

# A aproximação de campo médio de Bethe-Peierls

(*The Bethe-Peierls mean-field approximation*)

Alzira C.M. Stein-Barana<sup>1</sup>, Makoto Yoshida<sup>1</sup> e Valter L. Líbero<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, Rio Claro, SP, Brasil*

<sup>2</sup>*Departamento de Física e Informática, Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brasil*

Recebido em 15/01/2004; Revisado em 27/08/2004; Aceito em 14/09/2004

As aproximações de campo médio de Pierre Weiss e de Bethe-Peierls são implementadas para o modelo de Ising para ferromagnetismo, salientando-se o papel das flutuações espaciais dos momentos magnéticos localizados. Na aproximação de Bethe-Peierls, embora a Hamiltoniana não seja de partículas independentes, nós mostramos uma forma simples de se obter a energia média da rede utilizando a função de correlação spin-spin. Nós também comparamos a correlação de spins primeiros vizinhos calculada em ambas as aproximações com a solução exata para o sistema bidimensional de spins 1/2. Essa comparação deixa clara a supremacia da aproximação Bethe-Peierls sobre a de Pierre Weiss.

**Palavras-chave:** campo médio, Bethe-Peierls, Ising.

The Pierre Weiss and Bethe-Peierls mean-field approximations are implemented for the ferromagnetic Ising model, with emphasis in the spatial fluctuations of the localized magnetic moments. Although in the Bethe-Peierls approximation we do not have a single-particle Hamiltonian, we present a simple way to obtain the mean energy of the lattice using the spin-spin correlation function. We also compare the next-nearest neighbor spin-spin correlation calculated in both mean-field approximations with the exact result for the two-dimensional lattice of 1/2 spin. This comparison shows clearly the supremacy of the Bethe-Peierls method over the Pierre Weiss one.

**Keywords:** mean-field, Bethe-Peierls, Ising.

## 1. Introdução

O começo do século passado marca o início da aplicação da Mecânica Estatística ao estudo dos materiais ferromagnéticos, ou seja, daqueles materiais que abaixo (acima) de determinada temperatura apresentam (não apresentam) magnetização espontânea, isto é, magnetização mesmo na ausência de campo externo. Exemplos eram conhecidos, como Fe, Ni e Co, e ligas contendo esses materiais. O grande nome nesse estudo é o de Pierre Weiss, que introduziu a idéia de que cada domínio magnético num material está sujeito a um campo proporcional à magnetização total da amostra [1]. Esse campo, denominado molecular ou de Weiss, deve-se às interações de troca entre os

momentos magnéticos do material, algo que na época de Weiss era desconhecido e cuja origem foi elucidada somente com a teoria de Heisenberg [2]. A teoria de Weiss é aproximada e constata-se que melhorias são necessárias quando se confronta as suas previsões com os resultados experimentais. Dentre as muitas tentativas para se construir uma teoria melhor está a aplicação feita por P.R. Weiss [3] (que não é o Pierre Weiss) da teoria de Bethe e Peierls [4, 5], cuja idéia para descrever o ferromagnetismo é bem simples: considera-se de forma exata a interação entre um determinado momento magnético e seus primeiros vizinhos, enquanto estes por sua vez são submetidos a um campo molecular análogo aquele proposto por Pierre Weiss.

<sup>1</sup>Enviar correspondência para Valter L. Líbero. E-mail: valter@if.sc.usp.br.

Como veremos, esse procedimento fornece temperaturas críticas mais próximas dos valores exatos e descreve bastante bem as propriedades termodinâmicas longe da criticalidade, onde as flutuações espaciais do parâmetro de ordem são menores. Por exemplo, a teoria de Bethe-Peierls (BP), também as vezes denominada de Bethe-Peierls-Weiss, prevê corretamente que a temperatura crítica do modelo de Ising [6] em uma dimensão seja nula, enquanto a teoria de Pierre Weiss (PW) prevê erroneamente uma temperatura crítica não nula.

Por mais que se melhore uma técnica de campo médio ela nunca competirá com as abordagens exatas. No entanto, ela permite que se faça um estudo preliminar do modelo com um esforço relativamente pequeno, e que pode servir de base para implementações mais sofisticadas. Vamos ver detalhadamente como essas duas teorias de campo médio, a de PW e a de BP, se aplicam no caso de um modelo bem simples mas de grande importância: o modelo de Ising. Os resultados aqui demonstrados podem ser encontrados em diversas referências [7, 8, 9, 10]. No entanto, comumente as teorias de campo médio são apresentadas utilizando-se análise combinatorial (isto é, através de contagens de spins, ou pares de spins, numa determinada rede), nem sempre tão óbvia [7, 8]. Acreditamos que nossa abordagem seja bem mais transparente ao enfatizar o papel das flutuações do parâmetro de ordem. Além disso, apresentamos uma formulação simples para se obter a energia média da rede na aproximação BP, utilizando a função de correlação de pares de spins vizinhos próximos. Por fim, fazemos uma comparação, rara de se encontrar na literatura, entre a função de correlação de primeiros vizinhos exata com as advindas das duas aproximações de campo médio, o que permite dar os devidos créditos à aproximação BP quando comparada com a de PW.

## 2. Modelo de Ising para ferromagnetismo

O modelo de Ising descreve a interação entre  $N$  spins fixos numa rede. As variáveis de spin são clássicas, ao contrário do que ocorre no modelo de Heisenberg [2] que tem o mesmo objetivo mas os spins são quânticos. O modelo é definido pela Hamiltoniana [6]

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j, \quad (1)$$

onde  $S_i$ , chamado spin de Ising, pode ter valores inteiros ou semi-inteiros no intervalo  $-S \leq S_i \leq S$ , com  $S$  também inteiro ou semi-inteiro. Os índices  $i$  ou  $j$  rotulam os  $N$  sítios de uma rede com número de coordenação  $q$  (isto é, cada sítio tem  $q$  vizinhos). A interação entre um par de spins primeiros vizinhos, denotado por  $\langle ij \rangle$ , é dada pela constante  $J$ . Quando  $J$  for positivo (negativo) os spins tendem a se orientar paralelamente (antiparalelamente) uns aos outros e assim formar uma fase ferromagnética (antiferromagnética). Neste artigo vamos trabalhar apenas com  $J > 0$ .

Em 1925 Ernst Ising, então aluno de doutorado de Wilhelm Lenz, resolveu analiticamente o modelo unidimensional descrito pela Hamiltoniana acima, modelo esse que hoje leva o seu nome. Concluiu corretamente que o modelo tinha uma transição ferromagnética à temperatura zero. Conjecturou, erroneamente, que o mesmo aconteceria em duas dimensões. A solução exata em duas dimensões, obtida por Onsager [11] em 1944, mostrou que a temperatura crítica é dada por  $2k_B T_c = J/\ln(\sqrt{2} + 1)$ . Pouco antes, em 1941, utilizando argumentos de dualidade, Kramers e Wannier encontraram esse mesmo valor e em 1936 Peierls já havia conjecturado que, ao contrário da previsão de Ising, essa temperatura crítica seria não nula. A Ref. [12] apresenta uma revisão história sobre o modelo de Ising.

Nas seções seguintes apresentamos duas aproximações ao modelo de Ising, que ao contrário das soluções exatas, podem ser implementadas para qualquer valor de spin, em qualquer dimensão, com ou sem campo externo. Dessa forma constituem abordagens importantes, mesmo sendo aproximações, particularmente quando se estuda modelos mais sofisticados.

## 3. Campo médio de Pierre Weiss

A idéia de Pierre Weiss (PW) é considerar que cada spin da rede esteja submetido a um campo proporcional à magnetização da amostra. Como magnetização é uma média sobre todos os spins, ao se fazer tal hipótese despreza-se flutuações espaciais desse campo. É essa aproximação que torna a teoria de campo médio (TCM) simples e atraente, porém, de aplicabilidade reduzida muito próximo a uma transição de fase já que neste caso as flutuações espaciais dos spins são enormes.

Desviando-nos do procedimento usual de se esconder esse campo médio como sendo proporcional à

magnetização, vamos implementar a TCM de maneira a enfatizar o papel das flutuações espaciais dos spins. Definindo a flutuação do spin do  $i$ -ésimo sítio como sendo

$$\Delta S_i = S_i - \bar{S}_i, \quad (2)$$

onde  $\bar{S}_i$  é o valor médio termodinâmico de  $S_i$  (definido na Eq. (7) abaixo), podemos reescrever a Eq. (1) da seguinte maneira

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} (\bar{S}_i \bar{S}_j + \bar{S}_i \Delta S_j + \Delta S_i \bar{S}_j + \Delta S_i \Delta S_j). \quad (3)$$

Desprezando-se todos os termos envolvendo produtos de flutuações espaciais em sítios distantes, isto é, todos os termos  $\Delta S_i \Delta S_j$ , teremos a Hamiltoniana na aproximação PW:

$$H^{PW} = -J \sum_{\langle ij \rangle} (\bar{S}_i \bar{S}_j + \bar{S}_i \Delta S_j + \bar{S}_j \Delta S_i) = -J \sum_{\langle ij \rangle} (-\bar{S}_i \bar{S}_j + \bar{S}_i S_j + \bar{S}_j S_i), \quad (4)$$

onde já trocamos  $\Delta S_i$  por  $S_i - \bar{S}_i$  na última igualdade. Para o caso ferromagnético, invariância translacional implica que  $\bar{S}_i = \bar{S}_j \equiv \bar{S}$ , sendo  $\bar{S}$  a magnetização do sistema em unidades de  $g\mu_B$  e por spin, e portanto

$$\begin{aligned} H^{PW} &= -\frac{J}{2} \sum_i (-q\bar{S}^2 + 2q\bar{S}S_i) \\ &= -Jq \sum_i (-\bar{S}^2/2 + \bar{S}S_i) \\ &\equiv \sum_i H_i^{PW}, \end{aligned} \quad (5)$$

sendo que a última igualdade define a Hamiltoniana  $H_i^{PW}$ . Observe que nessa Hamiltoniana aproximada cada spin  $S_i$  está submetido a um campo magnético efetivo dado por  $Jq\bar{S}$ , portanto proporcional à magnetização média. Daí o nome de *aproximação de campo médio* para o procedimento. Essa Hamiltoniana é bem mais simples que a inicial, uma vez que não contém termos quadráticos; é uma Hamiltoniana de spins independentes. Seu espectro de energias é dado pela soma dos autovalores das Hamiltonianas  $H_i^{PW}$ . Para uma dada configuração de spins  $\{S\} = \{S_1, S_2, \dots, S_N\}$ , a energia total é  $E\{S\} = \sum_i E_{S_i}$ , sendo  $E_{S_i}$  os autovalores de  $H_i^{PW}$  dados por

$$E_{S_i} = -Jq\bar{S}S_i + Jq\bar{S}^2/2. \quad (6)$$

Portanto, a magnetização em unidades de  $g\mu_B$ , e por spin, é (novamente usando invariância translacional)

$$\bar{S} = \bar{S}_i = \frac{\sum_{\{S_i\}} S_i e^{-\beta E_{S_i}}}{\sum_{\{S_i\}} e^{-\beta E_{S_i}}} \equiv \frac{d}{d\gamma} \ln Z_i, \quad (7)$$

sendo  $\gamma = Jq\beta\bar{S}$  e  $Z_i$  a função de partição do  $i$ -ésimo sítio dada por

$$\begin{aligned} Z_i &= \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta E_{S_i}} = e^{-Jq\beta\bar{S}^2/2} \sum_{S_i=-S}^S e^{-\gamma S_i} \\ &= e^{-Jq\beta\bar{S}^2/2} \frac{\sinh \gamma(S+1/2)}{\sinh(\gamma/2)}. \end{aligned} \quad (8)$$

A última soma acima é simples de ser feita [13]. Levando  $Z_i$  à Eq. (7) obtemos

$$\begin{aligned} \bar{S} &= (S+1/2) \coth \gamma(S+1/2) - \frac{1}{2} \coth \frac{\gamma}{2} \\ &\equiv SB_S(\gamma S), \end{aligned} \quad (9)$$

onde a última igualdade define a função de Brillouin  $B_S(x)$  [13]. Lembrando que  $\gamma = Jq\beta\bar{S}$ , a Eq. (9) implica que a solução  $\bar{S}$  pode ser obtida resolvendo-se a equação  $\bar{S} = SB_S(Jq\beta\bar{S})$ , que tem solução não nula (ou nula) se a inclinação da função  $SB_S(Jq\beta\bar{S})$  em  $\bar{S} = 0$  for maior (ou menor) que a unidade, como ilustra a Fig. 1.

Sendo assim, a temperatura crítica,  $T_c^{PW}$ , é aquela que torna essa inclinação igual à unidade [14]:

$$\begin{aligned} \text{inclinação em } T_c^{PW} &= S \frac{S+1}{3S} Jq\beta_c S = 1 \\ \rightarrow \frac{k_B T_c^{PW}}{J} &= \frac{1}{3} q S(S+1). \end{aligned} \quad (10)$$

Esse resultado foi obtido em 1907 de forma equivalente à apresentada acima [1]. Nossa dedução, no entanto, enfatiza que a aproximação de campo médio de Pierre Weiss despreza as flutuações espaciais dos spins, quando retira de  $H$  termos proporcionais a  $\Delta S_i \Delta S_j$ . Para enfatizar isso, calculemos a correlação  $G_{i,j}$  entre um spin  $S_i$  e outro  $S_j$ , situados em pontos distintos na rede, que é definida por

$$G_{i,j} = \overline{\Delta S_i \Delta S_j} = \frac{1}{Z} \sum_{\{S\}} S_i S_j e^{-\beta H} - \bar{S}_i \bar{S}_j. \quad (11)$$

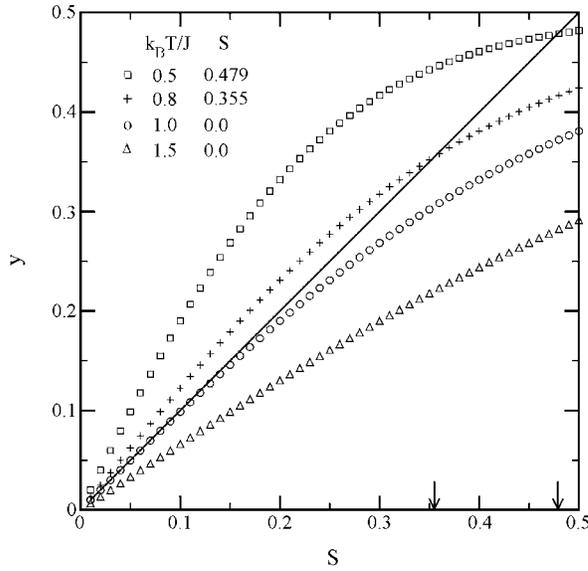


Figura 1 - Método gráfico para solução da equação  $\bar{S} = SB_S(Jq\beta S\bar{S})$ , aqui ilustrado para o caso de  $S = 1/2$  e  $q = 4$ , onde  $B_{1/2}(x) = \tanh(x)$ . A solução  $\bar{S}$ , indicada na legenda, numa dada temperatura  $T$  é encontrada pela interseção da reta  $y = \bar{S}$ , linha cheia, com a função  $y = 0.5B_{1/2}(2J\beta S)$ , representada com símbolos para diversas temperaturas. Para  $k_B T/J \geq 1$  a única interseção ocorre quando  $\bar{S} = 0$ . Para  $k_B T/J \leq 1$  além de  $\bar{S} = 0$  temos uma solução não nula (indicada pelas setas). É fácil ver que se a função de Brillouin  $B_{1/2}(2J\beta S)$  tiver inclinação maior (menor) que a unidade teremos solução não nula (nula). Então, a temperatura crítica  $T_c^{PW}$  é encontrada pela condição de inclinação unitária da função de Brillouin.

Na aproximação PW,  $H \approx \sum_k H_k^{PW}$ , e assim

$$\frac{1}{Z} \sum_{\{S\}} S_i S_j e^{-\beta \sum_k H_k^{PW}} = \frac{1}{\sum_{\{S\}} e^{-\beta \sum_k H_k^{PW}}} \sum_{\{S_i\}} S_i e^{-\beta H_i^{PW}} \sum_{\{S_j\}} S_j e^{-\beta H_j^{PW}} = \sum_{\{S \neq S_i, S_j\}} e^{-\beta \sum_{k \neq i, j} H_k^{PW}} \bar{S}_i \bar{S}_j, \quad (12)$$

e portanto  $G_{i,j} = 0$  qualquer que seja a separação (não nula) entre os spins  $S_i$  e  $S_j$ , ou seja, não há correlação espacial entre os spins nessa aproximação de campo médio, sendo esse o seu maior defeito.

O fato da magnetização  $\bar{S}$  ser não nula para temperaturas abaixo de  $T_c^{PW}$ , e ser nula para temperaturas acima desse valor, confere a ela a denominação *parâmetro de ordem*, pois ela nos indica que acima de  $T_c^{PW}$  os spins estão desordenados, enquanto que abaixo de  $T_c^{PW}$  existe alguma ordem. Um dos aspectos mais fascinantes da teoria das transições de fase está em prever como o parâmetro de ordem (ou mesmo outras funções termodinâmicas) se comporta próximo da

temperatura crítica. No caso da magnetização  $\bar{S}$  obtida pela aproximação de PW é fácil mostrar, utilizando as Eqs. (9) e (10), que para  $T \lesssim T_c^{PW}$  tem-se (usa-se que  $B_S(\gamma S \rightarrow 0) \approx (S+1)\gamma/3 - (2S^3 + 4S^2 + 3S + 1)\gamma^3/90$ ):

$$\bar{S} \propto (T_c^{PW} - T)^{1/2}. \quad (13)$$

O expoente na expressão acima é sempre 1/2, independente do acoplamento  $J$ , da dimensão da rede, ou mesmo do spin; dizemos, então, que ele é universal (o coeficiente, no entanto, é não universal). O valor exato desse expoente depende da dimensão, sendo em duas dimensões 1/8 e em três 0.313 (conforme a dimensão da rede aumenta o expoente se aproxima do valor 1/2 de campo médio). Será que a aproximação de Bethe-Peierls, implementada abaixo, melhora o valor de campo médio desse expoente?

A energia média por sítio da rede é fácil de ser calculada utilizando a Eq. (6):

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \bar{E}_S = \bar{E}_{S_i} = -\frac{Jq}{2} \bar{S}^2, \quad (14)$$

onde usamos que  $\bar{E}_{S_i}$  independe do sítio  $i$  como decorrência de  $\bar{S}_i = \bar{S}$  qualquer que seja  $i$ . É oportuno enfatizar que esse cálculo de  $\bar{E}$  é simples basicamente porque nossa Hamiltoniana de campo médio é de spins independentes, e portanto, a energia de uma configuração da rede pode ser expressa como soma das energias de cada sítio ( $E\{S\} = \sum_i E_{S_i}$ ).

Na seção seguinte vamos mostrar como a aproximação de Bethe-Peierls modifica esses resultados. Veja que para o caso  $S = 1/2$  e unidimensional ( $q = 2$ ) tem-se  $k_B T_c^{PW} = J/2$ , enquanto que o valor exato é zero. A aproximação de Bethe-Peierls prevê corretamente esse resultado exato. O cálculo da energia média da rede exigirá um cuidado especial, visto que a aproximação de Bethe-Peierls introduz parte da correlação entre os spins, ou, em outras palavras, a Hamiltoniana resultante não mais será de spins independentes como anteriormente.

#### 4. Aproximação de Bethe-Peierls

O próximo passo além do campo médio de Pierre Weiss seria considerar uma aproximação para o termo desprezado  $\Delta S_i \Delta S_j$  em  $H^{PW}$ . A maneira mais simples de se fazer isso, que é conhecida como

aproximação de Bethe-Peierls (BP), é eleger um spin da rede como central, digamos o da posição  $i = 0$ , e tratar exatamente a interação entre ele,  $S_0$ , e seus  $q$  vizinhos, formando assim um aglomerado de  $q + 1$  spins. Com isso a Eq. (3), a mesma que deu origem à aproximação PW, torna-se

$$H_a = -J \sum_{j=1}^q (\bar{S}_0 \bar{S}_j + \bar{S}_0 \Delta S_j + \Delta S_0 \bar{S}_j + \Delta S_0 \Delta S_j) = -J \sum_{j=1}^q S_0 S_j . \quad (15)$$

Para levar em conta o restante da rede, os spins do aglomerado, com exceção do central, são submetidos a um campo médio ou molecular,  $\lambda$ , produzido pelo restante da rede. Dessa forma,  $H_a$  passa a ser

$$H_a^{BP} = -J S_0 \sum_{j=1}^q S_j - \lambda \sum_{j=1}^q S_j = -(J S_0 + \lambda) \sum_{j=1}^q S_j . \quad (16)$$

A magnetização  $\bar{S}$  e o campo médio  $\lambda$  são obtidos impondo-se novamente a condição de invariância translacional

$$\bar{S} \equiv \bar{S}_0 = \bar{S}_j . \quad (17)$$

Para uma dada configuração de spins  $\{S\}$  do aglomerado,  $\{S\} = \{S_0, S_1, S_2, \dots, S_q\}$ , a energia é expressa por

$$E\{S\} = -(J S_0 + \lambda)(S_1 + S_2 + \dots + S_q) , \quad (18)$$

e, portanto, a magnetização será

$$\bar{S} \equiv \bar{S}_0 = \frac{1}{Z_a} \sum_{\{S\}} S_0 e^{\beta(J S_0 + \lambda)(S_1 + S_2 + \dots + S_q)} = \frac{1}{Z_a} \sum_{S_0=-S}^S S_0 F^q(S_0) , \quad (19)$$

com

$$F(S_0) \equiv \sum_{S_1=-S}^S e^{\beta(J S_0 + \lambda) S_1} \quad (20)$$

e

$$Z_a = \sum_{\{S\}} e^{\beta(J S_0 + \lambda)(S_1 + S_2 + \dots + S_q)} = \sum_{S_0=-S}^S F^q(S_0) . \quad (21)$$

Aqui usamos que as somas em  $S_i$ ,  $i = 1, \dots, q$ , são independentes e todas iguais a  $F(S_0)$ .

Por outro lado, para  $j \neq 0$ ,

$$\bar{S}_j = \frac{1}{Z_a} \sum_{\{S\}} S_j e^{\beta(J S_0 + \lambda)(S_1 + S_2 + \dots + S_q)} = \frac{1}{Z_a} \sum_{S_0} \sum_{S_1} S_1 e^{\beta(J S_0 + \lambda) S_1} \left( \sum e^{\beta(J S_0 + \lambda) S} \right)^{q-1} = \frac{1}{Z_a} \sum_{S_0} \frac{dF(S_0)}{d\gamma} F^{q-1}(S_0) , \quad (22)$$

sendo aqui  $\gamma = \beta(J S_0 + \lambda)$ . Agora usamos que exceto as somas em  $S_0$  e  $S_j$  as demais  $q - 1$  são independentes e iguais a  $F(S_0)$ . Substituindo as Eqs. (22) e (19) na Eq. (17) obtemos

$$\sum_{S_0=-S}^S [S_0 F(S_0) - \frac{dF(S_0)}{d\gamma}] F^{q-1}(S_0) = 0 , \quad (23)$$

que deve ser resolvida (numericamente) para o campo médio  $\lambda$ .

A equação acima vale para qualquer spin  $S$  com qualquer número de coordenação  $q$  da rede. Vamos, no entanto, por praticidade, resolvê-la para o modelo de Ising com  $S = 1/2$ , ou seja,  $S_i = \pm 1/2$ . A função  $F(S_0)$ , Eq. (20), torna-se então

$$F(S_0) = 2 \cosh \beta(J S_0 + \lambda) / 2 , \quad (24)$$

que levada à Eq. (23) fornece a seguinte equação para o campo molecular  $\lambda$  [7, 15]:

$$\beta \lambda = (q - 1) \ln \frac{\cosh \beta(J/2 + \lambda)/2}{\cosh \beta(J/2 - \lambda)/2} . \quad (25)$$

Solução não-trivial,  $\lambda \neq 0$ , é possível apenas se a inclinação da função (de  $\lambda$ ) do lado direito for maior que a unidade (raciocínio análogo aquele feito na Fig. 1). A temperatura crítica,  $T_c^{BP}$ , é obtida igualando-se essa inclinação à unidade:

$$\begin{aligned} \text{inclinação em } T_c^{BP} &= (q - 1) \tanh\left(\frac{\beta_c J}{4}\right) = 1 \\ \rightarrow \frac{k_B T_c^{BP}}{J} &= \frac{1}{2 \ln \frac{q}{q-2}} . \end{aligned} \quad (26)$$

Na Tabela 1 podemos comparar as temperaturas críticas obtidas nas duas aproximações de campo médio com os respectivos valores exatos [16] para diversas redes (para as redes tridimensionais os valores exatos se referem aos obtidos por métodos de expansões em série). Em particular, para redes quadradas,  $q = 4$ ,  $k_B T_c^{BP} / J = 0.7213$ , a ser comparado com o valor exato 0.5673. Um erro de 27%, bem menor que o erro de 76% da aproximação de PW.

Em uma dimensão, ou seja,  $q = 2$ , a aproximação de BP prevê corretamente  $T_c^{BP} = 0$ , enquanto a aproximação de PW prevê erroneamente  $T_c^{PW} \neq 0$ . Ambas as aproximações não distinguem redes diferentes mas com o mesmo número de coordenação  $q$ , como as redes triangular e cúbica simples. A medida que a coordenação da rede aumenta, as temperaturas críticas de campo médio tendem ao valor exato. Para as redes triangular e fcc a aproximação BP na verdade não pode ser implementada como fizemos acima, já que a interação entre dois vizinhos, de um certo sítio central, não pode ser desprezada; nessas redes ela é de mesma intensidade que a interação entre o sítio central e qualquer um de seus vizinhos. Veja, pela Tabela 1, que mesmo *fechando os olhos* a isso o erro é bem menor que aquele correspondente à aproximação PW.

Tabela 1 - Temperaturas críticas, em unidades de  $J/k_B$ , para diversas redes obtidas das aproximações de campo médio de Pierre Weiss,  $T_c^{PW}$ , e de Bethe-Peierls,  $T_c^{BP}$ . Esses valores se aproximam do exato [16],  $T_c^{exato}$ , quando o número de coordenação  $q$  da rede cresce. Ao lado de cada temperatura crítica e entre parênteses está o respectivo erro percentual em relação ao valor exato. Todos os resultados se referem à redes de spins  $S = 1/2$ .

rede	$q$	$T_c^{PW}$	$T_c^{BP}$	$T_c^{exato}$
linear	2	0.5000 ( $\infty$ )	0 (0)	0
favo de mel*	3	0.7500 (97)	0.4551 (20)	0.3797
quadrada	4	1.0000 (76)	0.7213 (27)	0.5673
triangular <sup>+</sup>	6	1.5000 (65)	1.2331 (35)	0.9102
cub. simples	6	1.5000 (33)	1.2331 (10)	1.1278
bcc	8	2.0000 (26)	1.7380 (10)	1.5877
fcc <sup>+</sup>	12	3.0000 (23)	2.7424 (12)	2.4486

\* Favo de mel aqui se refere a rede *honeycomb*.

<sup>+</sup> Para estas redes a interação entre primeiros vizinhos do sítio central foi desprezada na aproximação BP; na verdade ela é igual à interação entre o spin central e um de seus vizinhos. Mesmo assim, a aproximação BP é significativamente melhor que a de PW.

A magnetização é obtida das Eqs. (19) e (21):

$$\bar{S} = \frac{1}{2} \frac{F^q(1/2) - F^q(-1/2)}{F^q(1/2) + F^q(-1/2)}. \quad (27)$$

Utilizando a Eq. (24) para  $F(\pm 1/2)$  e escrevendo a Eq. (25) na forma

$$e^{\beta\lambda} = \frac{\cosh^q \beta(J/2 + \lambda)/2}{\cosh^q \beta(J/2 - \lambda)/2} \times \frac{\cosh \beta(J/2 - \lambda)/2}{\cosh \beta(J/2 + \lambda)/2}, \quad (28)$$

tem-se que [15]

$$\bar{S} = \frac{1}{2} \frac{\sinh \beta\lambda}{e^{-\beta J/2} + \cosh \beta\lambda}. \quad (29)$$

Para cada temperatura  $T$  resolvemos numericamente a Eq. (25) para  $\lambda$ , que substituído na equação acima fornece  $\bar{S}(T)$ . A Fig. 2 mostra que a aproximação BP ( $\bullet$ ) para  $\bar{S}$  se aproxima mais do resultado exato (linha cheia) do que a aproximação PW ( $\circ$ ). Por conveniência, listamos no Apêndice algumas relações exatas para o modelo Ising em duas dimensões.

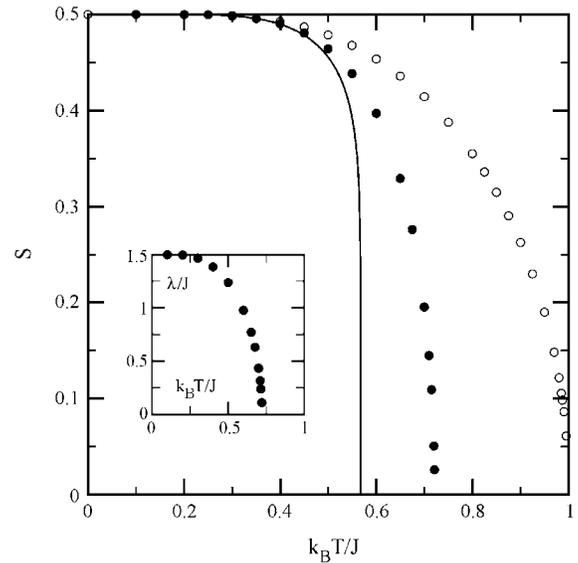


Figura 2 - Dependência com a temperatura da magnetização  $\bar{S}$ , para rede quadrada de spins  $1/2$ , obtida da aproximação de PW ( $\circ$ ) ou BP ( $\bullet$ ). Esta última se aproxima mais do resultado exato (linha cheia) obtida da solução de Onsager. O detalhe mostra que o campo molecular  $\lambda$  da aproximação de BP se comporta de forma análoga à magnetização; ambos se anulam na mesma temperatura  $T_c^{BP}$ .

O detalhe da Fig. 2 mostra que o campo molecular  $\lambda$  vai a zero em  $T_c^{BP}$  junto com  $\bar{S}$ . Sendo assim, para  $T \rightarrow T_c^{BP}$ , a Eq. (25) se torna

$$\beta\lambda = A\lambda + B\lambda^3 + \dots, \quad (30)$$

com os coeficientes  $A$  e  $B$  independentes de  $\lambda$ . Só temos potências ímpares de  $\lambda$  pois o lado direito da Eq. (25) é ímpar em  $\lambda$ . Cancelando  $\lambda$  de ambos os lados teremos que  $\beta = A + B\lambda^2$ , ou seja, o coeficiente  $A$  é igual a  $\beta_c^{BP} = 1/k_B T_c^{BP}$  (pois quando  $\beta \rightarrow \beta_c^{BP}$  temos  $\lambda \rightarrow 0$ ). Dessa forma,

$$\beta = \beta_c^{BP} + B\lambda^2 \rightarrow \lambda \propto (T_c^{BP} - T)^{1/2}. \quad (31)$$

Levando esse  $\lambda$  à Eq. (29) teremos que  $\bar{S} \propto (T_c^{BP} - T)^{1/2}$ . Então, embora o valor da temperatura crítica seja melhor na aproximação BP, ela não melhora o valor do expoente da magnetização, que continua valendo 1/2, enquanto por exemplo em duas dimensões vale 1/8.

O cálculo da energia média por sítio requer algum cuidado, uma vez que a Hamiltoniana  $H_a^{BP}$  não é mais de spins independentes, já que ela contém o termo  $S_0 S_j$  e nem é a Hamiltoniana da rede e sim de um aglomerado. No entanto, o que queremos calcular é a quantidade

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \bar{H} = -\frac{J}{N} \sum_{\langle ij \rangle} \overline{S_i S_j}, \quad (32)$$

onde  $H$  é dado pela Eq. (1). Esses valores médios são calculados com base nas configurações de toda a rede, mas como  $\overline{S_i S_j}$  mede a correlação de *curto alcance* entre os spins  $S_i$  e  $S_j$  (os sítios  $i$  e  $j$  são vizinhos próximos), é bastante plausível, e é uma premissa da aproximação de BP, que essa correlação calculada na rede seja igual àquela calculada no aglomerado entre o sítio central,  $S_0$ , e qualquer um dos seus  $q$  primeiros vizinhos (por exemplo,  $S_1$ ). Desse modo, a equação anterior pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{J}{N} \frac{N}{2} \sum_{j=1}^q \overline{S_0 S_j} \\ &= -\frac{J}{N} \frac{N}{2} q \overline{S_0 S_1}. \end{aligned} \quad (33)$$

Utilizando  $H_a^{BP}$  e  $Z_a$  para o cálculo dessa média temos

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{Jq}{2} \frac{1}{Z_a} \sum_{S_0} S_0 \sum_{S_1} S_1 e^{\beta(JS_0 + \lambda)S_1} * \\ &\quad \left( \sum_{S_2} e^{\beta(JS_0 + \lambda)S_2} \right)^{q-1} = \\ &= \frac{-Jq}{2Z_a} \sum_{S_0=-S}^S S_0 \frac{\partial F(S_0)}{\partial \gamma} F(S_0)^{q-1}, \end{aligned} \quad (34)$$

sendo aqui  $\gamma = \beta(JS_0 + \lambda)$  e  $F(S_0)$  dada pela Eq. (20). Exceto as somas em  $S_0$  e  $S_1$ , todas as demais  $q - 1$  são idênticas a  $F(S_0)$ . A soma em  $S_1$  foi expressa como  $\partial F(S_0)/\partial \gamma$ .

No caso de spins  $S_i = \pm 1/2$ , podemos usar a Eq. (24) e obter que [7, 15]

$$\bar{E} = -\frac{qJ}{8} \frac{\cosh \beta \lambda - e^{-\beta J/2}}{\cosh \beta \lambda + e^{-\beta J/2}}. \quad (35)$$

A Fig. 3 compara a energia média  $\bar{E}$  obtida das aproximações de PW (o) ou BP (●) com o resultado

exato (linha contínua). Para  $k_B T < J/2$  ou  $k_B T > 3J/2$  a aproximação BP praticamente coincide com a solução exata. A aproximação de PW, no entanto, fornece bons resultados somente para  $k_B T < J/3$ .

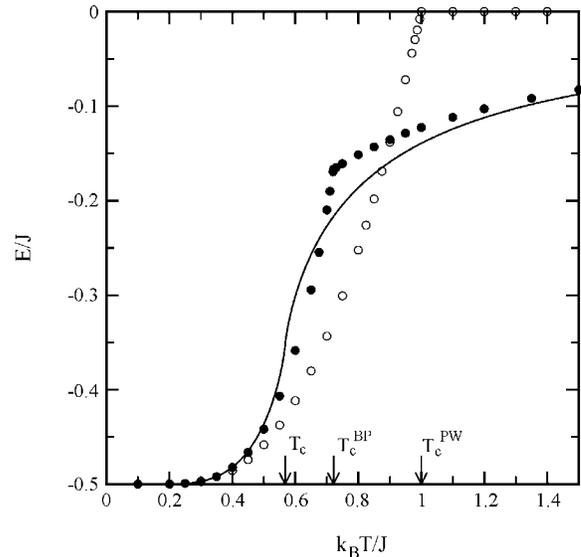


Figura 3 - Energia média em função da temperatura, para rede quadrada de spins 1/2, na aproximação de PW (o) e de BP (●). Na região de baixa temperatura, como a flutuação espacial dos spins é pequena, ambas as aproximações de campo médio fornecem bons resultados quando se compara com a curva exata (linha cheia). Para  $T > T_c^{BP}$ ,  $\lambda = 0$  e a Eq. (35) fornece  $\bar{E} = qJ/8 \coth(\beta J/4)$ , que assintoticamente coincide com o resultado exato.

Próximo da temperatura crítica exata  $T_c$  ambas as aproximações erram o valor de  $\bar{E}$ , sendo a de BP bem melhor. Isso era de se esperar uma vez que é na temperatura crítica que os spins estão mais correlacionados espacialmente e portanto o produto  $\Delta S_i \Delta S_j$ , desprezado em PW e parcialmente levado em conta em BP, é mais importante. Isso pode ser melhor apreciado calculando-se a correlação de primeiros vizinhos na aproximação BP (para spin 1/2 na rede quadrada):

$$\begin{aligned} G_{01} &= \overline{S_0 S_1} - \bar{S}_0 \bar{S}_1 = -\frac{2}{Jq} \bar{E} - \bar{S}^2 \\ &= \frac{1}{4} \frac{1 - e^{-\beta J}}{(\cosh \beta \lambda + e^{-\beta J/2})^2}, \end{aligned} \quad (36)$$

onde usamos as Eqs. (29), (33) e (35). A Fig. 4 compara essa correlação com a exata [17]. Lembrando que na aproximação PW obtivemos  $G_{01} = 0$ , vemos que a aproximação BP apresenta uma significativa melhora na descrição do sistema, com indicação clara de transição de fase. Novamente, as discrepâncias aparecem próximo da temperatura crítica, onde os spins estão pelo menos duas vezes mais correlacionados do que a aproximação BP prescreve. Ambas as

correlações, exata ou BP, são funções contínuas, com derivadas descontínuas em suas respectivas temperaturas críticas.

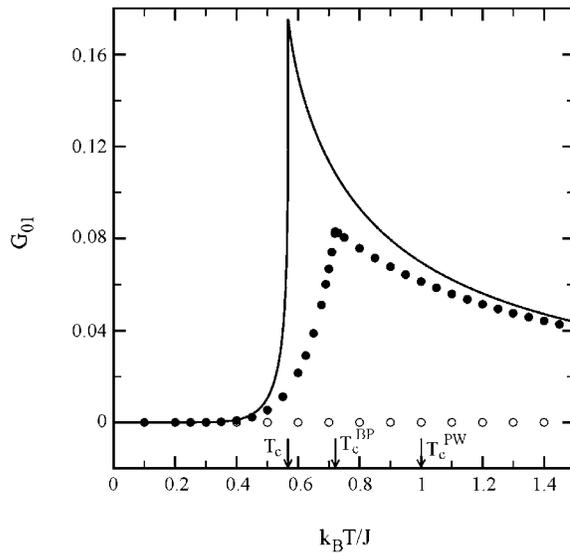


Figura 4 - Correlação entre dois spins vizinhos próximos na rede quadrada de spins  $1/2$ . A aproximação BP ( $\bullet$ ) é consideravelmente melhor que a aproximação PW ( $\circ$ ), quando comparada à solução exata (linha cheia). A aproximação BP reduz a correlação entre os spins, particularmente próximo da temperatura crítica, mas para  $k_B T < J/2$  ou  $k_B T > 3J/2$  a solução exata praticamente coincide com BP.

A solução exata do modelo de Ising mostra que a correlação  $G(r)$  entre dois spins separados pela distância  $r$  numa rede é proporcional a  $e^{-r/\xi}$ , onde  $\xi$  é denominado comprimento de correlação[10]. Dois spins separados por  $r < \xi$  estão fortemente correlacionados. Próximo de uma transição de fase (de segunda ordem)  $\xi$  é muito grande e exatamente em  $T_c$  ele diverge. Sendo assim, próximo ou em  $T_c$  nunca poderemos desprezar as flutuações espaciais dos spins, e portanto, qualquer procedimento que o faça levará à imprecisões. Uma evidência disso é o expoente de campo médio da magnetização, que mesmo na aproximação BP continuou sendo  $1/2$ , enquanto o exato em duas dimensões vale  $1/8$ .

Deixamos para o leitor mais interessado obter, diretamente das equações acima, as curvas de calor específico e suscetibilidade magnética em função da temperatura. A extensão dos nossos resultados para spins outros que  $S = 1/2$  exigirá esforço adicional, visto que a solução numérica das equações acima é mais elaborada. É um bom projeto para estudantes com afinidade para trabalhar com softwares de manipulação simbólica. Uma tarefa simples é aplicar o formalismo acima no caso unidimensional ( $q = 2$ ), onde

a aproximação BP produz soluções exatas para as funções termodinâmicas estudadas. Para aqueles interessados em estudar a aproximação BP num contexto mais elaborado que o apresentado acima sugerimos a Ref. [18].

## 5. Conclusão

Calculamos os valores de temperatura crítica e energia média em função da temperatura para uma rede de spins localizados, utilizando duas aproximações de campo médio para o modelo de Ising. Na aproximação de Pierre Weiss as flutuações espaciais dos spin são totalmente desconsideradas, enquanto que na aproximação de Bethe-Peierls trata-se exatamente a interação de um spin central com seus primeiros vizinhos e portanto está resguardada a correlação entre esses spins. A energia média da rede na aproximação BP foi calculada de forma simples via função de correlação de primeiros vizinhos. Naturalmente que tratar exatamente um conjunto maior de spins, por exemplo incluindo na aproximação BP a interação dos  $q - 1$  vizinhos de cada um dos  $q$  vizinhos do sítio central, melhoraria a determinação das propriedades termodinâmicas. No entanto, as dificuldades algébricas crescem enormemente e via de regra paramos na aproximação de BP.

A importância da TCM não se restringi ao seu passado. Modelos sofisticados, como o de Heisenberg quântico, podem partir da aproximação de campo médio na implementação de novas técnicas [19]. A dependência com a dimensionalidade da rede, ausente nas aproximações de PW e BP, foi recentemente introduzida numa versão estendida da aproximação de Bethe-Peierls [20]. Sendo assim, exemplos não faltam onde a TCM nos ajuda a explorar modelos mais realistas [21].

## Agradecimentos

A.C.M. Stein-Barana e M. Yoshida agradecem o apoio da Fundação para o Desenvolvimento da Unesp (Fundunesp). V.L. Líbero agradece o incentivo do CNPq.

## Referências

- [1] P. Weiss, J. Phys. **6**, 667 (1907).
- [2] W. Heisenberg, Z. Physik **49**, 619 (1928).
- [3] P.R. Weiss, Phys. Rev. **74**, 1493 (1948).

- [4] H.A. Bethe, Proc. Roy. Soc. London A **150**, 552 (1935).
- [5] R.E. Peierls, Proc. Roy. Soc. (London) **A-154**, 207 (1936).
- [6] E. Ising, Z. Physik **31**, 253 (1925).
- [7] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics, International Series in Natural Philosophy* (Pergamon Press 1988), v. 45.
- [8] Kerson Huang, *Statistical Mechanics* (Wiley International Edition, 1963).
- [9] Sílvio R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística* (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997).
- [10] J.M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions* (Oxford University Press, 1991).
- [11] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944). Veja também B. Kaufmann, Phys. Rev. **76**, 1232 (1949).
- [12] S.G. Brush, Rev. Mod. Phys. **39**, 883 (1967).
- [13] H. Eugene Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press, 1971).
- [14] Essa equação aparece na Ref. [13], tópico 6.4, ao fazermos lá  $J \rightarrow J/2$ , uma vez que lá não foi compensada a dupla contagem na rede.
- [15] Essa equação aparece na Ref. [7], tópico 12.8, após fazermos lá  $J \rightarrow J/4$  e  $\lambda \rightarrow \lambda/2$ , uma vez que lá os spins de Ising são  $\pm 1$  em vez dos nossos  $\pm 1/2$ .
- [16] M.E. Fisher, Rep. Prog. Phys. **30**, 615 (1967).
- [17] Barry M. McCoy e Tai Tsun Wu, *The Two-Dimensional Ising Model* (Harvard University Press, 1973), p. 200.
- [18] G.G. Cabrera, Am. J. Phys. **46**, 1062 (1978).
- [19] Valter L. Líbero e K. Capelle, Phys. Rev. **B68**, 024423 (2003).
- [20] A. Du, Y. Q. Yü e H.J. Liu, Physica **A320**, 387 (2003).
- [21] Neemias A. de Lima e Valter L. Líbero, Phys. Rev. **B61**, 3425 (2000).

## Apêndice

Para completeza, damos aqui algumas fórmulas exatas para o modelo Ising,  $S = \pm 1/2$ , na rede quadrada [7]. Para  $T < T_c$ , onde

$$\frac{k_B T_c}{J} = \frac{0.5}{\ln(\sqrt{2} + 1)} = 0.567296, \quad (37)$$

a magnetização, por sítio e em unidades de  $g\mu_B$ , é dada por

$$\bar{S} = \frac{1}{2} \left[ \frac{(1 + \eta^2)(1 - 6\eta^2 + \eta^4)^{1/2}}{(1 - \eta^2)^2} \right]^{1/4}, \quad (38)$$

sendo  $\eta = \exp(-\beta/2)$ . Para  $T > T_c$  temos  $\bar{S} = 0$ . Em qualquer temperatura, a energia média, por sítio, é dada por

$$\bar{E} = -\frac{J}{4} \coth(\beta/2) \left[ 1 + 2\frac{y}{\pi} K(x) \right], \quad (39)$$

sendo

$$\begin{aligned} x &= 4\eta(1 - \eta^2)/(1 + \eta^2)^2, \\ y &= 2 \tanh^2(\beta/2) - 1, \end{aligned} \quad (40)$$

com  $K(x)$  a integral elíptica completa de primeira espécie. Para  $T < T_c$ , [17] a correlação entre primeiros vizinhos vale

$$G_{01} = \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} K(1/z) (2 - \coth^2(\beta J/2)) \right] \times \coth(\beta J/2) - \bar{S}^2, \quad (41)$$

com  $z = \sinh^2(\beta J/2)$ . Para  $T > T_c$ ,

$$G_{01} = \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} K(z) (2 \tanh^2(\beta J/2) - 1) \right] \times \cosh^2(\beta J/2) \coth(\beta J/2). \quad (42)$$