean* position of the j th spin (with respect to its position in the uniform phase) and

$$x_q = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{-i2jq} x_{2j}, \quad (23)$$

$$\bar{x}_q = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{-i(2j-1)q} x_{2j-1}. \quad (23)$$

Let us now go back to the magnetic contribution. We recall that the Hamiltonian (1) includes interactions only between first-neighbouring spins, characterized by an exchange integral noted $J(u)$, where u denotes their incremental distance with respect to the reference one in the uniform phase. We assume

$$J(u) = J(0) + J'(0)u \quad (24)$$

The truncation of the series associated to $J(u)$ introduces errors comparable to those coming from the non inclusion of anharmonicity in the elastic contribution. It follows from equation (24) that

$$J_{2j} = J(0) + J'(0) [x_{2j+1} - x_{2j}]$$

$$J_{2j+1} = J(0) + J'(0) [x_{2j} - x_{2j-1}] \quad (25)$$

and, by using the two last expressions of equation (3), we obtain

$$J_q = J(0)\delta_{q,0} + J'(0) [\bar{x}_q e^{-iq} - x_q],$$

$$\bar{J}_q = J(0)\delta_{q,0} + J'(0) [x_q e^{-iq} - \bar{x}_q]. \quad (26)$$

The use of relations (26) into definitions (7) and (10) leads to

$$\eta_0 = \left| \frac{J'(0)}{J(0)} (\bar{x}_0 - x_0) \right| \quad (7')$$

and

$$J = |J(0)|. \quad (10')$$

If we now replace expressions (26) into equations (12) and (13) and those into equation (16) we obtain F_2 which added to F_0 (given by relation (15)) and to F_e (given by relation (22)) finally leads to the following diagonalized expression:

$$f = f_0 + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} (\omega_q^2 \eta_q^2 + \omega_q'^2 \eta_q'^2) + K\eta_0^2 \quad (27)$$

where we have introduced reduced free energies through

$$f \equiv F/NJ, \quad f_0 \equiv F_0/NJ, \quad (28)$$

and also

$$\omega_q = m_q + |n_q|, \quad \omega_q' = m_q - |n_q|, \quad (29)$$

$$m_q \equiv K + \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} dk \{ G(k, q) [\cos^2(k - \theta_{k,q}) + \cos^2(k + \theta_{k,q}) - 2 \cos q \cos(k - \theta_{k,q})]$$

$$\begin{aligned} & \times \cos(k + \theta_{k,q}) + G'(k, q) [\sin^2(k - \theta_{k,q}) \\ & + \sin^2(k + \theta_{k,q}) + 2 \cos q \sin(k - \theta_{k,q}) \\ & \times \sin(k + \theta_{k,q})], \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} n_q \equiv & K \cos q + \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} dk \{ G(k, q) [e^{-iq} \cos^2(k - \theta_{k,q}) \\ & + e^{iq} \cos^2(k + \theta_{k,q}) - 2 \cos(k - \theta_{k,q}) \\ & \times \cos(k + \theta_{k,q})] + G'(k, q) [e^{-iq} \sin^2(k - \theta_{k,q}) \\ & + e^{iq} \sin^2(k + \theta_{k,q}) + 2 \sin(k - \theta_{k,q}) \\ & \times \sin(k + \theta_{k,q})] \} \end{aligned}$$

where

$$K \equiv CJ/[J'(0)]^2, \quad (31)$$

$$\theta_{k,q} \equiv \frac{1}{2} (\theta_{k+(q/2)} + \theta_{k-(q/2)}), \quad (32)$$

and where $G(k, q)$, $G'(k, q)$ and the θ 's are respectively given by relations (17'), (18') and (6). Notice also that in expressions (30) we used the quasi-continuum limit ($N \rightarrow \infty$). Furthermore, we have that

$$\begin{aligned} \eta_q &= \left| \frac{J'(0)}{J(0)} \right| \left| x_q + \frac{n_q}{|n_q|} \bar{x}_q \right|, \\ \eta'_q &= \left| \frac{J'(0)}{J(0)} \right| \left| x_q - \frac{n_q}{|n_q|} \bar{x}_q \right|. \end{aligned} \quad (33)$$

In the particular case of a pure dimerization ($x_{2j-1} = -x_{2j} \equiv \eta > 0 \forall j$) we have

$$\bar{x}_0 = x_0 = \eta \quad (34)$$

hence

$$\eta_0 = \left| \frac{2J'(0)}{J(0)} \right| \eta \quad (35)$$

and

$$\eta'_0 = 0. \quad (36)$$

Let us stress that ω_q and ω'_q satisfy $\omega_q \geq \omega'_q \forall q$ and respectively correspond to optic and acoustic structural branches (in particular $q \rightarrow 0$ implies $\omega'_q \propto q$). Furthermore ω_q equals ω'_q for $q = \pm \pi/2$ as long as η_0 vanishes. As it is already known [9-12], at a critical reduced temperature t_c and coming from above, the dimerized structure appears through a second order phase transition. Coherently with this fact, we expect ω_0 to vanish at t_c ; clearly the critical frontier in the $t-K$ space (see Fig. 2) is given by $\omega_0(t_c, K; \eta_0 = 0) = 0$, which leads, through use of the first of relations (29), to

$$K = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} dk \frac{\sin^2 k}{\cos k} \operatorname{th} \frac{\cos k}{2t_c} \quad (37)$$

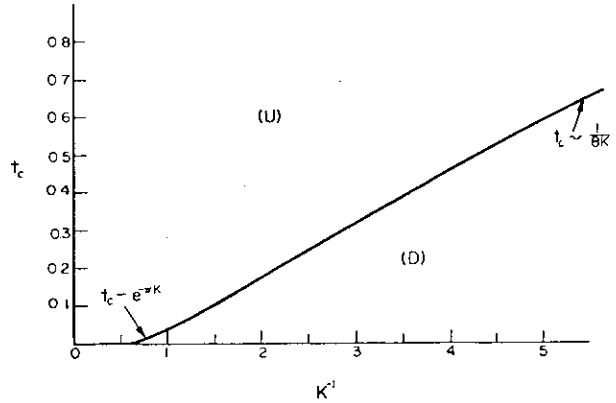


Fig. 2. Reduced critical temperature as a function of the inverse reduced harmonic elastic constant (U and D respectively denote the uniform and dimerized phases).

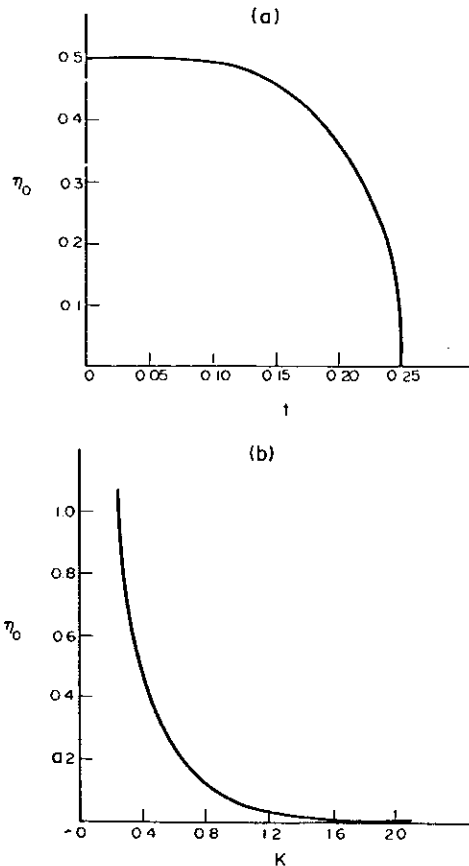


Fig. 3. Two typical cuts of the surface which represents the dimerization order parameter as a function of the reduced temperature and harmonic elastic constant: (a) for $K = 0.4$; (b) for $t = 0$.

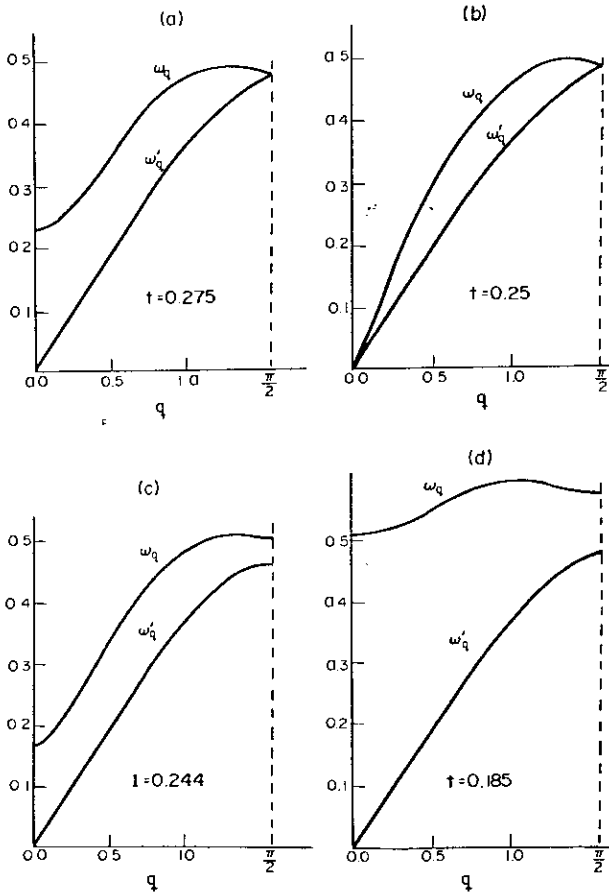


Fig. 4. Thermal behaviour of the spectrum which characterizes the thermodynamical structural instabilities ($K = 0.4$). (a) $t > t_c$; (b) $t = t_c$; (c) $t \lesssim t_c$; (d) $t \ll t_c$.

whose asymptotic behaviours are [10]

$$t_c \sim \begin{cases} 1/8K & \text{if } K \rightarrow 0, \\ e^{-\pi K} & \text{if } K \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (38)$$

Let us now focalize the dimerization order parameter η_0 . Within the assumption (proved afterwards) that the ordered phase is a pure dimerization (and consequently $\eta_q = \eta'_q = 0 \forall q \neq 0$) the free energy given by relation (27) reduces to $f_0 + K\eta_0^2$; therefore the equilibrium values of η_0 is given by

$$\left. \frac{\partial f_0}{\partial \eta_0^2} \right|_{t, K} + K = 0 \quad (39)$$

which, through equations (15) and (28), leads to

$$K = \frac{1}{2\pi} \times \int_0^{\pi/2} dk \frac{\sin^2 k}{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{\cos^2 k + \eta_0^2 \sin^2 k}}{2t}. \quad (39')$$

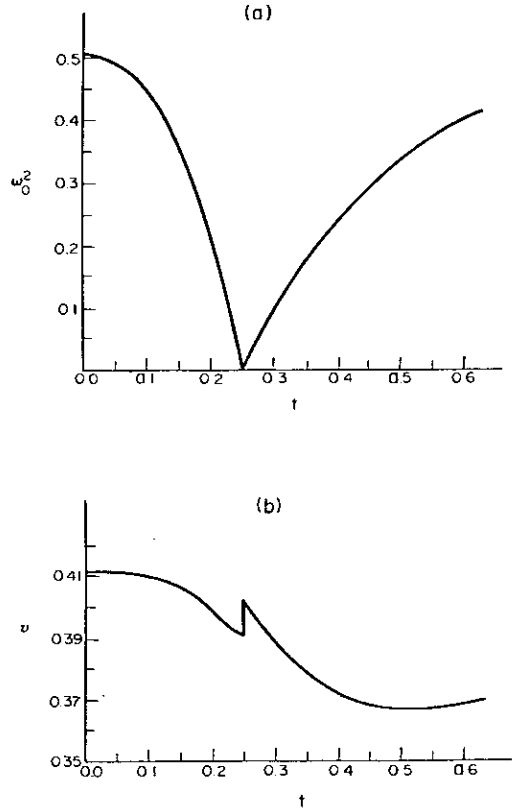


Fig. 5. Thermal dependence of the $q = 0$ optical square reduced frequency (a) and the reduced sound velocity (b) for $K = 0.4$.

Two typical cuts of the surface $\eta_0(t, K)$ are presented in Fig. 3.

Let us now discuss the central point of the present work: what happens with ω_q and ω'_q below t_c , once we have replaced therein the equilibrium value of η_0 [given by equation (39)]? The answer is presented, for a typical value of K , in Fig. 4 (any other value of K leads to qualitatively the same results). We observe that, below t_c and going towards $t = 0$, the whole spectrum ω_q and ω'_q monotonically increases. Therefore it becomes evident that no other thermodynamical structural instability appears other than the one already taken into account: the ordered phase is a pure dimerization. The thermal behaviour of ω_0 and of $v \equiv d\omega'_q/dq|_{q=0}$ (proportional to the sound velocity) are represented, for a typical value of K , in Fig. 5 (ω_0 and v respectively, saturate at the values $\sqrt{2K}$ and $\sqrt{K/2}$ in the limit $t \rightarrow \infty$, as a consequence of the disappearance of the magnetic contribution). At this point, let us go back to the expansion (14), where we neglected terms of the fourth (or higher) order in η_q and η'_q (F_3 vanishes). This is justified only if no structural modes (for any non-vanishing value of q) suddenly freeze down, i.e. no new phase transition (necessarily of the first order) occurs

besides the one already taken into account. This conjecture is strongly supported by the monotonic increase of the spectrum (for decreasing temperature below t_c) already mentioned.

Let us conclude by saying that the higher order terms we have neglected in both expansions (22) and (24) have no influence at all for $t \geq t_c$, and bring only small quantitative modification for $t < t_c$. For example the inclusion of a fourth order anharmonic elastic constant in the expansion (22), provokes a depression of the order parameter in the region of low temperatures (the smaller the temperature the higher the depression).

Acknowledgements — One of us (C.T.) acknowledges useful remarks from M.E. Fisher, R.B. Stinchcombe and J. Villain; the other one (R.A.T.L.) was partially supported by a fellowship from CNPq/Brazil.

REFERENCES

1. J.W. Bray, H.R. Hart, Jr., L.V. Interrante, I.S. Jacobs, J.S. Kasper, G.D. Watkins, S.H. Wee & J.C. Bonner, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 744 (1975).
2. L.S. Smith, E. Ehrenfreund, A.J. Heeger, L.V. Interrante, J.W. Bray, H.R. Hart Jr. & I.S. Jacobs, *Solid State Commun.* **19**, 377 (1976).
3. J.W. Bray, L.V. Interrante, I.S. Jacobs, D. Bloch, D.E. Moncton, G. Shirane & J.C. Bonner, *Phys. Rev.* **B20** 2067 (1979).
4. S. Hizinga, J. Kommandeur, G.A. Sawatzky, B.T. Thole, K. Kopinga, W.J.M. Jonge de & J. Roos, *Phys. Rev.* **B19**, 4723 (1979).
5. H.A. Mook *et al.*, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **24**, 507 (1979).
6. D. Bloch, J. Voiron, J.C. Bonner, J.W. Bray, I.S. Jacobs & L.V. Interrante, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 294 (1980).
7. I.S. Jacobs, J.W. Bray, H.R. Hart Jr., L.V. Interrante, J.S. Kasper, D. Bloch, J. Voiron, J.C. Bonner, D.E. Moncton & G. Shirane, *J. Magn. Magn. Mat.* **15**, 332 (1980).
8. P. Pincus, *Solid State Commun.* **22**, 1971 (1971).
9. G. Beni & P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **57**, 3531 (1972).
10. J.Y. Dubois & J.P. Carton, *J. Phys.* **35**, 371 (1973).
11. C. Tsallis, "Contribution à l'étude théorique des transitions de phase magnétiques et structurales", Doctoral Thesis, Université Paris-Orsay (1974).
12. C. Tsallis & De Sèze L., *Ferroelectrics* **14**, 661 (1976).
13. C. Tannous & A. Caillé, *Can. J. Phys.* **57**, 508 (1979).
14. G. Beni, *J. Chem. Phys.* **58**, 3200 (1973).
15. E. Pytte, *Phys. Rev.* **B10**, 4637 (1974).
16. J.W. Bray, *Solid State Commun.* **26**, 771 (1978).
17. L.N. Bulaevskii, A.I. Buzdin & D.I. Klomskii, *Solid State Commun.* **27**, 5 (1978).
18. M.C. Cross & D.S. Fisher, *Phys. Rev.* **B19**, 402 (1979).
19. Y. Takaoka & K. Motizuki, *J. Phys. Soc. Japan* **47**, 1752 (1979).
20. P. Jordan & E. Wigner, *Z. Phys.* **47**, 631 (1928).
21. A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov & I.E. Dzialoshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, p. 120. Dover, New York.
22. C. Domb, *J. Chem. Phys.* **25**, 783 (1956).
23. S.R. Salinas, *J. Phys.* **C7**, 241 (1974).

APÊNDICE C

POLIMERIZAÇÃO DA CADEIA LINEAR

C-1 - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

Consideremos uma cadeia linear cíclica composta de $2N$ spin $1/2$ com interação XY entre os primeiros vizinhos e um parâmetro cristalino unitário. Se representarmos por x_j a elongação longitudinal do j -ésimo átomo com relação a rede de referência podemos escrever

$$x_j = u_j + (x_j - u_j) \quad (j = 1, 2, \dots, 2N)$$

onde

$$u_j \equiv \langle x_j \rangle = jv$$

e onde v é a dilatação da rede ($-1 < v$).

Se considerarmos agora uma configuração genérica da rede tal que cada célula elementar contenha s átomos, então o sistema terá $2N/s$ células. Neste caso reservaremos o índice $j (= 1, 2, \dots, \frac{2N}{s})$ para indicar a posição da célula e a localização do átomo na célula será dada pelo índice $\alpha (= 1, 2, \dots, s)$. Desta forma as posições dos átomos na rede são dadas por (α, j) que devem satisfazer $(s+1, j) = (1, j+1)$ e $(1, N+1) = (1, 1)$.

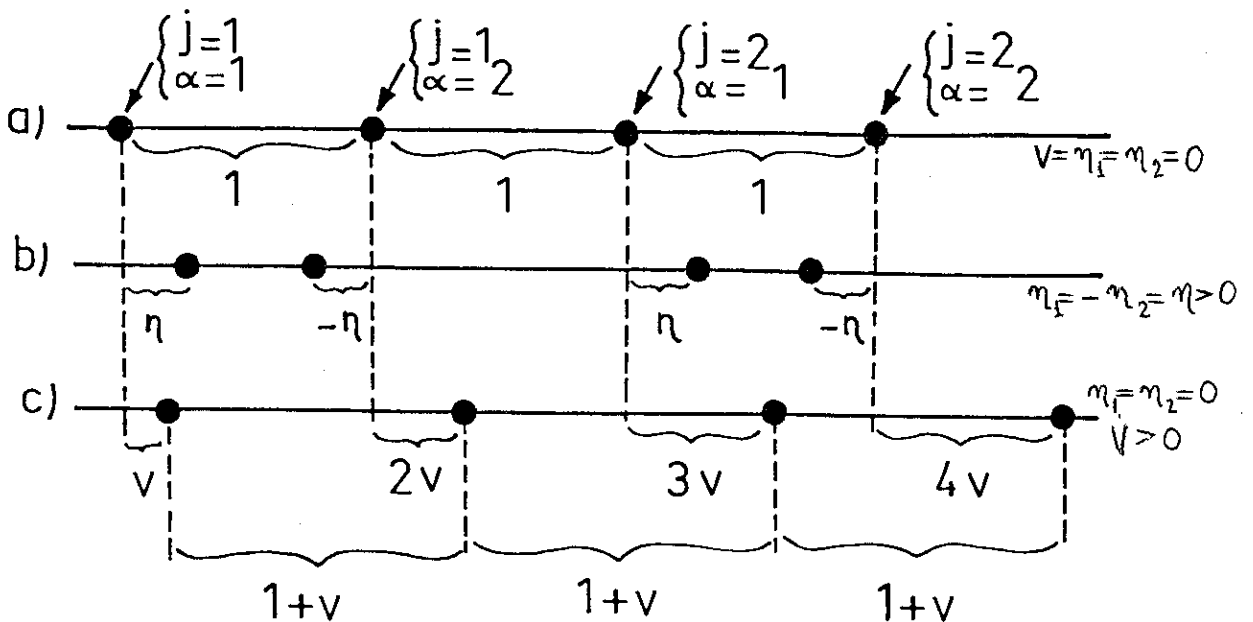
A elongação x_j do (α, j) -ésimo átomo será

$$x_j^\alpha = u_j^\alpha + (x_j^\alpha - u_j^\alpha) \quad (C.1)$$

onde

$$u_j^\alpha \equiv \eta_\alpha + |(j-1)s + \alpha|v$$

e onde η_α é o parâmetro de ordem estrutural. Veja por exemplo na Fig. C.1 o caso $s = 2$.



Podemos dizer, então, que a cadeia linear está s -merizada, quando sua célula elementar contém s átomos, sendo a ordem

estrutural caracterizada por $\{\eta_\alpha\}$. Pela invariância do baricentro devemos ter

$$\sum_{\alpha=1}^s \eta_\alpha = 0 \quad (C.2)$$

A ordem estrutural \bar{e} é descrita por uma onda com $(s-1)$ graus de liberdade e de comprimento $(1+v)s$. Se $s \leq 3$ esta onda tem uma forma senoidal com dois graus de liberdade: intensidade e fase, e se $s > 3$ a descrição senoidal \bar{e} é apenas uma entre outras possíveis modulações que o sistema pode exibir.

Adotando uma descrição senoidal para ordem estrutural com $s \leq 4$ segue

$$\eta_\alpha = \eta \cos\left(\frac{2\pi}{s}\alpha + \phi\right) \quad (\alpha = 1, 2, \dots, s) \quad (C.3)$$

onde η e ϕ são números reais que representam, respectivamente a intensidade e a fase do parâmetro de ordem. Podemos interpretar a s -merização como o "congelamento" do modo de vibração associado ao vetor de onda $q = \frac{2\pi}{s}$ na rede uniforme.

Segue na Fig. C.2 alguns exemplos típicos de ordem estrutural senoidal.

C.2 - HAMILTONIANA DO SISTEMA s -MERIZADO

A Hamiltoniana magnética da cadeia linear de spin $1/2$, s -merizada, com um campo magnético perpendicular ao plano XY, pode ser escrita como:

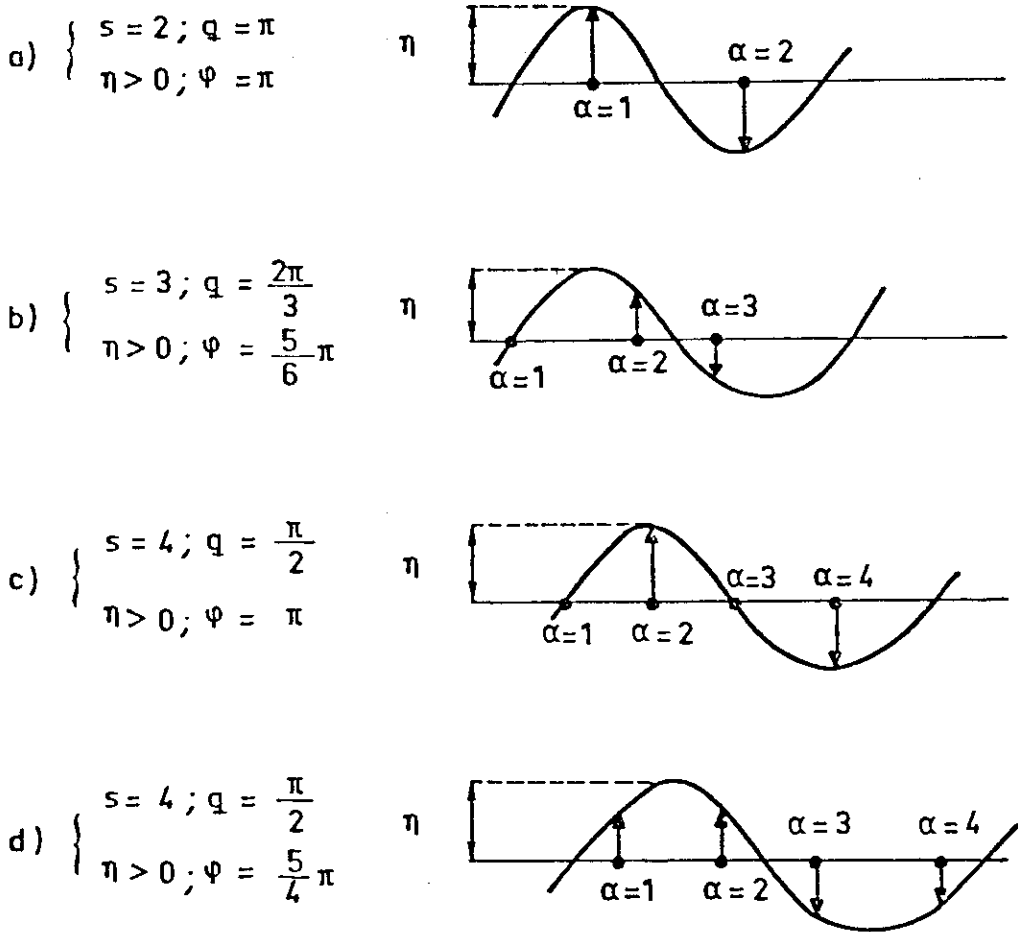


Fig. C.2 - As figuras acima correspondem as três ordens estruturais senoidais mais simples: a) cadeia dimerizada ($q = \pi$); b) cadeia trimerizada ($q = 2\pi/3$); e a cadeia tetramerizada ($q = \pi/2$), com duas configurações possíveis, c) para $\phi = \pi$ e d) para $\phi = 5\pi/4$.

$$H_m = - \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha}(s) \frac{2N}{j} \sum_{j=1}^N (S_{\alpha,j}^x S_{\alpha+1,j}^x + S_{\alpha,j}^y S_{\alpha+1,j}^y) - \mu H \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^N S_{\alpha,j}^z \quad (C.4)$$

Na aproximação adiabática temos

$$x_{\alpha}^j \approx u_{\alpha}^j \quad \forall \alpha \forall j \quad (C.5)$$

e a integral de troca $J_{\alpha}(s)$ expandida com relação as elongações na aproximação linear resulta

$$J_{\alpha}(s) \equiv J(x_j^{\alpha+1} - x_j^{\alpha}) \approx J(u_j^{\alpha+1} - u_j^{\alpha}) \approx J(0) + J'(0)(u_j^{\alpha+1} - u_j^{\alpha}) \quad \forall \alpha \forall j$$

ou

$$\begin{aligned} j_{\alpha}^{(s)} &\approx 1 + v (v + \eta_{\alpha+1} - \eta_{\alpha}) \\ &= 1 + v \{ v + \eta | \cos(\frac{2\pi}{s}(\alpha+1) + \phi) - \cos(\frac{2\pi}{s}\alpha + \phi) | \} \end{aligned} \quad (C.6)$$

onde utilizamos (C.3) e as definições

$$v \equiv \frac{J'(0)}{J(0)} \quad \text{e} \quad j_{\alpha}^{(s)} \equiv \frac{J_{\alpha}(s)}{J(0)}$$

Segue as expressões de $\{j_{\alpha}^{(s)}\}$ para $v = 0$ e $s < 4$:

$$\begin{aligned} j_1^{(1)} &= 1 \\ j^{(2)} &= 1 + 2v\eta \cos\phi \\ j_2^{(2)} &= 1 - 2v\eta \cos\phi \\ j_1^{(3)} &= 1 + v\eta\sqrt{3} \sin\phi \\ j_2^{(3)} &= 1 + v\eta \left(\frac{3}{2} \cos - \frac{\sqrt{3}}{2} \sin\phi \right) \end{aligned} \quad (C.7)$$

$$\begin{aligned}
 j_3^{(3)} &= 1 + v\eta \left(-\frac{3}{2} \cos\phi - \frac{\sqrt{3}}{2} \sin\phi \right) \\
 j_1^{(4)} &= 1 + v\eta (-\cos\phi + \sin\phi) \\
 j_2^{(4)} &= 1 + v\eta (\cos\phi + \sin\phi) \\
 j_3^{(4)} &= 1 + v\eta (\cos\phi - \sin\phi) \\
 j_4^{(4)} &= 1 + v\eta (-\cos\phi - \sin\phi)
 \end{aligned} \tag{C.7}$$

C.3 - DIAGONALIZAÇÃO DA HAMILTONIANA MAGNÉTICA

Introduzindo, por meio da transformação de Jordan-Wigner, os operadores $a_{\alpha,j}$ e $a_{\alpha,j}^+$, criação e destruição, respectivamente, de pseudo-fermions a Hamiltoniana (C.4) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
 \frac{H_m}{J(0)} &= - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^s \sum_{j=1}^{2N} j(s) \frac{2N}{s} (a_{\alpha,j}^+ a_{\alpha+1,j} + a_{\alpha+1,j}^+ a_{\alpha,j}) + \\
 &+ h \sum_{\alpha=1}^s \sum_{j=1}^{2N} a_{\alpha,j}^+ a_{\alpha,j}
 \end{aligned} \tag{C.8}$$

onde usamos a definição

$$h = \mu H / J(0).$$

Introduzindo agora novos operadores de pseudo-férmions $b_{\alpha,k}^+$ e $b_{\alpha,k}$, através da transformada de Fourier

$$b_{\alpha,k} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{j=1}^{2N} e^{ik(\alpha+js)} a_{\alpha,j} \tag{C.9}$$

com $-\frac{\pi}{s} < k \leq \frac{\pi}{s}$

a Hamiltoniana (C.8) torna-se

$$H_m/J(0) = \sum_k H_k \tag{C.10}$$

onde

$$H_k = [b_{1,k}^+ b_{2,k}^+ \dots b_{s,k}^+] [M_k] \begin{bmatrix} b_{1,k} \\ b_{2,k} \\ \vdots \\ b_{s,k} \end{bmatrix} \tag{C.11}$$

com

$$[M_k] = h - j_i^{(1)} \cos k \quad \text{se } s = 1 \tag{C.12}$$

$$[M_k] = \begin{bmatrix} h & -\frac{j_1^{(2)}}{2} e^{-ik} - \frac{j_2^{(2)}}{2} e^{ik} \\ -\frac{j_1^{(2)}}{2} e^{ik} - \frac{j_2^{(2)}}{2} e^{-ik} & h \end{bmatrix} \quad \text{se } s=2 \tag{C.13}$$

⋮

⋮

⋮

⋮

⋮

⋮

$$[M_k] = \begin{bmatrix}
 h & -\frac{j^{(s)}}{2}e^{-ik} & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & -\frac{j^{(s)}}{2}e^{ik} \\
 -\frac{j^{(s)}}{2}e^{ik} & h & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\
 \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\
 0 & 0 & \dots & h & -\frac{j^{(s)}}{2}e^{-ik} & \dots & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \dots & -\frac{j^{(s)}}{2}e^{ik} & h & \dots & 0 & 0 \\
 \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\
 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & h & 0 \\
 -\frac{j^{(s)}}{2}e^{-ik} & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & -\frac{j^{(s)}}{2}e^{ik} & h
 \end{bmatrix}$$

se $s \geq 3$ (C.14)

Para diagonalizar $[M_k]$ (hermitiana) devemos achar uma matriz unitária $[S_k]$ tal que

$$[S_k]^{-1} [M_k] [S_k] = \begin{bmatrix} E_k^{(1)} & 0 \\ 0 & E_k^{(s)} \end{bmatrix} \tag{C.15}$$

e portanto

$$H_k = \sum_{\alpha=1}^s H_k^{(\alpha)} \quad \forall k \tag{C.16}$$

onde

$$H_k^{(\alpha)} = E_k^{(\alpha)} \gamma_{\alpha k}^+ \gamma_{\alpha k} \tag{C.17}$$

$$[\gamma_{1,k}^+ \gamma_{2,k}^+ \dots \gamma_{s,k}^+] = [b_{1,k}^+ b_{2,k}^+ \dots b_{s,k}^+] [S_k] \tag{C.18}$$

Segue as expressões dos espectros $E_k^{(\alpha)}$ para $s \leq 4$.

(s = 1):

$$E_k^{(1)} = h - j_1^{(1)} \cos k, \quad \text{com } -\pi < k \leq \pi; \quad (\text{C.19})$$

(s = 2):

$$E_k^{(1,2)} = h \pm \frac{1}{2} [(j_1^{(2)} + j_2^{(2)})^2 \cos^2 k + (j_1^{(2)} - j_2^{(2)})^2 \sin^2 k]^{1/2}, \quad \text{com } -\frac{\pi}{2} < k \leq \frac{\pi}{2}; \quad (\text{C.20})$$

(s = 3):

$$E_k^{(1)} = h - \left[\frac{\sum_{\alpha=1}^3 (j_\alpha^{(3)})^2}{3} \right]^{1/2} \cos \frac{\theta}{3},$$

$$E_k^{(2,3)} = h + \frac{1}{2} \left[\frac{\sum_{\alpha=1}^3 (j_\alpha^{(3)})^2}{3} \right]^{1/2} (\cos \frac{\theta}{3} \pm \sqrt{3} \sin \frac{\theta}{3}) \quad (\text{C.21})$$

onde

$$\theta \equiv \arctg \frac{\left[\left(\frac{\sum_{\alpha=1}^3 (j_\alpha^{(3)})^2}{3} \right)^3 - \left(\sum_{\alpha=1}^3 j_\alpha^{(3)} \right)^2 \cos^2 3k \right]^{1/2}}{\left(\sum_{\alpha=1}^3 j_\alpha^{(3)} \right) \cos 3k},$$

com $0 \leq \theta < \pi$ e $-\frac{\pi}{3} < k \leq \frac{\pi}{3}$.

(s = 4):

$$E_k^{(1,2,3,4)} = h \pm \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^4 (j_\alpha^{(4)})^2 \pm \left[\frac{1}{4} \left(\sum_{\alpha=1}^4 (j_\alpha^{(4)})^2 \right)^2 + 2 \left(\sum_{\alpha=1}^4 j_\alpha^{(4)} \right) \cos 4k - (j_1^{(4)} j_3^{(4)})^2 - (j_2^{(4)} j_4^{(4)})^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2}, \quad (\text{C.22})$$

com $-\frac{\pi}{4} < k \leq \frac{\pi}{4}$.

C.4 - ENERGIA LIVRE

A energia livre da cadeia s-merizada \bar{e} é dada por

$$f(s) = f_m^{(s)} + f_e^{(s)} \quad (C.23)$$

onde $f_m^{(s)} = \frac{F(s)}{NJ(0)}$ é a contribuição magnética a energia livre reduzida dada por

$$\begin{aligned} f_m^{(s)} &= -\frac{t}{N} \ln Z_m^{(s)} = -\frac{t}{N} \ln \text{Tr} e^{-H_m^{(s)}/t} = -\frac{t}{N} \sum_{\alpha=1}^s \sum_k \ln(1 + e^{-E_k^{(\alpha)}/t}) \\ &= -\frac{2t}{\pi} \sum_{\alpha=1}^s \int_0^{\pi/s} dk \ln(1 + e^{-E_k^{(\alpha)}/t}) \quad (\text{no lim } N \rightarrow \infty) \quad (C.24) \end{aligned}$$

e $f_e^{(s)} = \frac{F_e(s)}{NJ(0)}$ é a contribuição elástica dada na aproximação harmônica por

$$f_e^{(s)} = f_e^{(0)} + \frac{1}{J(0)} \sum_{\alpha=1}^s \frac{c}{2} (\eta_{\alpha+1} - \eta_{\alpha} + v)^2.$$

Com uso de (C.2) e (C.3) resulta

$$f_e^{(s)} = f_e^{(0)} + c' \left\{ v^2 + \frac{\eta^2}{s} \sum_{\alpha=1}^s \left[\cos\left(\frac{2\pi}{s}(\alpha+1) + \phi\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{s}\alpha + \phi\right) \right]^2 \right\} \quad (C.25)$$

onde $c' = c/J(0)$ e $f_e^{(0)}$ é a energia elástica reduzida associada a rede de referência.

Para os casos $s \leq 4$ com $v = 0$ temos

$$\begin{aligned} f_e^{(1)} &= f_e^{(0)} \\ f_e^{(2)} &= f_e^{(0)} + 4c' \eta^2 \cos^2 \phi \quad (C.26) \end{aligned}$$

$$f_e^{(3)} = f_e^{(0)} + \frac{3}{2}c' \eta^2$$

$$f_e^{(4)} = f_e^{(0)} + c' \eta^2 \tag{C.26}$$

APENDICE D

STRUCTURAL LIFSHITZ POINT IN THE QUASI D = 1 MAGNETOSTRICTIVE XY MODEL

R.A.T. Lima
 Departamento de Física da Universidade Federal
 de São Carlos - Via Washington, Km. 235
 São Carlos - SP - Brazil

and
 C. Tsallis
 Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq
 Rua Xavier Sigaud, 150 - Rio de Janeiro - Brazil

(RECEIVED October 1st 1981 by R.C.C. LEITE)

We obtain, within a framework in which the crystalline degrees of freedom (assumed essentially three-dimensional) are adiabatically treated and the magnetic degrees of freedom are exactly (approximatively) treated in the disordered (ordered) phase (s), the peculiar phase diagram of the d = 1 first-neighbour spin - 1/2 magnetostrictive XY model in the presence of a magnetic field along the Z-axis. The structural instability wave vector continuously varies along the (2nd order) critical line. This variation presents two non trivial points: one of them corresponds, in the phase diagram, to a Lifshitz point, where the uniform and dimerized phases converge with a (complex) modulated one; the other one presents characteristics which, to the best of our knowledge, have never been observed.

The problematics of commensurate/incommensurate long range order and related phase transitions are being intensively studied nowadays (see Refs. (1-4) and references therein). The existence, in the associated phase diagrams, of Lifshitz multicritical points (LP) is clearly quite plausible, and has in fact been observed both theoretically (2,5-8) and experimentally (9) in magnetically ordered systems; in what concerns structurally ordered systems an experimental indication already exists (10). In the present paper we exhibit a structural LP (associated with spin-1 Peierls instabilities). The system we discuss is the d = 1 first-neighbour spin - 1/2 magnetostrictive XY (ferro or antiferromagnetic) model in the presence of a magnetic field (noted H) along the Z-axis; the exchange coupling constant and the elastic contribution are assumed to depend only on the mean positions of the spins (adiabatic approximation (11); see also (12), which is an approximate manner for taking into account the crystalline three-dimensionality of real substances (like TTF-BDT and alkali-TCNQ salts (10,13); furthermore no soliton type structural defects are included within the present description; on the other hand the magnetic degrees of freedom are treated on perturbative grounds (nevertheless it will become clear further on that the present treatment remains exact in the disordered phase, i.e. uniform chain; in particular the 2nd order phase boundary to be exhibited is the exact one as long as the magnetic degrees of freedom are concerned). Some aspects of this model have already been studied (14-17) but it will become clear herein that the most striking facts about the influence of the magnetic field were only partially revealed by previous work (15), the same remark holds for a related model namely the Heisenberg one (12).

The magnetic contribution to the Hamiltonian of our system (cyclic linear chain with unitary fixed crystalline parameter) is given by

$$H_m = - \sum_{j=1}^{2N} J_j (S_j^x S_{j+1}^x + S_j^y S_{j+1}^y) - \mu H \sum_{j=1}^{2N} S_j^z \quad (1)$$

where μ is the elementary magneton and we have considered 2N spins to facilitate comparisons with dimerized situations. Through the standard Jordan-Wigner transformation this Hamiltonian

becomes

$$H_m = - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} J_j (a_j^\dagger a_{j+1} + a_{j+1}^\dagger a_j) - \mu H \sum_{j=1}^{2N} a_j^\dagger a_j \quad (2)$$

where the pseudo-fermion creation and annihilation operators have been introduced. Furthermore through Fourier transformation we obtain (by disregarding the term $N\mu H$)

$$H_m = -K_0 + V \quad (3)$$

where

$$K_0 = |J_0| \sum_{-\pi < k \leq \pi} c_k a_k^\dagger a_k \quad (4)$$

and

$$V = \sum_{q \neq 0} A_{kq} a_k^\dagger a_{k-q} \quad (5)$$

with

$$c_k \equiv b - \cos k \quad (6)$$

$$b \equiv \mu H / |J_0| \quad (7)$$

$$A_{kq} \equiv \frac{1}{2} J_q [e^{-i(k-q)} + e^{ik}] \quad (8)$$

$$J_q \equiv \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} e^{ijq} J_j \quad (-\pi < q \leq \pi) \quad (9)$$

The magnetic field plays the role of the fermionic chemical potential (18). Following along the lines of Ref. (16) we treat now V as a perturbation (up to the second order) within the temperature dependent Green functions framework, we include the elastic term

$$H_D = \frac{c}{2} \sum_{j=1}^{2N} (X_{j+1} - X_j)^2 \quad (\{X_j\} \text{ being the spin positions with respect to the uniform chain equilibrium ones), and we expand } J_j = J(0) + J'(0)(X_{j+1} - X_j) \quad (J(0) = J_0 \text{ and } J'(0) \text{ being positive or negative constants). We finally arrive to}$$

$$f = f_0 + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \omega_q^2 \eta_q^2 + K \eta_D^2 \quad (10)$$

where

$$f_0 \equiv \frac{F_D}{N|J_0|} = - \frac{2t}{\pi} \int_D dk \ln 2 \operatorname{ch} \frac{ck}{2t} \quad (11)$$

and $f \equiv F/N|J_0|$ are respectively the magnetic uniform chain and total modulated chain reduced free energies (we have used the quasi-continuum limit), and where

$$\omega_q^2 \equiv (1 - \cos q) \left[K - \frac{1}{4r \sin \frac{q}{2}} \int_c^{\pi} dk \frac{\cos^2 k}{\sin k} \left[t, \frac{c(k+q/2)}{2t} - t \right] \right] \quad (12)$$

$$\eta_q \equiv 2 \left| \frac{J'(0)}{J(0)} \right| |X_q| \quad (13)$$

(X_q being the Fourier transform of X_j)

$$\kappa \equiv c|J_0|/|J'(0)|^2 \quad (14)$$

$$t \equiv k_B T/|J_0| \quad (15)$$

The critical frontier in the t, h, K - space which separates the uniform (U) phase from the dimerized (D) and modulated (M; higher order commensurate or incommensurate modulations) ones is determined, as long as it refers to second order phase transitions (and we have verified in several typical situations that this is indeed the case), by $\omega(q_c, t, h, K) = 0$ where q_c is the wave vector of the structural mode which first becomes unstable (coming from the U phase): see Fig. 1 (see also Refs. (15,16)). Through this criterium we have obtained the phase diagram reproduced in Fig. 2 where the dashed curves refer to iso- q lines (for different values of the reduced elastic constant K). For $K < K^* \approx 0.2$ it is possible to have, for fixed t and increasing h , the sequence $\eta^q \neq 0, \eta^q = 0, \eta^q \neq 0$ and $\eta^q = 0$; this remarkable possibility disappears for $K > K^*$, and it is striking the fact that at precisely the value K^* occurs (17) a change in the t - γ phase diagram where γ is an XY coupling anisotropy (in the present model γ vanishes). We remark that, for a given value of K , two special points (inflexion areas) appear in the t - h diagram, respectively corresponding to $q_c = \pi$ and $q_c = 0$; the former corresponds to a Lifshitz point; the latter is the starting point above which q_c vanishes, following along the critical line towards the universal point ($t=0; h=1$). In order to better understand the $q_c = 0$ starting point we have discussed the exact free energies (no small η^q expansions) associated to $q_c = 2\pi/s^q$ with $s=2,3,4$ (respectively associated with the dimerized, trimerized and tetramerized configurations; sinusoidal long range order has been considered) and our results are illustrated, for $K = 0.4$, in Fig. 3: three phases are present (namely the U, D and M ones) which join at the LP; the D-M phase boundary is a first order one (the metastability lines (dashed) are indicated as well) while the U-D and U-M critical lines correspond to second order (or continuous) phase transitions; the iso- q lines (dotted; do not confuse with the iso- q lines of Fig. 2) associated with $q_c = 2\pi/3$ and $q_c = \pi/2$ are indicated as well. One can speculate that the iso- q line for $q_c \rightarrow 0$ coalesces with that part of the U-M critical line above the starting point associated with $q_c = 0$.

We intend to publish elsewhere full details concerning the present discussion as well as the thermal and magnetic field dependences of quantities such as dimerized order parameter, specific heat, magnetic isothermal susceptibility $q=0$ optic mode frequency, sound velocity and external stress effects.

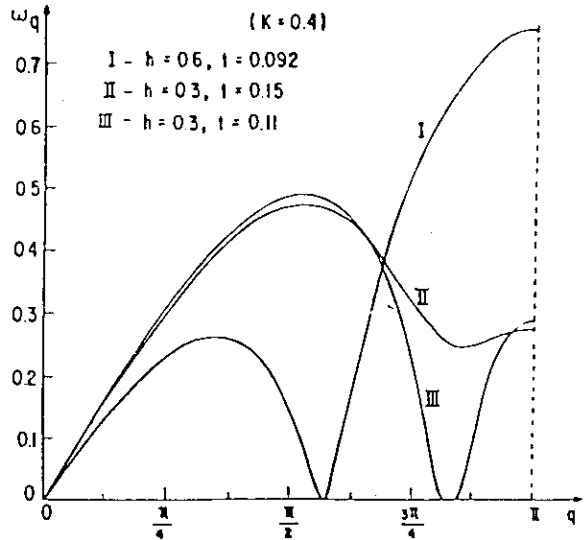


Fig.1 - Spectra associated, for fixed temperature, magnetic field, and elastic constant, with frozen structures characterized by wave vectors q . The cases I and III (but not II) exhibit the trigger of incommensurate (or high-order commensurate) macroscopic instabilities.

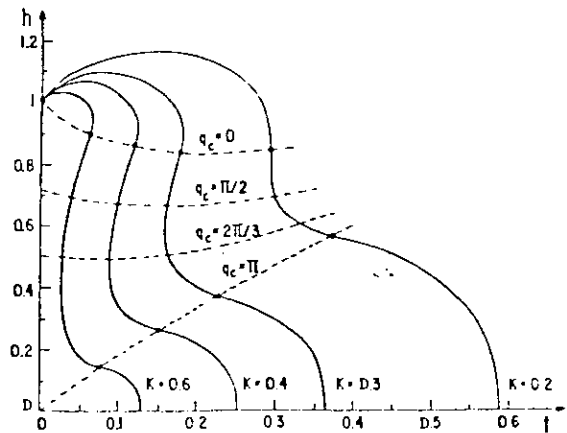


Fig.2 - Temperature - magnetic field 2nd order critical (continuous) and iso- q (dashed) lines associated with different elastic constants K . The iso- q line for $q_c = \pi$ ($q_c = 0$) is a Lifshitz ("starting") one).

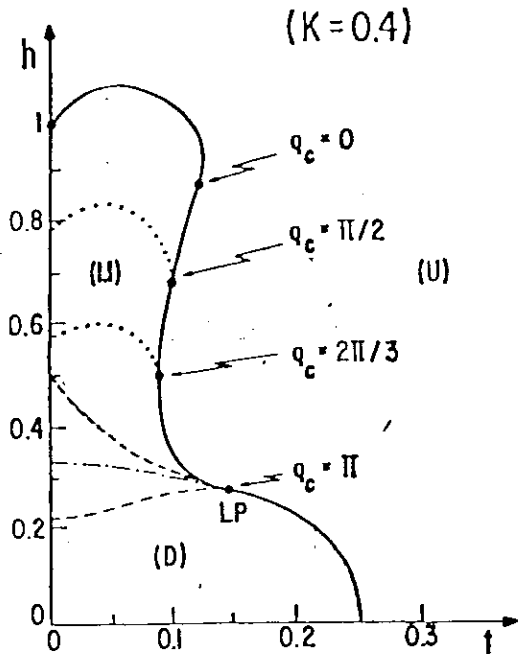


Fig.3 - The $K = 0.4$ phase diagram. On the Lifshitz point (LP) converge the uniform (U), dimerized (D) and (complex) modulated (M) phases. The continuous (dot-dashed) line is a second (first) order phase transition one; the dashed lines are metastability ones; the dotted lines are the iso- q (do not confuse with iso- q_c) ones associated with $q = 2\pi/3$ and $q = \pi/2$ (respectively trimerized and tetramerized structures) and they are tangential to the U-M critical line.

REFERENCES

- 1) A.D. Bruce and R.A. Cowley, *J. Phys.* C **11**, 3577, 3591, 3609 (1978)
- 2) W. Selke and M.E. Fisher, *Phys. Rev. B* **20**, 257 (1979)
- 3) J. Villain and M. Gurdon, *J. Phys. C* **13**, 3117 (1980)
- 4) S. Coutinho, P. Pitanga and P. Lederer, *Phys. Rev. B* **23**, (1981)
- 5) R.M. Hornreich, Luban and Shtrikman, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1678 (1975)
- 6) A. Michelson, *Phys. Rev. B* **16**, 577, 585 (1977)
- 7) S. Redner and H.E. Stanley, *Phys. Rev. B* **16**, 4901 (1977)
- 8) R.M. Hornreich, R. Liebmann, H.G. Schuster and W. Selke, *Z. Phys. B* **35**, (1979); W. Selke and M.E. Fisher, *Z. Phys. B* **40**, 71 (1980); W. Selke, *J. Phys. C* **11**, L 261 (1980); C.S.O. Yekoi, M.D. Coutinho Filho and S.R. Salinas, *Phys. Rev. B* **24**, 4047 and 5430 (1981)
- 9) C.C. Becerra, Y. Shxpira, N.P. Oliveira Jr. and T.S. Cheng, *Phys. Rev. Lett* **44**, 1692 (1980)
- 10) D. Bloch, J. Voiron, J.C. Bonner, J.W. Bray, I.S. Jacobs and L.V. Intercante, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 294 (1980)
- 11) C.Domb, *J. Chem. Phys.* **25**, 783 (1956); S.R. Salinas, *J. Phys. C* **7**, 241 (1974)
- 12) E. Pytte, *Phys. Rev. B* **10**, 4637(1974); M.C. Cross and D.S. Fisher, *Phys. Rev. B* **19**, 402 (1979)
- 13) J.G. Vegter, T. Hibma and J. Kennedeur, *Chem. Phys. Lett* **3**, 427 (1969); J.W. Bray et al, *Phys. Rev. B* **20**, 2067 (1979); S. Euringa et al, *Phys. Rev. B* **19**, 4723 (1979)
- 14) F. PinCUS, *Solid State Commun.* **22**, 1971(1971); G. Beni and PinCUS, *J.Chem. Phys.* **57**, 3531 (1972); J.Y. DuBois and J.P. Carton, *J. Phys.* **35**, 371 (1973)
- 15) C. Tsallis, "Contribution à l'étude théorique de transitions de phase magnétiques et structurales", Doctoral Thesis, Université Paris Orsay (1974); C. Tsallis and de L. de Sère, *Ferroelectrics* **14**, 661 (1978); C.Tannous and A. Caillé, *Can. J. Phys.* **57**, 508 (1979)
- 16) R.A.T.Lima and C.Tsallis, *Solid State Commun.* **40**, 155(1981)
- 17) C.Tsallis and D.M.E.da Silva, preprint (1981)
- 18) M.C.Leung, *Phys. Rev. B* **11**, 4272 (1975).

BIBLIOGRAFIA

- 1) H.M.MCCONNEL and R.LYNDEN-BELL - "Paramagnetic excitons in solid free radicals", J. Chem. Phys. 36 (1962), 2392.
- 2) D.B.CHESNUT - "Instability of a linear spin array: application to Würster's blue perchlorate", J. Chem. Phys. 45(1966), 4677.
- 3) J.W.BRAY - "Magnetic field dependence of the spin-Peierls transition", Sol. State Commun. 26 (1978), 771.
- 4) M.C.LEUNG - "Peierls instability in pseudo-one-dimensional conductors", Phys. Rev. B11 (1975), 4272.
- 5) PER BAK and V.J.EMERY - "Theory of the structural phase transformation in tetrathiafulvalne-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)", Phys. Rev. Lett. 36 (1976), 978.
- 6) Y.LEPINE and A.CAILLÉ - "The relative importance of the electron and of the spin interaction with the lattice for a Peierls transition", Sol. State Commun. 28 (1978), 655.
- 7) I.S.JACOBS et al - "Spin-Peierls phase diagrams: observation and models", J. Mag. and Mag. Mat. 15-18 (1980), 332.
- 8) A.KOTANI and I.HARADA - "Mean field theory of Peierls and spin-Peierls instabilities-commensurability, harmonics and dimerized-state pinning", J. Phys. Soc. Jap. 49 (1980), 535.
- 9) A.J.EPSTEIN et al - "Metal insulator transition and anti-ferromagnetism in a one-dimensional organic solid", Phys. Rev. B5 (1972), 952.

- 10) C.TSALLIS - "Contribution à l'étude théorique de transitions de phase magnétiques et structurales", Tese de doutorado de estado, Universidade de Paris Orsay (1974); "Structural phase transition of a linear magnetic field and stress", *Ferroelectrics* 14 (1976), 661.
- 11) C.TANNOUS and A.CAILLÉ - "The spin-Peierls transition of the XY model in a magnetic field", *Can. J. Phys.* 57 (1979), 508.
- 12) Y.LÉPINE et al - "Gap equation of Peierls transition", *Phys. Rev. B* 20 (1979), 3753.
- 13) M.C.CROSS - "Effect of magnetic field on spin-Peierls transition", *Phys. Rev. B* 20 (1979), 4606.
- 14) R.A.T.LIMA and C.TSALLIS - "Structural Lifshitz point in the quasi-D=1 magnetostrictive XY model", *Sol. State Commun.* (a ser publicado;(ver apêndice D).
- 15) J.W.BRAY et al - "Magnetic field effects on (TTF)CuS₄C₄(CF₃)₄, a spin-Peierls system", *Phys. Rev. B* 20 (1979), 2067.
- 16) S.AUBRY - "The new concept of transitions by breaking of anisotropy in a crystallographic model", *Solitons and Condensed Matter Physics* - ed. A.R.Bishop and T.Schneider (Berlin-springer) (1978), pag. 264.
- 17) R.A.COWLEY and A.D.BRUCE - "The theory of structurally incommensurate system: I, II and III, *J. Phys.* C11 (1978), 3577, 3591, 3609.
- 18) J.VILLAIN and M.B.GORDON - "The devil's staircase and harmless staircase: I. Oscillating interactions through elastic strain or other harmonic fields", *J. Phys.* C13(1980),

3117.

- 19) L.N.BULAEVSKII et al - "Spin-Peierls transition in magnetic field", Sol. State Commun. 27 (1978), 5; L.N.BULAEVSKII - "Theory of a linear anti-ferromagnetic chain", Sov.Phys.Jetp 16 (1963), 685.
- 20) I.S.JACOBS et al - "Spin-Peierls transition in magnetic donor-acceptor compounds of tetrathiafulvalene (TTF) with bisdithiolene metal complexes", Phys. Rev. B14 (1976), 3036.
- 21) D.E.MONCTON - "X-ray scattering study of spin-lattice dimerization in a quasi-one-dimensional Heisenberg anti-ferromagnet", Phys. Rev. Lett. 39 (1977), 507.
- 22) T.WEI et al - "Specific heat studies of the spin-Peierls transition", Sol. State Commun. 21 (1977), 595.
- 23) E.EHRENFREUD et al - "Nuclear-spin-lattice relaxation process in spin-Peierls systems", Phys. Rev. B16 (1977), 1870.
- 24) D.BLOCH et al - "New high-field phase in the spin-Peierls systems, tetrathiafulvalene - $\text{CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ ", Phys. Rev. Lett. 44 (1980), 294.
- 25) J.W.BRAY et al - "Observation of a spin-Peierls transition in a Heisenberg anti-ferromagnetic linear-chain system", Phys. Rev. Lett. 35 (1975), 744.
- 26) J.S.KASPER and D.E.MONCTON - "Molecular displacements in the spin-dimerized state of (tetrathiafulvalene)- $\text{CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ at $4,2^0\text{K}$ ", Phys. Rev. B20 (1979), 2341.
- 27) J.G.VEGTER et al - "New phase transition in single M-TCNQ salts", Chem. Phys. Lett. 3 (1969), 427.

- 28) N.SAKAI et al - Bull. Chem. Soc. Jap. 45 (1972), 3314.
- 29) S.K.KHANNA et al - "Evidence for strong Coulomb interaction in alkali-TCNQ (tetracyanoquinodimethane) salts", Phys. Rev. B10 (1974), 2139.
- 30) J.G.VEGTER and J.KOMMANDEUR - "Spin susceptibility and phase transition in some simple alkali-TCNQ salts", Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 30 (1975), 11.
- 31) D.B.TANNER et al - "Infrared studies of the energy gap and electron-phonon interaction in potassium-tetracyanoquinodimethane (K-TCNQ)", Phys. Rev. B16 (1977), 3283.
- 32) M.KONNO et al - "The crystal structures of the low-and high-temperature modification of potassium 7,7,8,8 - tetracyanoquinodimethanide", Acta Cryst. B33 (1977), 763.
- 33) H.TERAUCHI - "X-ray study of phase transitions in alkali-tetracyanoquinodimethanides (TCNQ)", Phys. Rev. B17 (1978), 2446.
- 34) P.I.KUINDERSMA et al - "Electron correlation in complex TCNQ salts: I e II", J. Phys. C8 (1975), 3005, 3016.
- 35) A.BOSCH and B.van BODEGOM - "The crystal structure of the 1:2 complex of N-methyl-N-ethylmorpholinium and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, MEM(TCNQ)₂ at -160° C", Acta Cryst. B33 (1977), 3013.
- 36) S.HUISINGA et al - "Spin-Peierls transition in N-methyl-N-ethylmorpholinium ditetracyanoquinodimethanide (MEM(TCNQ)₂)", Phys.Rev. B19 (1979), 4723.
- 37) H.A.MOOK et al - "Neutron and x-ray scattering study of the

- 47) E.PYTTE - "Peierls instability in Heisenberg chains", Phys. Rev. B10 (1974), 4637.
- 48) Y.LÉPINE and A.CAILLÉ - "First order spin-Peierls transition in a quantum antiferromagnetic Heisenberg chain", J. Chem. Phys. 67 (1978), 5598.
- 49) Y.LÉPINE et al - "Potassium-tetracyanoquinodimethane (K-TCNQ): A spin-Peierls system", Phys. Rev. B18 (1978), 3585.
- 50) M.C.CROSS and D.S.FISHER - "A new theory of the spin-Peierls transition with special relevance to the experiments on TTF-CuBDT", Phys. Rev. B19 (1979), 402.
- 51) J.C.BONNER et al - "Susceptibility calculations for alternating antiferromagnetic chains"-J. Appl. Phys. 50 (1979), 1810.
- 52) Y.TAKAOKA and K.MOTZUKI - "Spin-Peierls transition in Alkali-TCNQ salts", J. Phys. Soc. Jap. 47 (1979), 1752.
- 53) J.W.BRAY - "Pressure dependence of the spin-Peierls transition", Sol. State Commun. 35 (1980), 853.
- 54) R.A.T.LIMA and C.TSALLIS - "Thermal behavior of the Debye-Waller factor and the specific heat of anharmonic crystals", Phys. Rev. B21 (1980), 458 (ver apēndice A).
- 55) C.TSALLIS and L.R.da SILVA - "Extended variational method in statistical mechanics", Phys. Rev. A25 (1982); C.TSALLIS and J.W.FURTADO VALLE - "Concerning the use of the variational method in statistical mechanics of anharmonic system", Rev. Bras. Fis. 9 (1979), 3.
- 56) C.M.MCCARTHY et al - "Anharmonicity and the low-temperature phase in lithium metal", Phys. Rev. B22 (1980), 574.
- 57) E.A.OWEN and R.W.WILLIAMS - "The effect of temperature on

- the intensity of X-ray reflexion", Proc. Roy. Soc. A188 (1947), 509.
- 58) M.KUMAR and M.P.HEMKAR - "Temperature variation of Debye-Waller factors of B.C.C. metals", Acta Phys. Pol. A53 (1978), 543.
- 59) P.A.FLINN and G.M.MCMANUS - "Lattice vibration and Debye temperature of aluminium", Phys. Rev. 132 (1963), 2458.
- 60) G.K.HORTON and H.SCHIFF - "On the evaluation of equivalent Debye temperatures and related problems", Proc. Roy. Soc. A250 (1959), 248.
- 61) E.LIEB, T.SCHULTZ and D.MATTIS - "Two soluble models of an antiferromagnetic chain", Ann. Phys. 16 (1961), 407.
- 62) A.A.ABRIKOSOV, L.P.GORKOV and I.E.DZYALOSHINSKI - "Methods of quantum field theory in statistical Physics", Dover Publications, N.Y. (1975), Cap. 3.
- 63) C.DOMB - "Specific heats of compressible lattice and the theory of melting", J. Chem. Phys. 25 (1956), 783; S.R.SALINAS - "Phase diagrams for compressible Ising models", J.Phys. C7 (1974), 241.
- 64) R.A.T.LIMA and R.LOBO - "Effective mass of a polaron in the presence of traps", Phys. Rev. B14 (1976), 844.
- 65) D.BLOCH et al - "High magnetic field behavior of MEM-(TCNQ)₂", Phys. Lett. 82A (1981), 21.
- 66) E.PYTTE - "Lattice distortions in one-dimensional Ising Chains", Phys. Rev. B10 (1974), 2039.
- 67) J.M.LUTTINGER - "An exactly soluble model of a many-fermion system", J. Math. Phys. 4 (1963), 1154.

- 68) J.W.BRAY et al - "The spin-Peierls transition" - Extended Linear Chain Compound" - Vol. III, ed. Miller, Plenum (1982).
- 69) W.SELKE and M.E.FISHER - "Monte Carlos study of the spatially modulated phase in an Ising model", Phys. Rev. B20 (1979), 257.
-
- 70) S.COUTINHO, P.PITANGA and P.LEDERER - "commensurate-incommensurate transitions in coupled chain systems at 0⁰K, Phys. Rev. B23 (1981).
- 71) R.M.HORNREICH et al - "Critical behavior at the onset of \vec{k} -space instability on the λ line", Phys. Rev. Lett.35(1975), 1678.
- 72) S.REDNER and H.E.STANLEY - "Helical order and its onset at the Lifshitz point", Phys. Rev. B16 (1977), 490.
- 73) C.C.BECERRA et al - "Lifshitz point in MnP", Phys. Rev.Lett. 44 (1980), 1692.
- 74) I.S.JACOBS et al - "Physics in one dimension", eds.,Springer, N.Y. (1981) pag. 173.

**“INSTABILIDADE DE SPIN-PEIERLS E INCOMENSURABILIDADE
NO MODELO XY – PROPRIEDADES DINÂMICAS E
TERMODINÂMICAS**

RAIMUNDO ALEXANDRE TAVARES DE LIMA

Tese apresentada no Centro
Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho
Nacional de Desenvolvimento Científico e
Tecnológico, fazendo parte da Banca Exa-
minadora os seguintes Professores:

Constantino Tsallis/CBPF

Silvio Roberto Salinas/USP

CarlosCastilla Becerra/USP

Affonso Augusto Guidão Gomes/CBPF

Roberto Lobo/CBPF

Henrique Anda/CBPF

Rio de Janeiro, 23 de agosto de 1982