



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Cícero Thiago Gomes dos Santos

# **Estudo do modelo de Maier-Saupe-Zwanzig em redes com invariância de escala**

Salvador

2023



Cícero Thiago Gomes dos Santos

# **Estudo do modelo de Maier-Saupe-Zwanzig em redes com invariância de escala**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Universidade Federal da Bahia – UFBA

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação

Orientador: Dr. Roberto Fernandes Silva Andrade

Coorientador: Dr. André de Pinho Vieira

Salvador

2023

Cícero Thiago Gomes dos Santos

## **Estudo do modelo de Maier-Saupe-Zwanzig em redes com invariância de escala**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Trabalho aprovado. Salvador, 18 de Julho de 2023:

---

**Dr. Roberto Fernandes Silva Andrade**  
Orientador

---

**Dra. Suani Tavares Rubim de Pinho**  
(UFBA)  
Convidado 1

---

**Dr. Ernesto Pinheiro Borges (UFBA)**  
Convidado 2

---

**Dr. Evaldo Mendonça Fleury Curado**  
(CBPF)  
Convidado 3

---

**Dr. Marcelo Leite Lyra (UFAL)**  
Convidado 4

Salvador  
2023

*Este trabalho é dedicado ao meu pai, Valmir Luiz dos Santos (in memoriam), e à minha mãe, Maria Gomes da Silva Santos.*



# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus Eterno e Todo-Poderoso: Primeiro Motor, Causa Eficiente, Ser Necessário, Ser Perfeito e Inteligência Ordenadora, O Princípio e Fim de tudo e para Quem todas as coisas devem estar ordenadas.

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Dr. Roberto F. S. Andrade pela dedicação científica e paciência. Ele foi fundamental neste trabalho, e me ensinou muito mais do que eu posso agradecer.

Ao Instituto de Física - UFBA e a todos os docentes da pós-graduação em Física, pelas excelentes aulas, seminários etc que ministraram e que pude participar. Sem dúvida alguma, vocês foram fundamentais para meu crescimento científico e profissional.

Aos colegas da pós-graduação, em especial, Rodrigo Neves, Laura Portugal, Rubicely Nascimento, Geziane Pereira, Elifá Mascarenhas pelos momentos que compartilhamos dentro e fora da UFBA.

Ao IFSertãoPE - Campus Petrolina por ter me concedido afastamento para a pós-graduação, e aos meus colegas de coordenação pelo apoio.

Por último mas não menos importante, à minha família: minha mãe, irmãos, minha esposa e filhos, sogro e sogra, cunhados etc por todo o carinho, amor, apoio e auxílio prestados durante esses anos. Dou graças a Deus por tê-los em minha vida.





*“non nobis Domine non nobis sed nomini tuo da gloriam”.*

*Salmo 113, 9*

*(Vulgata Latina)*



# Resumo

Cristais líquidos, substâncias que possuem tanto propriedades de sólidos quanto de líquidos, do tipo nemático são razoavelmente bem descritos pelo modelo estatístico de campo médio de Maier e Saupe. Restringindo as orientações dos nematógenos, inspirado em uma proposta de Zwanzig, obtém-se o modelo de Maier-Saupe-Zwanzig para cristais líquidos nemáticos uniaxiais e que pode ser ampliada para também descrever nemáticos biaxiais, por meio de um parâmetro de biaxialidade. Esta tese apresenta o estudo desse modelo em redes com invariância de escala, especificamente, redes hierárquicas do diamante e rede apoloniana. Essas redes, de geometria fractal, são construídas ou por substituição das ligações da rede por uma subestrutura padrão (redes hierárquicas) ou por inserção de um sítio no interior de uma subestrutura da rede (rede apoloniana). O método de matriz de transferência foi utilizado para se obter os mapas das funções termodinâmicas de interesse: entropia por sítio, calor específico por sítio, comprimento de correlação, parâmetros de ordem e susceptibilidade a campo nulo. Para cada rede, a partir da hamiltoniana de Maier-Saupe e adicionando-se um termo de campo externo, foi obtida a matriz de transferência para uma dada geração da rede, cujos elementos podem ser escritos como uma relação de recorrência para sucessivas gerações. Daí os autovalores dessa matriz foram calculados e obteve-se o mapa para a energia livre. Por derivação direta, os mapas para as demais funções termodinâmicas foram obtidas e calculadas numericamente para a geração de interesse. Na rede hierárquica do diamante com dimensão fractal  $d_f = 2$ , o modelo de Maier-Saupe-Zwanzig apresenta um diagrama de fase semelhante ao encontrado na literatura em cálculos de campo médio. Foram obtidas duas transições de fase contínuas, correspondentes à transição isotrópica-uniaxial e, a temperaturas mais baixas, à transição uniaxial-biaxial. Através dos cálculos dos expoentes críticos, constatou-se que essas transições estavam na mesma classe de universalidade dos modelos de Potts de três estados e Ising, respectivamente, na rede hierárquica do diamante. Um comportamento semelhante, em termos do diagrama de fase, das transições de fase e das classes de universalidade, foram obtidas para a rede hierárquica com  $d_f = 3$ . Na rede apoloniana, à semelhança com o que acontece com outros modelos de spin, não foram observadas quaisquer indicações de uma transição de fase, i.e., uma singularidade em uma dada temperatura crítica no limite termodinâmico. Apesar disso, uma quantidade definida à semelhança de um comprimento de correlação apresenta uma divergência numérica a uma dada temperatura no limite termodinâmico, um comportamento ainda não observado em outros modelos.

**Palavras-chave:** modelo de Maier-Saupe-Zwanzig. redes hierárquicas e apolonianas. método de matrix de transferência.



# Abstract

Liquid crystals, substances that possess both properties of solids and liquids, of the nematic type are reasonably well described by the mean-field statistical model of Maier and Saupe. Restricting the orientations of the nematogens, inspired by a proposal by Zwanzig, one obtains the Maier-Saupe-Zwanzig model for uniaxial nematic liquid crystals and which can be extended to also describe biaxial nematics by means of a biaxiality parameter. In this thesis we study this model on networks with scale invariance, specifically, hierarchical diamond networks and Apollonian networks. These networks, with fractal geometry, are constructed either by replacing the network links with a standard substructure (hierarchical networks) or by inserting a site inside a substructure of the network (Apollonian network). The transfer matrix method was used to obtain the maps of the thermodynamic functions of interest: entropy per site, specific heat per site, correlation length, order parameters, and null-field susceptibility. For each network, from the Maier-Saupe Hamiltonian and adding an external field term, the transfer matrix for a given generation of the network was obtained, whose elements can be written as a recurrence relation for successive generations. Then the eigenvalues of this matrix were calculated and the map for the free energy was obtained. By direct derivation, the maps for the other thermodynamic functions were obtained and calculated numerically for the generation of interest. In the hierarchical diamond network with fractal dimension  $d_f = 2$ , the Maier-Saupe-Zwanzig model shows a phase diagram similar to that found in the literature using mean-field calculations. Two continuous phase transitions were obtained, corresponding to the isotropic-uniaxial transition and, at lower temperatures, the uniaxial-biaxial transition. By calculating the critical exponents, it was found that these transitions were in the same universality class as the three-state Potts and Ising models, respectively, on the hierarchical diamond network. A similar behavior, in terms of the phase diagram, the phase transitions and the universality classes, were obtained for the hierarchical network with  $d_f = 3$ . In the Apollonian network, similarly to what happens with other spin models, no indications of a phase transition, i.e., a singularity at a given critical temperature in the thermodynamic limit, were observed. Despite this, a quantity defined similarly to a correlation length shows a numerical divergence at a given temperature in the thermodynamic limit, a behavior not yet observed in other models.

**Keywords:** Maier-Saupe-Zwanzig model. hierarchical and apollonian networks. transfer matrix method.



# Lista de ilustrações

Figura 1 – Transição entre a fase sólida, a fase nemática e a fase líquida. Uma representação esquemática do ordenamento das moléculas em cada fase é mostrado. Na fase sólida, as moléculas possuem ordem posicional e orientacional; na mesofase nemática a ordem posicional é quebrada, mantendo-se a ordem orientacional; finalmente, na fase isotrópica, a ordem orientacional é perdida. Imagem reproduzida com permissão [1].	23
Figura 2 – Fórmula molecular do PAA (a) e MBBA (b), duas substâncias que apresentam a fase cristal líquido. Ambos são <i>nematógenos</i> , i.e., dão origem à mesofase nemática, encontrada entre 116 °C e 135 °C para o PAA e entre 20 °C e 47 °C para o MBBA. Imagem reproduzida com permissão [2].	24
Figura 3 – Esboço de micelas em uma mistura liotrópica com apenas uma substância anfifílica. As esferas representam a “cabeça” hidrofílica e as linhas representam a cadeia hidrofóbica das moléculas anfifílicas. (a) Elipsóides oblatos ou com formato de disco, (b) elipsóides prolatos ou com formato de cilindros. Imagem reproduzida com permissão [3].	25
Figura 4 – Esquema das fases nemáticas. A fase nemática uniaxial possui simetria de rotação irrestrita em torno do diretor $\mathbf{n}$ . A fase nemática biaxial possui uma restrita simetria de rotação em torno do diretor [4].	26
Figura 5 – Diagrama de fase similar ao obtido na abordagem de Boccara <i>et al.</i> [5]. Linhas contínuas são transições de primeira ordem, e linhas hachuradas, transições contínuas. $\lambda$ é o parâmetro de biaxialidade e $T^*$ a temperatura absoluta. $I$ é a fase líquida isotrópica, $N_U^+$ é fase nemática uniaxial formada por moléculas prolatas, e $N_U^-$ é a fase nemática uniaxial formada por moléculas oblatas [6].	32
Figura 6 – Diagrama de fases da mistura Laureato de Potássio (KL)/Decanol/água que foi obtida pela primeira vez em [7]. $N_D$ e $N_C$ representam as fases nemáticas uniaxiais formadas por micelas discóticas e cilíndricas, respectivamente.	33
Figura 7 – Unidade básica ou gerador da rede hierárquica do diamante com $p$ ramos paralelos e $b - 1$ sítios internos conectando os sítios-raiz $\mu$ e $\mu'$ [8].	35
Figura 8 – Primeiros estágios do processo de empacotamento apoloniano clássico e rede apoloniana gerada a partir deste [9].	35

Figura 9 – Três primeiros estágios de construção de uma rede apoloniana. Na geração 0, tem-se três sítios colocados nos vértices de um triângulo. Na geração 1, um novo sítio é colocado no interior do triângulo e conectado aos três sítios dos vértices. Na geração 2, um novo sítio é incluído no interior de cada sub-triângulo e conectado os respectivos vértices. . . . .	36
Figura 10 – Geração 0 da rede hierárquica do diamante, composta por dois sítios-raiz $A$ e $B$ e uma ligação. . . . .	39
Figura 11 – Geração 1 da RHD com dimensão $d_f = 2$ , composta por $b = 2$ conexões internas e $p = 2$ ramos partindo dos sítios-raiz $A$ e $B$ . Este é também o padrão gerador da rede. . . . .	40
Figura 12 – Geração 3 da RHD. Cada ligação da geração anterior é substituída pelo padrão gerador. . . . .	43
Figura 13 – Primeira geração da RHD com dimensão três. São quatro sítios internos conectando-se, cada um, aos sítios-raiz. . . . .	45
Figura 14 – (a) Entropia, (b) calor específico e (c) comprimento de correlação do modelo de Ising na rede RHD de dimensões $d_f = 2$ ( $p = 2$ ) e $d_f = 3$ ( $p = 4$ ). Para $p = 2$ , tem-se $T_c = 1,641$ e para $p = 4$ , tem-se $T_c = 3,830$ . . . . .	50
Figura 15 – (a) Entropia, (b) calor específico e (c) comprimento de correlação do modelo de Potts de 3 estados na rede RHD de dimensões $d_f = 2$ ( $p = 2$ ) e $d_f = 3$ ( $p = 4$ ). Para $p = 2$ , tem-se $T_c = 0,721$ e para $p = 4$ , tem-se $T_c = 1,515$ . . . . .	51
Figura 16 – Uma molécula nemática intrinsecamente biaxial pode ser modelada por um paralelepípedo. . . . .	54
Figura 17 – Seis possíveis orientações moleculares no modelo de MSZ. Cada uma delas - representada por uma das matrizes Eq.(3.2-3.7) - pode ser obtida a partir de outra através de rotações apropriadas [10]. . . . .	55
Figura 18 – (a) Energia livre por sítio e (b) entropia por sítio em função da temperatura, para alguns valores do parâmetro de biaxialidade: $\Delta = 0$ (ausência de biaxialidade); $\Delta = 0,8$ ; $\Delta = 1$ (ponto crítico de Landau); $\Delta = 1,6$ , $\Delta = 2$ e $\Delta = 3$ . Há uma entropia residual $s(T = 0) \cong 0,6931 = \ln 2$ para o caso sem biaxialidade, $\Delta = 0$ , e $\Delta = 3$ . Para os demais valores de $\Delta$ , a entropia vai a zero quando $T \rightarrow 0$ . . . . .	61
Figura 19 – Calor específico em função da temperatura para alguns valores de $\Delta$ . Para $\Delta = 0,3$ apenas uma cúspide é observada, enquanto que para $\Delta \notin 0,1,3$ duas são observadas. As cúspides menos intensas, a baixas temperaturas, estão associadas à transição biaxial-uniaxial, e as cúspides mais intensas, a altas temperaturas, estão associadas à transição uniaxial-isotrópica. . . . .	62



- Figura 20 – Comportamento do calor específico em função da temperatura para valores de  $\Delta$  próximos ao ponto de Landau. A partir de  $\Delta = 0,9$ , os picos vão, progressivamente, cedendo lugar a dois máximos suaves. O comportamento em  $0,9 < \Delta < 1$  é simétrico ao comportamento em  $1 < \Delta < 1,1$ . Em  $\Delta = 1$  a curva é totalmente suave: a primeira derivada é contínua e diferenciável. . . . . 63
- Figura 21 – Comprimentos de correlação para  $\Delta = 0$ ,  $\Delta = 0,8$ ,  $\Delta = 1$  e  $\Delta = 1,6$ . Para  $\Delta = 0,8$  e  $\Delta = 1,6$ , o comprimento de correlação que caracteriza a transição uniaxial-isotrópica,  $\xi_U$ , é obtido usando-se o maior e o segundo maior autovalor da MT. Já  $\xi_B$ , que caracteriza a transição biaxial-uniaxial, utiliza o maior e o terceiro maior autovalor. Em  $\Delta = 1$ ,  $\xi_U$  e  $\xi_B$  se identificam na temperatura de transição. As linhas verticais indicam as temperaturas críticas:  $T_c^{UI} = 6,49\dots$  para  $\Delta = 0$ ;  $T_c^{UI} = 5,87\dots$  e  $T_c^{BU} = 2,11\dots$  para  $\Delta = 0,8$ ;  $T_c^{BI} = 4,58\dots$  para  $\Delta = 1$ ;  $T_c^{UI} = 10,54\dots$  e  $T_c^{BU} = 1,60\dots$  para  $\Delta = 1,6$ . . . . . 64
- Figura 22 – Diagrama de fase temperatura versus biaxialidade. O ponto de Landau localiza-se em  $(\Delta, T) = (1; 4.582)$ . Cada ponto foi obtido em uma iteração dos mapas com um valor específico do parâmetro de biaxialidade. Ambas as “linhas” que separam as fases correspondem a transições de segunda ordem. . . . . 65
- Figura 23 – Parâmetros de ordem  $m_x$  e  $m_y$ , a campo nulo, em função da temperatura. Dois valores de  $\Delta$  são mostrados para representar o comportamento para  $\Delta < 1$  e  $\Delta > 1$ . As linhas verticais indicam as temperaturas críticas obtidas via divergência do comprimento de correlação (ver no texto). . . . . 66
- Figura 24 – Parâmetros de ordem da fase nemática (a) uniaxial  $S$  e (b) biaxial  $\eta$  obtidos a partir dos parâmetros de ordem  $m_x$  e  $m_y$ , Fig.(23). O sinal de  $S$  indica se a fase uniaxial é prolata,  $S > 0$ , ou oblata,  $S < 0$ . . . . . 66
- Figura 25 – Dependência com a temperatura da função resposta  $\chi_x$ , a campo nulo, para alguns valores de  $\Delta$ . O comportamento de  $\chi_u$  está conectado ao de  $m_x$ : para  $\Delta < 1$ , apenas a divergência na transição UI aparecem; para  $\Delta > 1$ , duas divergências aparecem. No ponto de Landau a resposta ao campo é bem mais intensa que nos demais valores do parâmetro de biaxialidade. . . . . 67
- Figura 26 – Dependência com a temperatura da função resposta  $\chi_y$ , a campo nulo, para alguns valores de  $\Delta$ . Aqui,  $\chi_y$  está conectado ao comportamento de  $m_y$ : tanto para  $\Delta < 1$  quanto para  $\Delta > 1$ , duas divergências aparecem, correspondendo às transições BU e UI. . . . . 68

Figura 27 – Gráficos em escala log-log para o cálculo dos expoentes críticos do comprimento de correlação (a) $\nu_{UI} = 1,205$ , do calor específico (b) $\alpha_{UI} = -0,418$ , do parâmetro de ordem uniaxial (c) $\beta_S = 0,1592$ e da susceptibilidade (d) $\gamma_{UI} = 2,09$ para a transição UI. Nesta amostra foi utilizado $\Delta = 0$ . . . . .	68
Figura 28 – Entropia por sítio em função da temperatura para alguns valores de $\Delta$ . Novamente, para $\Delta = 0$ e $\Delta = 3$ (não mostrado aqui), há entropia residual $s(T = 0) \cong \ln 2$ . . . . .	71
Figura 29 – Calor específico em função da temperatura para alguns valores de $\Delta$ . As transições de fase, em acordo com a divergência do comprimento de correlação, ocorrem nos pontos onde há inversão de concavidade, logo após os máximos suaves. . . . .	71
Figura 30 – (a) Comportamento do calor específico próximo do ponto de Landau, mais especificamente, $\Delta = 0,8$ . (b) Curva da derivada do calor específico em relação à temperatura. No segundo gráfico, detalhe do comportamento da derivada na temperatura de transição BU. As linhas verticais indicam em que temperaturas ocorrem o decaimento do comprimento de correlação. . . . .	72
Figura 31 – (a) Comportamento do calor específico no ponto de Landau, $\Delta = 0,1$ . (b) Curva da derivada do calor específico em relação à temperatura. As linhas verticais indicam em que temperaturas ocorrem o decaimento do comprimento de correlação. . . . .	72
Figura 32 – Comprimento de correlação em função da temperatura para $\Delta = 0$ , $\Delta = 0,7$ e $\Delta = 1$ . . . . .	73
Figura 33 – Diagrama de fase ( $\Delta; T$ ). O intervalo do parâmetro de biaxialidade se mantém, $0 \leq \Delta \leq 3$ , bem como o valor do ponto de Landau, $\Delta = 1$ . Entretanto, as temperaturas críticas são aproximadamente duas vezes maiores que o caso da RHD com $d_f = 2$ . . . . .	74
Figura 34 – Parâmetros de ordem $S$ e $\eta$ em função da temperatura. . . . .	74
Figura 35 – Primeiras gerações da rede apoloniana: (a) dois sítios-raiz, ou “geração” $g = -1$ , (b) três sítios iniciais da geração $g = 0$ , (c) primeira geração $g = 1$ e (d) segunda geração $g = 2$ . . . . .	76

Figura 36 – Propriedades termodinâmicas do modelo MSZ na RA como função da temperatura $T$ , para diversos valores do parâmetro $\Delta$ , quando $g = 32$ e $0 < T < 800$ : (a) entropia $s(T)$ , (b) calor específico $c(T)$ , (c) parâmetro de ordem $S(T, h = 0)$ , (d) parâmetro de ordem $\eta(T, h = 0)$ , (e) susceptibilidade $\chi_x(T, h = 0)$ e (e) susceptibilidade $\chi_y(T, h = 0)$ . Nas inserções: em (b) tem-se uma região do calor específico para $0 < T < 200$ para permitir melhor comparação com a entropia; em (e), tem-se a magnetização $m_x(T, h = 0)$ em escala logarítmica e para o mesmo intervalo de temperatura de $\chi_x$ ; em (f), a susceptibilidade $\chi_y(T, h = 0)$ quando $\Delta = 3$ , para uma faixa de temperaturas mais ampla $0 < T < 2000$ . . . . .	89
Figura 37 – Comprimentos de correlação $\xi_1, \xi_2, \xi_3$ em função da temperatura para cada $\Delta = \{0; 0, 5; 1; 1, 5\}$ para $g_{\max} = 32$ . . . . .	91
Figura 38 – Comportamento dos comprimentos de correlação (a) $\xi_1$ , (b) $\xi_2$ e (c) $\xi_3$ para diversos valores do parâmetro $\Delta$ , para $g_{\max} = 32$ . . . . .	92
Figura 39 – Comprimentos de correlação $\xi_1$ em função da temperatura para $\Delta = \{0, 5; 1; 1, 5\}$ . Em cada gráfico, $\xi_1$ é traçado para quatro diferentes tamanhos de rede, $g = 4, g = 8, g = 6$ e $g = 32$ . . . . .	93
Figura 40 – Comprimentos de correlação $\xi_2$ em função da temperatura para $\Delta = \{0, 5; 1; 1, 5\}$ . Em cada gráfico, $\xi_2$ é traçado para quatro diferentes tamanhos de rede, $g = 4, g = 8, g = 6$ e $g = 32$ . . . . .	93
Figura 41 – Comprimentos de correlação $\xi_3$ em função da temperatura para $\Delta = \{0, 5; 1; 1, 5\}$ . Em cada gráfico, $\xi_3$ é traçado para quatro diferentes tamanhos de rede, $g = 4, g = 8, g = 6$ e $g = 32$ . . . . .	93
Figura 42 – Temperatura $T^*$ em função do número da geração $g$ da RA para os três comprimentos de correlação definidos (a) $\xi_1$ , (b) $\xi_2$ e (c) $\xi_3$ , cada um com três diferentes valores do parâmetro $\Delta = \{0, 5; 1; 1, 5\}$ . Vê-se claramente que, para $\xi_1$ e $\xi_3$ , $T^*$ sempre cresce com o aumento da geração. Por outro lado, para $\xi_2$ , $T^*$ mantém-se constante com o aumento de $g$ . . . . .	94
Figura 43 – Temperatura $T^*$ em função do número da geração $g$ da RA comparando os comprimentos de correlação $\xi_1$ e $\xi_3$ para $\Delta = \{0, 5; 1; 1, 5\}$ . Esses dois comprimentos de correlação assemelham-se ao comportamento dos comprimentos de correlação para as fases uniaxial e biaxial na RHD através da seguinte correspondência $\xi_1 \Leftrightarrow \xi_I$ e $\xi_3 \Leftrightarrow \xi_B$ . . . . .	94
Figura 44 – Temperatura $T^*$ em função do parâmetro $\Delta$ para três tamanhos de rede distintos com $g = 30, 60$ e $90$ . As quatro regiões foram assim nomeadas (isotrópico, prolato, oblato e biaxial) apenas para se fazer uma correspondência com o caso na RHD. . . . .	95



# Lista de tabelas

Tabela 1	–	Expoentes críticos para os modelos de Ising e Potts nas redes RHD. . . . .	51
Tabela 2	–	Expoentes críticos. . . . .	67
Tabela 3	–	Expoentes críticos para o modelo de MSZ na RHD com $d_f = 3$ . . . . .	74
Tabela 4	–	Tabela com temperaturas críticas para diversos valores do parâmetro de biaxialidade, dentro da faixa de interesse $0 < \Delta < 3$ . RHD com $d_f = 2$	118
Tabela 5	–	Tabela com expoentes críticos ( $\nu$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\beta$ e $\gamma'$ ) correspondentes às transições Uniaxial-Isotrópica ( $U$ ) e Biaxial-Uniaxial ( $B$ ), para alguns valores do parâmetro de biaxialidade na RHD com $d_f = 2$ . . . . .	119
Tabela 6	–	Tabela com temperaturas críticas para diversos valores do parâmetro de biaxialidade para RHD com $d_f = 3$ . . . . .	120
Tabela 7	–	Tabela com expoentes críticos ( $\nu$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\beta$ e $\gamma'$ ) correspondentes às transições Uniaxial-Isotrópica ( $U$ ) e Biaxial-Uniaxial ( $B$ ), para alguns valores do parâmetro de biaxialidade na RHD com $d_f = 3$ . . . . .	121



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
<b>1.1</b>	<b>Cristais Líquidos</b>	<b>23</b>
1.1.1	Generalidades	23
1.1.2	A mesofase nemática	25
1.1.2.1	O parâmetro de ordem	27
<b>1.2</b>	<b>O modelo de Maier-Saupe-Zwanzig</b>	<b>30</b>
<b>1.3</b>	<b>Redes com invariância de escala: hierárquicas e apolonianas</b>	<b>33</b>
1.3.1	Redes hierárquicas	34
1.3.2	Redes apolonianas	34
<b>1.4</b>	<b>Objetivo do trabalho e estrutura da tese</b>	<b>36</b>
<b>2</b>	<b>MÉTODO DE MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA EM REDES HIERÁRQUICAS</b>	<b>39</b>
2.0.1	Formulação do método de MT na RHD	39
<b>2.1</b>	<b>Mapas para os modelos de Ising e Potts e Comprimento de Correlação</b>	<b>47</b>
<b>2.2</b>	<b>Resultados</b>	<b>50</b>
<b>3</b>	<b>MODELO DE MAIER-SAUPE-ZWANZIG NA RHD COM <math>d_f = 2</math></b>	<b>53</b>
<b>3.1</b>	<b>MSZ na RHD sem campo</b>	<b>53</b>
<b>3.2</b>	<b>Hamiltoniana com termo de campo</b>	<b>58</b>
<b>3.3</b>	<b>Resultados na RHD com <math>d_f = 2</math></b>	<b>61</b>
<b>3.4</b>	<b>Parâmetros de ordem e susceptibilidades</b>	<b>65</b>
<b>4</b>	<b>MODELO DE MAIER-SAUPE-ZWANZIG NA RHD COM <math>d_f = 3</math></b>	<b>69</b>
<b>4.1</b>	<b>MSZ na RHD sem campo</b>	<b>69</b>
4.1.0.1	MSZ na RHD com campo	70
<b>4.2</b>	<b>Resultados</b>	<b>70</b>
<b>4.3</b>	<b>Parâmetros de ordem</b>	<b>73</b>
<b>5</b>	<b>MODELO MSZ NA REDE APOLONIANA</b>	<b>75</b>
<b>5.1</b>	<b>Formulação de MT na rede apoloniana</b>	<b>75</b>
<b>5.2</b>	<b>O modelo MSZ na RA</b>	<b>81</b>
<b>5.3</b>	<b>Resultados</b>	<b>88</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>97</b>

<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>99</b>
<b>APÊNDICES</b>	<b>109</b>
APÊNDICE A – MAPAS PARA A ENERGIA LIVRE DO MODELO MSZ NA RHD $d_f = 2$ COM CAMPO EXTERNO . . . . .	111
APÊNDICE B – TABELAS COM TEMPERATURAS E EXPOEN- TES CRÍTICOS PARA A RHD . . . . .	117
APÊNDICE C – MAPAS PARA A ENERGIA LIVRE DO MODELO MSZ NA RA COM CAMPO EXTERNO . . . . .	123
<b>ANEXOS</b>	<b>129</b>
ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO SOBRE O MODELO MSZ NA RHD . . . . .	131
ANEXO B – ARTIGO PUBLICADO SOBRE O MODELO MSZ NA RA . . . . .	133



# 1 Introdução

## 1.1 Cristais Líquidos

### 1.1.1 Generalidades

Em 1888, o botanista alemão F. Reinitzer reportou um tipo de “dupla fusão” numa amostra de benzoato de colesterila [11]. A substância, a  $145,5^{\circ}\text{C}$ , se transformava num líquido turvo e que depois, a  $178,5^{\circ}\text{C}$ , tornava-se totalmente transparente, Fig.1. Ele trocou correspondência com o físico alemão O. Lehmann, que publicou o artigo *Über fließende Kristalle* [12] e cunhou o termo “cristal líquido” para designar fluidos exibindo o que eles interpretaram como propriedades cristalinas. Os cristais líquidos são conhecidos por serem opticamente anisotrópicos, propriedade essa que é característica de sólidos cristalinos[13]. Daí a ideia de um cristal que flui. No entanto, deve-se considerar cristalinidade e anisotropia como distintas, e não como intrinsecamente conectadas. Um nome mais apropriado, segundo De Gennes [2], seria “fases *mesomórficas*” ou simplesmente *mesofase* (Fig. 1).

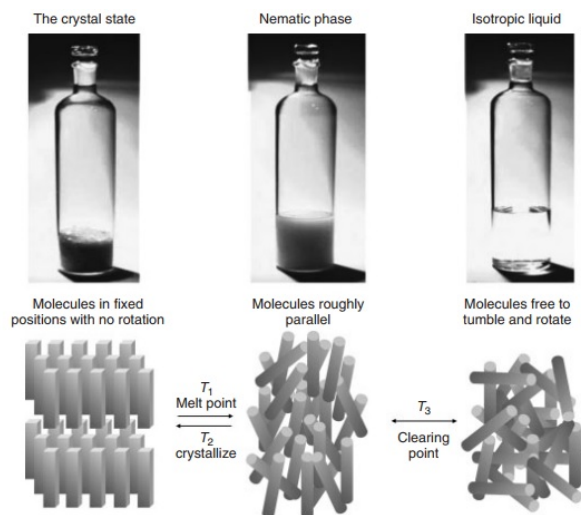


Figura 1 – Transição entre a fase sólida, a fase nemática e a fase líquida. Uma representação esquemática do ordenamento das moléculas em cada fase é mostrado. Na fase sólida, as moléculas possuem ordem posicional e orientacional; na mesofase nemática a ordem posicional é quebrada, mantendo-se a ordem orientacional; finalmente, na fase isotrópica, a ordem orientacional é perdida. Imagem reproduzida com permissão [1].

A partir de sua descoberta até meados de 1920 foram descobertos inúmeras substâncias que apresentavam a mesofase cristal líquido e surgiram as primeiras classificações das mesofases [14]. Para uma substância apresentar a fase cristal líquido suas moléculas devem

possuir alta anisotropia na forma, i.e., moléculas alongadas ou com forma de disco. Por isso, a grande maioria das substâncias que apresentam fase cristal líquido são orgânicas, veja Fig. 2. Dependendo da estrutura molecular, o sistema pode passar através de uma ou mais mesofases antes de se tornar um líquido isotrópico. Transições entre esses estados intermediários podem se dar por processos puramente térmicos ou pela influência de solventes. Os primeiros são chamados de cristais líquidos *termotrópicos*, e os últimos são chamados de cristais líquidos *liotrópicos*. A classificação proposta por G. Friedel [15] ainda hoje é a utilizada e se baseia na simetria da mesofase. De acordo com ela, há três grandes classes de termotrópicos: *nemáticos*, *colestéricos* e *esméticos*.

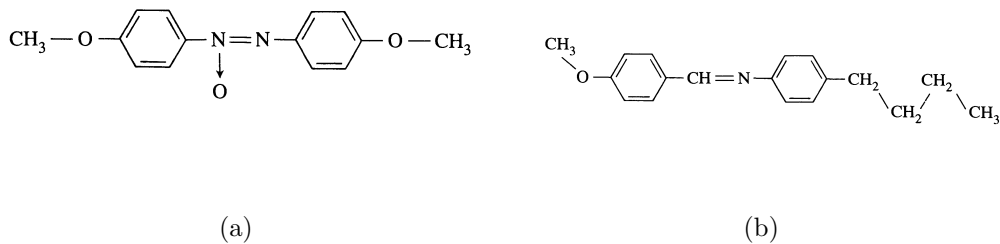


Figura 2 – Fórmula molecular do PAA (a) e MBBA (b), duas substâncias que apresentam a fase cristal líquido. Ambos são *nematógenos*, i.e., dão origem à mesofase nemática, encontrada entre 116 °C e 135 °C para o PAA e entre 20 °C e 47 °C para o MBBA. Imagem reproduzida com permissão [2].

De meados dos anos 1920 até início da década de 1960 as pesquisas na área tiveram uma diminuição de intensidade se comparadas com o período precedente. Porém, a partir dessa década, houve um aumento significativo das pesquisas e, assim, um rápido desenvolvimento na área, estimulado pela indicação de aplicações tecnológicas, levando à comercialização dos conhecidos *displays* de cristal líquido, os LCD's [14, 16]. São dessa fase os artigos de Maier e Saupe sobre uma teoria de campo médio do estado nemático, teoria essa que é considerada um importante passo inicial para o avanço teórico no tratamento dos cristais líquidos [17, 18]. Em 1991, Pierre-Gilles de Gennes ganhou o Nobel de Física por seu trabalho com cristais líquidos.

É também nessa período que os cristais líquidos liotrópicos começaram a receber maior atenção ainda que tenham sido observados antes da data de descoberta dos termotrópicos por Reinitzer [19]. Liotrópicos ou *liomesofases* são misturas de moléculas anfífilas (formadas por uma parte hidrofílica, solúvel em água, e outra parte hidrofóbica, não-solúvel em água) e solventes a uma dada temperatura e uma dada concentração relativa. A mistura de moléculas anfífilas e solvente produz um aglomerado de moléculas auto-organizáveis, que podem assumir tamanhos e formas variados. Entre esses agregados, as *micelas* (Fig.3) podem exibir a mesofase nemática [3].

Não obstante a intensa pesquisa, algumas questões ainda necessitam ser melhor elucidadas, a exemplo da mesofase nemática biaxial. Freiser [20] teorizou a existência de

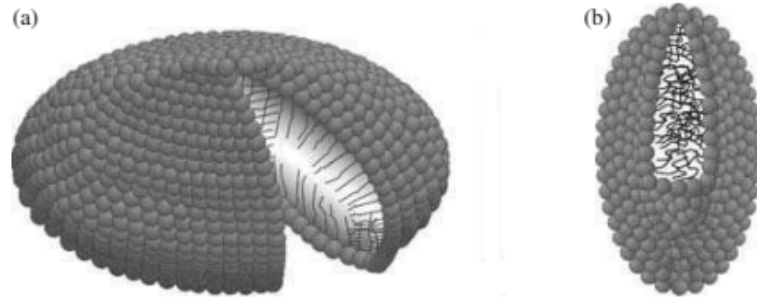


Figura 3 – Esboço de micelas em uma mistura liotrópica com apenas uma substância anfifílica. As esferas representam a “cabeça” hidrofílica e as linhas representam a cadeia hidrofóbica das moléculas anfifílicas. (a) Elipsóides oblatos ou com formato de disco, (b) elipsóides prolatos ou com formato de cilindros. Imagem reproduzida com permissão [3].

uma fase nemática biaxial, Inspirado na biaxialidade dos esméticos. Em 1980, Yu e Saupe [7] sintetizaram essa mesofase nemática pela primeira vez, para cristais líquidos liotrópicos. A busca por nemáticos biaxiais em termotrópicos tornou-se, nas palavras de G. Luckhurst [21], o *santo graal* dos cristais líquidos. Vários trabalhos reivindicaram a descoberta de biaxiais termotrópicos [veja, p.exemplo, [22, 23, 21], porém nenhum deles apresentou a mesofase biaxial de maneira inequívoca [24, 25, 6]. A seguir, a mesofase nemática será vista mais detidamente.

### 1.1.2 A mesofase nemática

A mesofase nemática é a fase cristal líquido mais simples, sendo caracterizada por possuir ordem orientacional de longo alcance, mas não ordem posicional de longo alcance. Isto é, os mesógenos tendem a se orientar espontaneamente em uma direção e seus centros de massa são livres para se moverem. A direção preferencial de orientação média é representada por um vetor unitário  $\mathbf{n}$  denominado *diretor*. Os estados  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  são indistinguíveis.

Devido à sua natureza anisotrópica, a fase nemática é birrefringente. Observa-se que se apresenta em três formas: (1) as fases nemáticas uniaxiais - um eixo óptico - com birrefringência positiva ( $N_U^+$ ), (2) as fases nemáticas uniaxiais com birrefringência negativa ( $N_U^-$ ), e (3) as fases nemáticas biaxiais - dois eixos ópticos ( $N_B$ ). As fases uniaxiais possuem um eixo especial, com o eixo óptico na direção de  $\mathbf{n}$ , e a fase biaxial possui três eixos especiais ( $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{m}$  e  $\mathbf{l}$ ). A título de ilustração, pode-se associar a estrutura molecular dos mesógenos às respectivas formas supracitadas. Assim, a fase uniaxial com birrefringência positiva pode ser relacionada a moléculas elipsoidais prolatas; a fase uniaxial com birrefringência negativa, com moléculas elipsoidais oblatas; e a fase biaxial, por moléculas com forma de elipsóides escalenos, que podem ser vistos, em primeira aproximação, como paralelepípedos

(Fig.4).

Essa associação entre estrutura molecular e a fase nemática correspondente é enganosa. Com efeito, é difícil obter uma fase nemática uniaxial que *não seja* formada por moléculas biaxiais. Em liotrópicos, as micelas podem se auto organizar em variadas formas e imagina-se que alguma condição termodinâmica favoreça uma fase biaxial de objetos biaxiais. Mas com termotrópicos, formados por unidades moleculares, sintetizar uma forma molecular biaxial que dê origem a uma fase nemática biaxial ainda é um quebra-cabeça. Já se tentaram misturas de moléculas uniaxiais – mesógenos discóticos e cilíndricos – como forma de obter uma fase biaxial, além de já se terem sintetizado moléculas das mais variadas formas sem sucesso, ou mais precisamente, com resultados controversos. Recentemente, vêm sendo estudados e cotados como candidatos termotrópicos moléculas com forma de V, ou de núcleo encurvado (“*bent core*”) [6, 1].

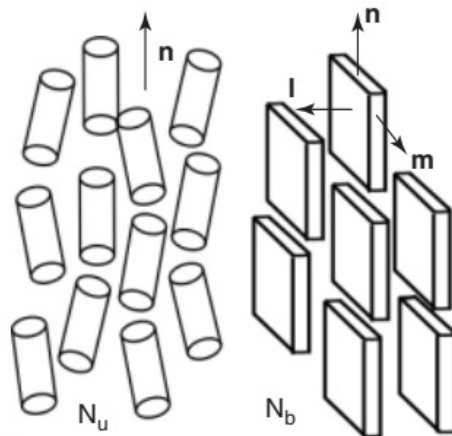


Figura 4 – Esquema das fases nemáticas. A fase nemática uniaxial possui simetria de rotação irrestrita em torno do diretor  $n$ . A fase nemática biaxial possui uma restrita simetria de rotação em torno do diretor [4].

Quanto à transição de fase, uma das mais bem estudadas na literatura é a transição nemática uniaxial-isotrópica (NI). É um fato que se trata de uma transição descontínua ou de primeira ordem, embora termodinamicamente fraca pois só a ordem orientacional é perdida [26]. Se uma substância apresentar a fase biaxial, esta é atingida por uma transição contínua a partir da fase uniaxial ( $N_U-N_B$ ) [7, 20, 26]. Todas as quatro fases, então, se encontram em um ponto crítico denominado ponto de Landau. Transições entre as fases uniaxiais ( $N_{U+}-N_{U-}$ ), na ausência de fase biaxial, são de primeira ordem [26]. A fim de apresentarmos a teoria de Maier-Saupe que descreve corretamente essas transições vejamos como definir um parâmetro de ordem para tais fases.

## 1.1.2.1 O parâmetro de ordem

Para cristais líquidos, é necessário descrever a ordem orientacional sem levar em conta a ordem posicional (se existir). Considerando os mesógenos como barras rígidas com simetria cilíndrica, para construir um parâmetro de ordem orientacional para a fase nemática, a primeira escolha natural seria uma média dos vetores unitários,  $\vec{a}$ , representando a orientação de cada molécula [2, 27, 28]

$$\vec{M} = \langle \vec{a} \rangle \quad (1.1)$$

ou em termos de suas componentes

$$M_\alpha = \langle a_\alpha \rangle \quad (1.2)$$

com  $\alpha = x, y, z$ , em que  $\langle \dots \rangle$  designa uma média térmica.

Porém, como  $\vec{a}$  e  $-\vec{a}$  são equivalentes,  $\langle \vec{a} \rangle$  é sempre nula. De fato, escrevendo as componentes de  $\vec{a}$  em termos dos ângulos polares  $\theta$  e  $\phi$ , temos

$$\begin{aligned} \langle a_x \rangle &= \langle \sin \theta \cos \phi \rangle = \left( \int_0^\pi f(\theta) \sin^2 \theta d\theta \right) \underbrace{\left( \int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi \right)}_{=0} = 0 \\ \langle a_y \rangle &= \langle \sin \theta \sin \phi \rangle = \left( \int_0^\pi f(\theta) \sin^2 \theta d\theta \right) \underbrace{\left( \int_0^{2\pi} \sin \phi d\phi \right)}_{=0} = 0 \\ \langle a_z \rangle &= \langle \cos \theta \rangle = \underbrace{\left( \int_0^\pi f(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \right)}_{=0} \left( \int_0^{2\pi} d\phi \right) = 0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

em que  $f(\theta, \phi)d\Omega$  é a função de distribuição que dá a probabilidade de encontrar os mesógenos em um pequeno ângulo sólido  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$  em torno da direção  $(\theta, \phi)$ , e que, para a fase nemática, possui as propriedades: (i)  $f(\theta, \phi) = f(\theta)$  (simetria cilíndrica), e (ii)  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$  (equivalência entre  $\vec{a}$  e  $-\vec{a}$ ). Na última integral também foi usado o fato de que  $f(\theta)$ , além de ser periódica, é uma função par (pois deve ser máxima quando as moléculas estão alinhadas ao eixo z,  $\theta = 0$  ou  $\theta = \pi$ ; e mínima quando  $\theta = \pi/2$ ) [2].

O invariante seguinte que pode ser usado como parâmetro de ordem é o tensor de ordem 2 formado pelo produto tensorial

$$\mathbf{T} = \langle \vec{a} \otimes \vec{a} \rangle \quad (1.4)$$

em que  $\vec{a} \otimes \vec{a} = \mathbf{a}\mathbf{a}^T$ , com  $\mathbf{a}$  sendo a matriz coluna que representa  $\vec{a}$ . Em termos de suas componentes

$$T_{\alpha\beta} = \langle a_\alpha a_\beta \rangle \quad (1.5)$$

Este tensor pode distinguir as fases nemática e isotrópica. Por exemplo, na fase isotrópica, as componentes diagonais,  $T_{xx} = \langle a_x^2 \rangle$ ,  $T_{yy} = \langle a_y^2 \rangle$ ,  $T_{zz} = \langle a_z^2 \rangle$ , devem ser idênticas e

iguais a  $\frac{1}{3}$ , pois  $\vec{a}$  é unitário. E as componentes fora da diagonal,  $T_{xy} = T_{yx} = \langle a_x a_y \rangle$ ,  $T_{xz} = T_{zx} = \langle a_x a_z \rangle$ ,  $T_{yz} = T_{zy} = \langle a_y a_z \rangle$ , devem ser nulas, uma vez que  $a_x$ ,  $a_y$  e  $a_z$  são independentes. Assim, na fase isotrópica teremos

$$T_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.6)$$

Agora, para um estado perfeitamente alinhado na direção  $z$ , i.e.,  $\vec{a} = \pm \hat{j}$ , deve-se ter  $T_{zz} = 1$  e todas as demais componentes nulas:

$$T_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

e assim o tensor  $T_{\alpha\beta}$  pode distinguir entre uma fase nemática perfeitamente alinhada e a fase isotrópica.

Para que  $T_{\alpha\beta}$  seja nulo na fase isotrópica fazemos

$$T'_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.8)$$

E, assim, no estado nemático perfeitamente alinhado,

$$T'_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

Para normalizar a componente  $T_{zz}$  na fase perfeitamente alinhado fazemos  $Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} T'_{\alpha\beta}$  e chegamos à definição de parâmetro de ordem tensorial da fase nemática

$$Q_{\alpha\beta} = \left\langle \frac{3}{2} a_\alpha a_\beta - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right\rangle \quad (1.10)$$

com  $Q_{\alpha\beta} = 0$  na fase isotrópica e

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

no estado de perfeito alinhamento.

Com esta definição, o parâmetro de ordem nemático possui duas propriedades úteis: é *simétrico*,  $Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$ ; e possui traço nulo,  $Tr(\mathbf{Q}) = \sum_\alpha Q_{\alpha\alpha} = 0$ .

Em uma ordem nemática parcial, com  $\vec{a} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ , devemos ter  $\langle \cos \phi \rangle = \langle \sin \phi \rangle = \langle \cos 2\phi \rangle = \langle \sin 2\phi \rangle = 0$  e  $\langle \cos^2 \phi \rangle = \langle \sin^2 \phi \rangle = \frac{1}{2}$ , independentes de  $\theta$ . Portanto, a componente  $Q_{zz}$  do tensor de ordem nemática fica

$$Q_{zz} = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle = \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (1.12)$$

em que  $P_2(u) = \frac{3}{2}u^2 - \frac{1}{2}$  é o segundo polinômio de Legendre. A média  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$  é chamada *parâmetro de ordem escalar*  $S$  da fase nemática

$$S \equiv \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (1.13)$$

As demais componentes do tensor de ordem nemática são

$$\begin{aligned} Q_{xx} &= \left\langle \frac{3}{2} \sin^2 \theta \cos^2 \phi - \frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{3}{4} \sin^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{S}{2} \\ Q_{yy} &= \left\langle \frac{3}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \phi - \frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{3}{4} \sin^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{S}{2} \\ Q_{xz} &= Q_{zx} = \left\langle \frac{3}{2} \cos \theta \sin \theta \cos^2 \phi \right\rangle = 0 \\ Q_{yz} &= Q_{zy} = \left\langle \frac{3}{2} \cos \theta \sin \theta \sin^2 \phi \right\rangle = 0 \\ Q_{xy} &= Q_{yx} = \left\langle \frac{3}{2} \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \right\rangle = \left\langle \frac{3}{4} \sin^2 \theta \sin 2\phi \right\rangle = 0 \end{aligned} \quad (1.14)$$

e o tensor representando um ordenamento parcial em torno do eixo  $z$  é

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{S}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{S}{2} & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

Se a ordem nemática estiver, e.g., ao longo da direção  $x$  ao invés da direção  $z$ , teremos

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{S}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{S}{2} \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

Reescrevendo o tensor  $Q_{\alpha\beta}$  para um alinhamento em torno de  $z$ , como

$$Q_{\alpha\beta} = S \left[ \frac{3}{2} z_\alpha z_\beta - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right] \quad (1.17)$$

em que  $z_\alpha = (0, 0, 1)$ , se a ordem nemática está ao longo de um eixo arbitrário  $\hat{n}$ , o tensor torna-se

$$Q_{\alpha\beta} = S \left[ \frac{3}{2} n_\alpha n_\beta - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right] \quad (1.18)$$

com  $S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$  e  $\theta$  é o ângulo de desvio a partir de  $\hat{n}$ .

O parâmetro de ordem escalar  $S$  descreve a *magnitude* da ordem nemática: mostra o quanto os mesógenos estão alinhados entre si. Se  $S = 0$  não há qualquer alinhamento e o sistema está na fase isotrópica ( $f(\theta) = \text{constante}$ ):

$$S = \frac{2\pi}{2} \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) \sin \theta d\theta = \pi \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta d\theta = 0 \quad (1.19)$$

Se  $S = 1$  o sistema encontra-se num estado de perfeito alinhamento nemático, i.e.,  $f(\theta) = \delta(\theta - \theta_0) / \sin \theta$ , com  $\theta_0 = 0$  ou  $\theta_0 = \pi$ , correspondendo a uma geometria prolata

dos mesógenos ( $N_U^+$ ). Se o maior eixo das moléculas está alinhado perpendicularmente a  $\mathbf{n}$ , isto é,  $f(\theta)$  tem um pico em torno de  $\theta_0 = \pi/2$ , teremos  $S = -1/2$ , correspondendo a uma geometria oblata ( $N_U^-$ ). Assim, teoricamente podemos ter  $-\frac{1}{2} \leq S \leq 1$ , embora a “região”  $-\frac{1}{2} \leq S \leq 0$  não ocorra normalmente nos experimentos.

Em uma fase biaxial, deve-se ter  $Q_{xx} \neq Q_{yy} \neq Q_{zz}$ . Mas como o tensor  $\mathbf{Q}$  continua a ter traço nulo, pode-se escrever

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S + \eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S - \eta) & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

com  $S = Q_{zz}$  e  $\eta = Q_{yy} - Q_{xx}$  é o parâmetro que mede o ordenamento da fase biaxial.

No referencial dos eixos principais de uma molécula biaxial (uma molécula com forma de paralelepípedo, por exemplo), o tensor de quadrupolo que a representa pode ser escrito como

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(1 + b) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1 - b) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

em que  $b$  é um parâmetro que calibra a biaxialidade da molécula e está relacionada com as dimensões desta.

## 1.2 O modelo de Maier-Saupe-Zwanzig

Um dos principais modelos estatísticos para a descrição de transições de fase em cristais líquidos nemáticos uniaxiais é o modelo de Maier-Saupe (MS) que prediz uma transição de primeira ordem entre a fase nemática e a fase líquida isotrópica, consistente com os experimentos [29, 26]. O modelo de MS é um modelo microscópico que assume: (1): que as moléculas interagem via um potencial dependente da orientação; (2): as posições dos centros de massa da molécula não são afetados por esse potencial; (3): utiliza aproximação de campo médio. Assim, uma molécula em particular interage com um campo que substitui a interação com as demais moléculas. A energia orientacional de uma molécula é dada por

$$u_i \propto \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_i - 1) S \quad (1.22)$$

em que  $\theta_i$  é o ângulo que o eixo molecular faz com a direção preferencial  $\mathbf{n}$ , e  $S$  é o *parâmetro de ordem nemático uniaxial*. Cada molécula, representada pelo segundo polinômio de Legendre  $P_2(\cos \theta_i)$ , interage com o “campo”  $S$ .

Essa interação de MS supõe moléculas cilíndricas e a generalização natural para moléculas que desviam dessa simetria pode ser escrita como [2, 20]

$$u_i \propto \sum_{\alpha, \beta} \Omega_i^{\alpha\beta} Q^{\alpha\beta} \quad (1.23)$$



em que  $\Omega_i^{\alpha\beta}$  é dado pela Eq.(1.21) e especifica a orientação da molécula  $i$ , e  $Q^{\alpha\beta}$  é o parâmetro de ordem do sistema dado pela Eq.(1.20).

Assim, a energia de interação de Maier-Saupe(MS) (Eq.(1.22)) pode ser derivada da interação entre duas moléculas  $i$  e  $j$  escrita como

$$\mathcal{H} = -\epsilon \sum_{(i,j)} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \Omega_i^{\alpha\beta} \Omega_j^{\alpha\beta} \quad (1.24)$$

em que  $\epsilon$  é um parâmetro positivo,  $(i, j)$  indica uma soma sobre pares.

Recentemente, alguns trabalhos [30, 31, 32, 33, 34, 10, 35, 36, 37] têm utilizado uma versão simplificada do modelo MS, adotando uma restrição nas direções assumidas microscopicamente pelo diretor e baseadas no trabalho de Zwanzig [38, 39]. Foi por vezes denominado modelo de Maier-Saupe-Zwanzig (MSZ) [31]. Com o propósito de incluir interações intrinsecamente biaxiais, o modelo MSZ foi modificado e denominado modelo de Maier-Saupe-Zwanzig de seis estados (MSZ6) [33, 35], similar ao proposto em [5]. No MSZ6, a hamiltoniana é dada pela Eq.(1.24) e o tensor de quadrupolo  $\Omega_i$  associado com uma molécula em um sítio  $i$  pode assumir somente seis estados, representados pelas matrizes

$$\begin{pmatrix} -1 - \Delta & 0 & 0 \\ 0 & -1 + \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (1.25) \quad \begin{pmatrix} -1 + \Delta & 0 & 0 \\ 0 & -1 - \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

$$\begin{pmatrix} -1 - \Delta & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 + \Delta \end{pmatrix} \quad (1.27) \quad \begin{pmatrix} -1 + \Delta & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 - \Delta \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 - \Delta & 0 \\ 0 & 0 & -1 + \Delta \end{pmatrix} \quad (1.29) \quad \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 + \Delta & 0 \\ 0 & 0 & -1 - \Delta \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

em que  $\Delta$  é o parâmetro de biaxialidade intrínseca. Se  $\Delta = 0$ , o modelo é intrinsecamente uniaxial e equivalente a um modelo de Potts de três estados. Se  $\Delta \neq 0$ , pode-se descrever uma transição para uma fase biaxial. É fácil notar que qualquer uma das matrizes acima gera as demais por meio de rotações apropriadas. Pensando-se no mesógenos como paralelepípedos, cada matriz representa então uma orientação dos eixos principais do paralelepípedo em relação a um sistema de coordenadas  $xyz$ . A partir daqui, o modelo MSZ6 será denominado simplesmente como MSZ.

O modelo MSZ reproduz os resultados qualitativos de outros modelos ([40, 41, 5]) que tentam descrever a fase biaxial [33, 34, 10, 35]. Dentre esses resultados qualitativos pode-se destacar os seguintes aspectos (Fig.5): (i) conforme a temperatura é reduzida há uma transição descontínua da fase isotrópica para a fase nemática uniaxial seguida por uma transição contínua da fase uniaxial para a fase biaxial; (ii) à medida que o parâmetro de biaxialidade aumenta, a resposta a campos elétricos e magnéticos aumenta na transição uniaxial-isotrópica; (iii) a região sobre a qual a fase uniaxial é estável se reduz à medida que

o parâmetro de biaxialidade aumenta. A temperatura da transição uniaxial-biaxial  $T_{UB}$  aumenta rapidamente com o aumento do parâmetro de biaxialidade; (iv) se o parâmetro de biaxialidade for suficientemente grande, é como se dois eixos moleculares fossem trocados. As moléculas são então novamente completamente uniaxiais, e a baixas temperaturas a fase é exclusivamente uniaxial; (v) há um valor do parâmetro de biaxialidade em que a fase uniaxial desaparece: há uma transição contínua da fase isotrópica para a fase biaxial. Este ponto é denominado *ponto de Landau* [6]. No modelo de Boccara, e.g., o ponto de Landau ocorre quando o parâmetro de biaxialidade é igual a 1.

Há trabalhos recentes que mostram que esse diagrama de fase é incompleto. Outros modelos foram propostos que fazem uso de dois parâmetros de biaxialidade, por exemplo. Outro modelo, ainda, tem o ponto de Landau substituído por uma linha de transições descontínuas entre as fases biaxial e isotrópica. Para mais detalhes remete-se ao livro do Luckhurst e Sluckin [6].

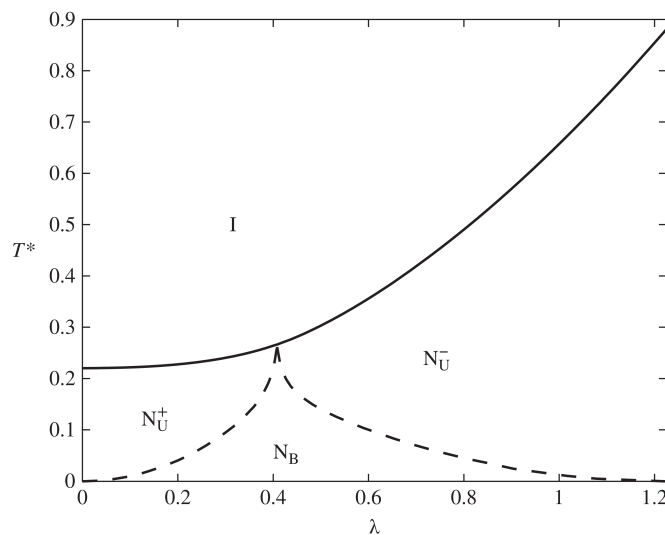


Figura 5 – Diagrama de fase similar ao obtido na abordagem de Boccara *et al.* [5]. Linhas contínuas são transições de primeira ordem, e linhas hachuradas, transições contínuas.  $\lambda$  é o parâmetro de biaxialidade e  $T^*$  a temperatura absoluta.  $I$  é a fase líquida isotrópica,  $N_U^+$  é fase nemática uniaxial formada por moléculas prolatas, e  $N_U^-$  é a fase nemática uniaxial formada por moléculas oblatas [6].

A título de informação e comparação, um diagrama de fase experimental (Fig. 6) contendo uma fase biaxial apareceu no trabalho de Yu e Saupe [7]. Esse diagrama é de um cristal líquido liotrópico, uma mistura ternária de laureato de potássio, decanol e água, com a concentração do laureato de potássio desempenhando o papel do parâmetro de biaxialidade. Nesse diagrama vê-se a fase biaxial como uma fase intermediária entre duas fases uniaxiais [42].

Por fim, deve-se enfatizar que o modelo MS é comumente tratado na aproximação de campo médio. Lebwohl e Lasher [43] foram os primeiros a utilizarem uma versão na rede

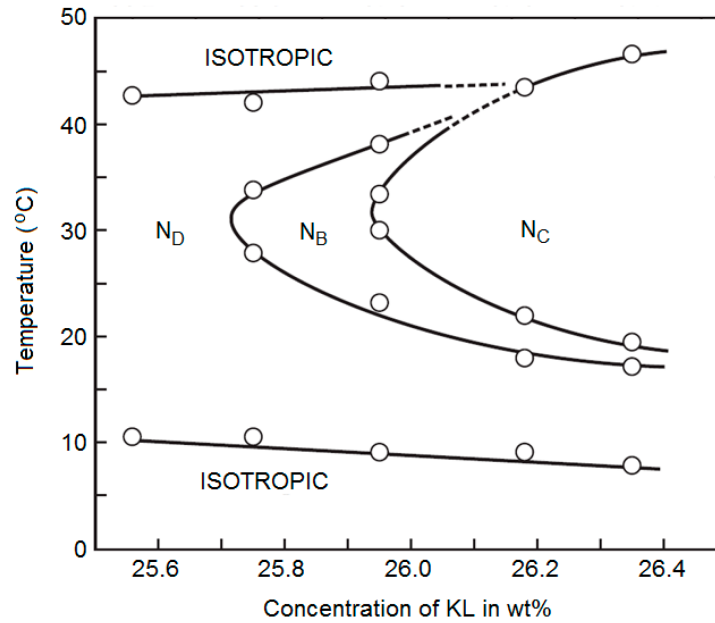


Figura 6 – Diagrama de fases da mistura Laureato de Potássio (KL)/Decanol/água que foi obtida pela primeira vez em [7].  $N_D$  e  $N_C$  representam as fases nemáticas uniaxiais formadas por micelas discóticas e cilíndricas, respectivamente.

(cúbica simples) para este modelo. A vantagem de se usar um modelo de rede, além de se obter maiores detalhes em relação à solução de campo médio, é a possibilidade de solução exata para o modelo [44, 45, 31]. Nessa linha, o uso de redes com dimensão fractal, ou mais especificamente, redes com invariância de escala mas sem invariância de translação, como o são as redes hierárquicas e apolonianas, torna-se relevante.

### 1.3 Redes com invariância de escala: hierárquicas e apolonianas

Modelos de rede surgem naturalmente no estudo de cristais, cuja estrutura microscópica forma uma rede automaticamente. Nesse caso, as redes de Bravais, baseadas em uma célula unitária e com simetria translacional, descrevem corretamente tais estruturas e servem de base para o estudo de outros sistemas, como modelos de spin [46]. Em física estatística, por exemplo, modelos como o de Ising [47] e Potts [48] são paradigmas da área e foram estudados em redes regulares dos mais variados tipos e dimensões. Contudo, na década de 1970, o trabalho pioneiro de B. Mandelbrot [49, 50] sobre geometria fractal logo levou ao estudo de modelos estatísticos em redes fractais. Métodos como o de grupo de renormalização [51, 52, 53] e o de matriz de transferência [54, 55, 53] se mostraram úteis para o estudo em tais redes [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]. Nesse contexto, redes hierárquicas atraíram a atenção no estudo de transições de fase, pois modelos como o de Ising e Potts possuíam solução exata nessas redes e exibiam uma variedade de transições de fase de primeira ordem e fenômenos críticos. A rede apoloniana tem seu aparecimento mais recente na literatura. Introduzida por Andrade Jr. *et al.* [64, 65], a rede apoloniana

também foi logo estudada em modelos de spin [66, 67, 68, 69, 70] além de interessantes aplicações [71, 72, 73, 74].

### 1.3.1 Redes hierárquicas

Redes hierárquicas surgiram no contexto da Teoria de Grupo de Renormalização. Berker e Ostlund [75] descobriram que a aplicação do grupo de renormalização de Migdal-Kadanoff no espaço real ao modelo de Ising na rede quadrada é equivalente a uma solução exata para o mesmo modelo em redes hierárquicas [76, 77]. A Rede hierárquica do diamante (RHD) Fig.(7) é apenas um exemplo deste tipo de rede [78, 79].

Redes hierárquicas são construídas recursivamente substituindo cada ligação entre dois sítios em uma dada iteração por um padrão, chamado *gerador*. A rede hierárquica do diamante é construída partindo-se de dois sítios-raiz e então substituindo essa ligação por  $p$  ramos paralelos, partindo dos sítios-raiz, e conectados por  $b$  ligações internas (ou  $b - 1$  sítios internos), obtendo-se assim a configuração geradora. A partir daí, cada ligação é substituída pelo gerador, a cada iteração. A dimensão fractal para essa família é dada por

$$d_f = 1 + \frac{\ln p}{\ln b} \quad (1.31)$$

O número de sítios internos (excluindo os sítios-raiz) e de ligações, para a iteração  $n$  são, respectivamente [8],

$$N_n = (b - 1)p \frac{(bp)^n - 1}{bp - 1}, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.32)$$

e

$$L_n = (bp)^n, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.33)$$

Neste trabalho, vamos nos ater a redes com  $p = b = 2$ , i.e.,  $d_f = 2$ , e redes com  $p = 4$  e  $b = 2$ ,  $d_f = 3$  Fig.(7). A rede hierárquica do diamante é altamente não-homogênea e isso fica claro à medida que o número de iterações aumenta.

### 1.3.2 Redes apolonianas

No processo denominado empacotamento apoloniano [80], em referência ao matemático grego Apolônio de Perga (262 a.C. – 190 a.C.) que estudou o problema de se obter circunferências tangentes a outras três dadas circunferências no plano, a solução clássica consiste em partir de três circunferências tangentes e ir preenchendo o espaço entre elas com outras circunferências tangentes umas às outras, Fig. (8). Conectando-se os centros das circunferências, que constituirão os sítios da rede, obtém-se a rede apoloniana.

A construção da rede apoloniana inicia-se, então, com um triângulo cujos vértices são os sítios originários. Em seguida, insere-se um sítio interno conectando-o aos três sítios originários. Em cada triângulo interno que surgiu, insere-se um novo sítio, conectando-o

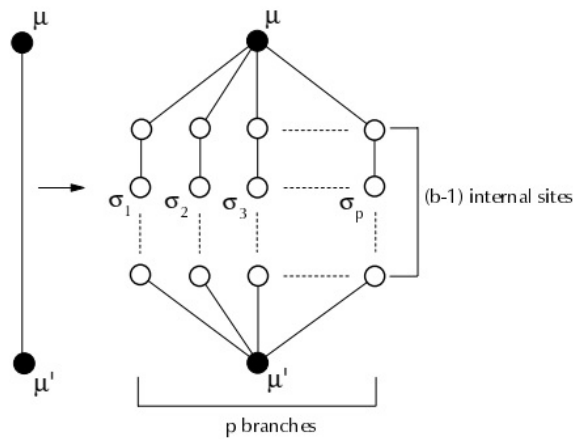


Figura 7 – Unidade básica ou gerador da rede hierárquica do diamante com  $p$  ramos paralelos e  $b - 1$  sítios internos conectando os sítios-raiz  $\mu$  e  $\mu'$  [8].

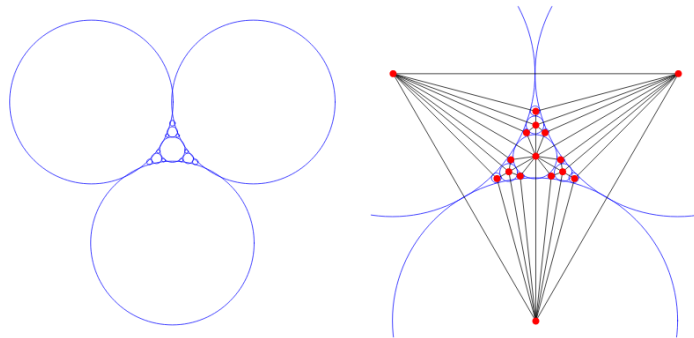


Figura 8 – Primeiros estágios do processo de empacotamento apoloniano clássico e rede apoloniana gerada a partir deste [9].

com os três sítios mais próximos, e assim sucessivamente, Fig. (9). O número de sítios em cada geração  $n$  da rede apoloniana é dado por

$$N(n) = \frac{3^n + 5}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.34)$$

e o número de ligações em cada geração é [64, 66, 69]

$$L(n) = \frac{3^{n+1} + 3}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.35)$$

No limite em que  $n \rightarrow \infty$ , tem-se

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{L(n)}{N(n)} = \frac{3^{n+1}}{3^n} = 3 \quad (1.36)$$

isto é, à medida que  $n$  cresce tem-se em média seis ligações por sítio da rede. Vale salientar que há sítios relativamente próximos que não possuem ligação entre si.

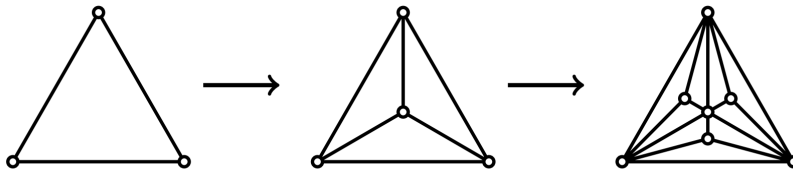


Figura 9 – Três primeiros estágios de construção de uma rede apoloniana. Na geração 0, tem-se três sítios colocados nos vértices de um triângulo. Na geração 1, um novo sítio é colocado no interior do triângulo e conectado aos três sítios dos vértices. Na geração 2, um novo sítio é incluído no interior de cada sub-triângulo e conectado os respectivos vértices.

## 1.4 Objetivo do trabalho e estrutura da tese

Partindo dos trabalhos de Salinas e colaboradores [31, 33, 34, 35, 36] foi estudado o modelo de MSZ para cristais líquidos nemáticos biaxiais em redes hierárquicas e apolonianas. Para explorar a auto-similaridade dessas redes foi utilizado o método de matriz de transferência, extensivamente utilizado por Andrade e colaboradores [60, 61, 62, 81, 82, 83, 84, 85] em redes fractais e que garante solução exata para o modelo no limite termodinâmico. Embora seja esperado que os resultados quantitativos aqui obtidos não poderão ser comparados com aqueles em redes com invariância de translação, para o modelo MSZ, esses cálculos em redes hierárquicas e apolonianas podem ser úteis para revelar características qualitativas dos diagramas de fase que não aparecem nos tratamentos de campo médio. Também pode-se conjecturar qual a influência da heterogeneidade dessas redes nos resultados obtidos para o modelo MSZ.

Esta tese está organizada da seguinte maneira. No Capítulo 2 será exposto o método de matriz de transferência (MT) para redes hierárquicas, usando os modelos de Ising e Potts como casos-exemplo, a fim de simplificar a exposição do método. Serão obtidos, também nesse capítulo, alguns expoentes críticos para esses modelos para posterior comparação com o de MSZ. No Capítulo 3, desenvolve-se o modelo MSZ na RHD com dimensão fractal  $d_f = 2$ . Inicialmente será apresentado os cálculos, isto é, as relações de recorrência para a energia livre advindas do método de MT, sem o termo de campo externo genérico. O tratamento com o termo de campo externo, feito logo em seguida, aumentará consideravelmente o número e tamanho dessas relações de recorrência. Os resultados (entropia, calor específico, comprimento de correlação e parâmetros de ordem etc) são apresentados no Capítulo 4. Esses resultados tiveram sua contribuição para a publicação do artigo “Real-space renormalization-group treatment of the Maier-Saupe-Zwanzig model for biaxial nematic structures” (Ver Anexo A). No capítulo 5 são feitos os cálculos na RHD com dimensão fractal  $d_f = 3$  e são apresentados os resultados para este caso. O Capítulo 6 é dedicado ao estudo do modelo MSZ na rede apoloniana: formulação do método de MT e apresentação dos resultados, que foram aceitos para publicação na *Brazilian Journal of*

*Physics* (Ver Anexo B). Em seguida são feitas as conclusões.





## 2 Método de Matriz de Transferência em redes hierárquicas

Serão consideradas redes hierárquicas cujo número de ligações internas entre dois sítio-raiz, para um dado ramo partindo desses sítios, é sempre igual a dois. Ou seja, redes com fator de escala  $b = 2$ , estritamente denominadas redes hierárquicas do diamante, RHD. Assim, para  $b = p = 2$ , tem-se uma rede hierárquica com dimensão fractal  $d_f = 2$  e para  $b = 2$  e  $p = 4$ , uma rede hierárquica com dimensão fractal  $d_f = 3$ . O método para conectar as MT entre sucessivas gerações das RHD é mostrado a seguir, semelhante ao encontrado em [81, 60, 86, 69]. Por fim, os modelo de Ising e Potts serão utilizados como ilustração e casos paradigmáticos.

### 2.0.1 Formulação do método de MT na RHD

Inicia-se com dois sítios-raiz  $A$  e  $B$  conectados por uma ligação, chamada de geração 0, Fig.(10). Para o modelo de Ising, por exemplo, cada sítio pode assumir somente dois



Figura 10 – Geração 0 da rede hierárquica do diamante, composta por dois sítios-raiz  $A$  e  $B$  e uma ligação.

estados  $\sigma = \pm 1$ , e sua interação é descrita pela hamiltoniana

$$\mathcal{H}_0 = -J\sigma_A\sigma_B \quad (2.1)$$

em que  $J$  é a energia de interação e será tomada como sendo positiva  $J > 0$ . A função de partição para tal sistema é

$$Z_0 = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta\mathcal{H}_0} = \sum_{\sigma_A} \sum_{\sigma_B} e^{J\beta\sigma_A\sigma_B} \quad (2.2)$$

com  $\beta = 1/k_B T$ . Fazendo  $K \equiv J\beta$  e expandindo a soma na Eq(2.2), tem-se

$$Z_0 = e^{K\sigma_A^1\sigma_B^1} + e^{K\sigma_A^1\sigma_B^2} + e^{K\sigma_A^2\sigma_B^1} + e^{K\sigma_A^2\sigma_B^2} \quad (2.3)$$

em que os sobrescritos denotam os estados possíveis assumidos pela variável  $\sigma$ :  $\sigma^1 := +1$  e  $\sigma^2 := -1$ ; as parcelas podem ser escritas em forma matricial como

$$M_0 = \begin{pmatrix} e^{K\sigma_A^1\sigma_B^1} & e^{K\sigma_A^1\sigma_B^2} \\ e^{K\sigma_A^2\sigma_B^1} & e^{K\sigma_A^2\sigma_B^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 \\ b_0 & a_0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

com  $a_0 = e^{+K}$  e  $b_0 = e^{-K}$ . A matriz quadrada  $2 \times 2$ ,  $M_0$ , indexada pelo número de estados que um sítio pode assumir, é a *matriz de transferência* para a ligação entre os sítios  $A$  e  $B$ , e organiza todas as possíveis configurações entre os sítios em questão. Assim, pode-se reescrever a função de partição como

$$Z_0 = \sum_{\sigma_A=1}^2 \sum_{\sigma_B=1}^2 \langle \sigma_A | M_0 | \sigma_B \rangle \quad (2.5)$$

em que  $\langle i | U | j \rangle^1$  indica um elemento  $u_{ij}$  de uma matriz  $U$ .

Uma clarificação da notação aqui utilizada se faz necessária. Na Eq.(2.3) foi usado um sobrescrito para indicar o valor assumido pela variável  $\sigma$ . Porém, na Eq.(2.5), os próprios  $\sigma$ 's foram usados como indexadores. Isto é,  $\sigma_B$  funciona como variável,  $\sigma_A = +1, -1$ , e índice,  $\sigma_A = 1, 2$ , ao mesmo tempo. Esta é a notação que será utilizada, acredita-se que sem prejuízo no entendimento do exposto.

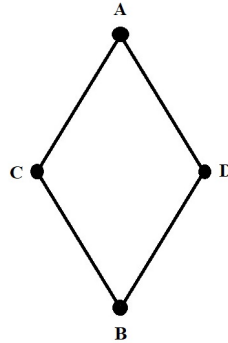


Figura 11 – Geração 1 da RHD com dimensão  $d_f = 2$ , composta por  $b = 2$  conexões internas e  $p = 2$  ramos partindo dos sítios-raiz  $A$  e  $B$ . Este é também o padrão gerador da rede.

O próximo passo é construir a matriz de transferência para a geração 1 da RHD. Para o caso  $b = p = 2$ , i.e, dois sítios-raiz  $A$  e  $B$  cada um conectados com dois sítios internos  $C$  e  $D$ , Fig.(11), a hamiltoniana fica

$$\mathcal{H}_1 = -J\sigma_A\sigma_C - J\sigma_A\sigma_D - J\sigma_B\sigma_C - J\sigma_B\sigma_D \quad (2.6)$$

e então

$$Z_1 = \sum_{\sigma_A} \sum_{\sigma_B} \sum_{\sigma_C} \sum_{\sigma_D} e^{K\sigma_A\sigma_C} e^{K\sigma_A\sigma_D} e^{K\sigma_B\sigma_C} e^{K\sigma_B\sigma_D} \quad (2.7)$$

<sup>1</sup> Utilizando simbolicamente a notação de *bra* e *ket* de Dirac

Essa função de partição possui  $2^4 = 16$  parcelas. Para organizá-las em uma matriz  $2 \times 2$ , são realizadas as somas sobre  $\sigma_C$  e  $\sigma_D$

$$Z_1 = \sum_{\sigma_A} \sum_{\sigma_B} \left[ e^{K\sigma_A(\sigma_C^1 + \sigma_D^1)} e^{K\sigma_B(\sigma_C^1 + \sigma_D^1)} + e^{K\sigma_A(\sigma_C^2 + \sigma_D^2)} e^{K\sigma_B(\sigma_C^2 + \sigma_D^2)} + e^{K\sigma_A(\sigma_C^1 + \sigma_D^2)} e^{K\sigma_B(\sigma_C^1 + \sigma_D^2)} + e^{K\sigma_A(\sigma_C^2 + \sigma_D^1)} e^{K\sigma_B(\sigma_C^2 + \sigma_D^1)} \right] \quad (2.8)$$

e então comparando com a Eq(2.2) pode-se definir uma matriz de transferência  $2 \times 2$   $M_1$  cujos elementos são dados por

$$(M_1)_{11} = e^{K\sigma_A^1(\sigma_C^1 + \sigma_D^1)} e^{K\sigma_B^1(\sigma_C^1 + \sigma_D^1)} + e^{K\sigma_A^1(\sigma_C^2 + \sigma_D^2)} e^{K\sigma_B^1(\sigma_C^2 + \sigma_D^2)} + e^{K\sigma_A^1(\sigma_C^1 + \sigma_D^2)} e^{K\sigma_B^1(\sigma_C^1 + \sigma_D^2)} + e^{K\sigma_A^1(\sigma_C^2 + \sigma_D^1)} e^{K\sigma_B^1(\sigma_C^2 + \sigma_D^1)} \quad (2.9)$$

$$(M_1)_{12} = e^{K\sigma_A^1(\sigma_C^1 + \sigma_D^1)} e^{K\sigma_B^2(\sigma_C^1 + \sigma_D^1)} + e^{K\sigma_A^1(\sigma_C^2 + \sigma_D^2)} e^{K\sigma_B^2(\sigma_C^2 + \sigma_D^2)} + e^{K\sigma_A^1(\sigma_C^1 + \sigma_D^2)} e^{K\sigma_B^2(\sigma_C^1 + \sigma_D^2)} + e^{K\sigma_A^1(\sigma_C^2 + \sigma_D^1)} e^{K\sigma_B^2(\sigma_C^2 + \sigma_D^1)} \quad (2.10)$$

$$(M_1)_{21} = e^{K\sigma_A^2(\sigma_C^1 + \sigma_D^1)} e^{K\sigma_B^1(\sigma_C^1 + \sigma_D^1)} + e^{K\sigma_A^2(\sigma_C^2 + \sigma_D^2)} e^{K\sigma_B^1(\sigma_C^2 + \sigma_D^2)} + e^{K\sigma_A^2(\sigma_C^1 + \sigma_D^2)} e^{K\sigma_B^1(\sigma_C^1 + \sigma_D^2)} + e^{K\sigma_A^2(\sigma_C^2 + \sigma_D^1)} e^{K\sigma_B^1(\sigma_C^2 + \sigma_D^1)} \quad (2.11)$$

$$(M_1)_{22} = e^{K\sigma_A^2(\sigma_C^1 + \sigma_D^1)} e^{K\sigma_B^2(\sigma_C^1 + \sigma_D^1)} + e^{K\sigma_A^2(\sigma_C^2 + \sigma_D^2)} e^{K\sigma_B^2(\sigma_C^2 + \sigma_D^2)} + e^{K\sigma_A^2(\sigma_C^1 + \sigma_D^2)} e^{K\sigma_B^2(\sigma_C^1 + \sigma_D^2)} + e^{K\sigma_A^2(\sigma_C^2 + \sigma_D^1)} e^{K\sigma_B^2(\sigma_C^2 + \sigma_D^1)} \quad (2.12)$$

ou de forma mais compacta, para o modelo de Ising:

$$M_1 = \begin{pmatrix} e^{4K} + 4 + e^{-4K} & 4 \\ 4 & e^{4K} + 4 + e^{-4K} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ b_1 & a_1 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Vê-se que  $M_1$  tem a mesma estrutura de elementos de  $M_0$ . Além disso, os elementos da primeira parecem ser combinações de elementos da segunda.

Cada uma das exponenciais de  $Z_1$  na Eq.(2.7) pode ser escrita como sendo um elemento de matriz da MT  $M_0$ :

$$Z_1 = \sum_{\sigma_A} \sum_{\sigma_B} \sum_{\sigma_C} \sum_{\sigma_D} \langle \sigma_A | M_0 | \sigma_C \rangle \langle \sigma_A | M_0 | \sigma_D \rangle \langle \sigma_B | M_0 | \sigma_C \rangle \langle \sigma_B | M_0 | \sigma_D \rangle \quad (2.14)$$

Agora, para perfazer a soma em  $\sigma_C$  e  $\sigma_D$ , define-se

$$\langle \sigma_A | L_0 | \sigma_C \sigma_D \rangle \equiv \langle \sigma_A | M_0 | \sigma_C \rangle \langle \sigma_A | M_0 | \sigma_D \rangle \quad (2.15)$$

$$\langle \sigma_C \sigma_D | L_0^T | \sigma_B \rangle \equiv \langle \sigma_B | M_0 | \sigma_C \rangle \langle \sigma_B | M_0 | \sigma_D \rangle \quad (2.16)$$

em que  $L_0$  é uma matriz  $2 \times 4$ , e  $L_0^T$  é a sua transposta. O índice de elemento de matriz  $|\sigma_C \sigma_D\rangle$  assume os valores  $|11\rangle, |12\rangle, |21\rangle$  e  $|22\rangle$ . Para organizá-los em um único índice usa-se a seguinte ordem lexicográfica

$$\sigma_{CD} = 2(\sigma_C - 1) + \sigma_D \quad (2.17)$$

E assim, a matriz  $L_0$  toma a forma

$$L_0 = \begin{pmatrix} a_0^2 & a_0 b_0 & a_0 b_0 & b_0^2 \\ b_0^2 & a_0 b_0 & a_0 b_0 & a_0^2 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Então, a função de partição  $Z_1$  fica

$$Z_1 = \sum_{\sigma_A} \sum_{\sigma_B} \sum_{\sigma_C} \sum_{\sigma_D} \langle \sigma_A | L_0 | \sigma_C \sigma_D \rangle \langle \sigma_C \sigma_D | L_0^T | \sigma_B \rangle \quad (2.19)$$

Finalmente, ao se realizar a soma sobre  $\sigma_C$  e  $\sigma_D$ , tem-se um elemento de matriz correspondente ao produto de  $L_0$  com  $L_0^T$ . Daí, define-se

$$\langle \sigma_A | M_1 | \sigma_B \rangle \equiv \sum_{\sigma_C} \sum_{\sigma_D} \langle \sigma_A | L_0 | \sigma_C \sigma_D \rangle \langle \sigma_C \sigma_D | L_0^T | \sigma_B \rangle \quad (2.20)$$

que corresponde a

$$M_1 = L_0 L_0^T \quad (2.21)$$

e a função de partição  $Z_1$  é reescrita como

$$Z_1 = \sum_{\sigma_A=1}^2 \sum_{\sigma_B=1}^2 \langle \sigma_A | M_1 | \sigma_B \rangle \quad (2.22)$$

em que

$$M_1 = \begin{pmatrix} (a_0^2 + b_0^2)^2 & 4a_0^2 b_0^2 \\ 4a_0^2 b_0^2 & (a_0^2 + b_0^2)^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ b_1 & a_1 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Não é difícil verificar que a Eq.(2.23) coincide com a Eq.(2.13). Assim, a MT  $M_1$  foi obtida, para a primeira geração da rede hierárquica do diamante com  $d_f = 2$ , de modo que seus elementos fossem dados em função dos elementos da MT da geração anterior.

Esse mesmo procedimento pode ser usado para se obter a MT  $M_2$  para a segunda geração da RHD, porém, usando um método mais heurístico para obter essas matrizes. Pode-se associar a MT  $M_0$  à ligação entre os sítios-raiz  $A$  e  $B$ . Da mesma forma, pode-se associar a MT  $M_1$  com a primeira geração da RHD. Como  $M_1 = L_0 L_0^T$ ,  $L_0$  pode, por sua vez, ser associado com a parte "superior" do losango formado pelos sítios  $A$ ,  $C$  e  $D$ ; e sua transposta com a parte "inferior" do losango, i.e., sítios  $B$ ,  $C$  e  $D$ . Aplicando essas associações à geração 2, cada losango nessa geração está associado a  $M_1$  e assim, pode-se criar  $L_1$  usando a mesma definição da Eq.(2.15) porém substituindo  $M_0$  por  $M_1$ . E então  $M_2$  é obtida pelo produto de  $L_1$  com sua transposta.

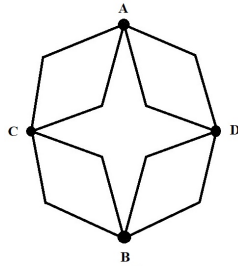


Figura 12 – Geração 3 da RHD. Cada ligação da geração anterior é substituída pelo padrão gerador.

Explicitamente, tem-se

$$\langle \sigma_A | L_1 | \sigma_C \sigma_D \rangle \equiv \langle \sigma_A | M_1 | \sigma_C \rangle \langle \sigma_A | M_1 | \sigma_D \rangle \quad (2.24)$$

que leva a

$$L_1 = \begin{pmatrix} a_1^2 & a_1 b_1 & a_1 b_1 & b_1^2 \\ b_1^2 & a_1 b_1 & a_1 b_1 & a_1^2 \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

e

$$M_2 = L_0 L_0^T \quad (2.26)$$

resultando em

$$M_2 = \begin{pmatrix} (a_1^2 + b_1^2)^2 & 4a_1^2 b_1^2 \\ 4a_1^2 b_1^2 & (a_1^2 + b_1^2)^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_2 & b_2 \\ b_2 & a_2 \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

Generalizando: dada a autossimilaridade da RHD, é possível construir a MT (para o modelo de Ising, e.g.) em uma dada geração  $n$  da RHD com  $d_f = 2$  por meio do algoritmo:

(1) construa a matriz auxiliar  $L_{n-1}$  por meio da relação

$$\langle i | L_{n-1} | jk \rangle = \langle i | M_{n-1} | j \rangle \langle i | M_{n-1} | k \rangle \quad (2.28)$$

em que  $jk \rightarrow \kappa = 2(j-1) + k$  e  $i, j, k = 1, 2$ .

(2): construa a MT  $M_n$  através do produto de  $L_{n-1}$  com sua transposta

$$M_n = L_{n-1} L_{n-1}^T \quad (2.29)$$

cujos elementos de matriz  $M_n$  são, portanto, para o modelo de Ising

$$\begin{aligned} a_n &= (a_{n-1}^2 + b_{n-1}^2)^2 \\ b_n &= 4a_{n-1}^2 b_{n-1}^2 \end{aligned} \quad (2.30)$$

Generalizando também a função de partição para a  $n$ -ésima geração, tem-se

$$Z_n = \sum_{\sigma_A=1}^2 \sum_{\sigma_B=1}^2 \langle \sigma_A | M_n | \sigma_B \rangle \quad (2.31)$$

Essa construção se mantém essencialmente a mesma ainda que o número de estados que cada sítio pode assumir aumente. Por exemplo, no modelo de Potts de  $q$  estados as MT's

são  $q \times q$ , e as matrizes auxiliares  $L_n$  são  $q \times q^2$ , com os índices  $i, j$  e  $k$  na Eq.(2.28) variando de 1 até  $q$ :  $i, j, k = 1, 2, 3, \dots, q$ .

O propósito geral do método de MT é poder escrever a função de partição como o traço de uma matriz elevada a uma potência. Isso é conseguido, matematicamente falando, lançando-se mão de condições de contorno periódicas. Nesse caso,  $M_n$  é essa matriz, que já é uma potência das matrizes  $M_0$ . Assim,

$$Z_n = \sum_{\sigma_A=1}^2 \sum_{\sigma_B=1}^2 \langle \sigma_A | M_n | \sigma_B \rangle = \sum_{\sigma_A=1}^2 \langle \sigma_A | M_n | \sigma_A \rangle = \text{Tr } M_n \quad (2.32)$$

a menos de um fator, irrelevante no limite termodinâmico. Diagonalizando  $M_n$  e usando as propriedades do traço, é um cálculo direto mostrar que função de partição pode ser escrita como a soma dos autovalores de  $M_n$

$$Z_n = \text{Tr } M_n = \text{Tr } M_n^D = \sum \lambda_i \quad (2.33)$$

em que  $\lambda_i$  são os autovalores da matriz diagonalizada  $M_n^D$ .

A matriz  $M_n$ , Eq.(2.29), é uma matriz  $q \times q$  simétrica e com elementos reais. Logo, possui  $q$  autovalores (não necessariamente distintos), todos reais. Os autovalores de  $M_n$ , para o modelo de Ising, em uma dada geração  $n$ , são  $\Lambda_n = a_n + b_n$  e  $K_n = a_n - b_n$ . (3) Assim, é possível escrever a energia livre por sítio para a geração  $n$  como  $f_n = -kT \ln(Z_n)/N_n = -kT \ln(\Lambda_n + K_n)/N_n$ , e no limite termodinâmico  $n \rightarrow \infty$ , fatorando o maior autovalor, todos os demais se tornam irrelevantes e obtém-se

$$f_n = -\frac{kT}{N_n} \ln(a_n + b_n) \quad (2.34)$$

(4) Os mapas para a energia livre de Helmholtz são obtidos fazendo

$$\begin{aligned} f_{n+1} &= -\frac{kT}{N_{n+1}} \ln [a_{n+1} + b_{n+1}] \\ &= -\frac{kT}{N_{n+1}} \ln [(a_n^2 + b_n^2)^2 + 4a_n^2 b_n^2] \\ &= -\frac{kT}{N_{n+1}} \ln \left[ (a_n + b_n)^4 \frac{(a_n^2 + b_n^2)^2 + 4a_n^2 b_n^2}{(a_n + b_n)^4} \right] \\ &= \frac{4N_n}{N_{n+1}} f_n - \frac{kT}{N_{n+1}} \ln \left[ \frac{(a_n^2 + b_n^2)^2 + 4a_n^2 b_n^2}{(a_n + b_n)^4} \right] \\ &= \frac{4N_n}{N_{n+1}} f_n - \frac{kT}{N_{n+1}} \ln \left[ \frac{(1 + \beta_n^2)^2 + 4\beta_n^2}{(1 + \beta_n)^4} \right] \end{aligned} \quad (2.35)$$

em que  $N_n$  é o número de sítios da rede na geração  $n$ , dada pela Eq. (1.32), e

$$\beta_n = \frac{b_n}{a_n} \quad (2.36)$$

o que implica

$$\beta_{n+1} = \frac{b_{n+1}}{a_{n+1}} = \frac{4\beta_n^2}{(1 + \beta_n^2)^2} \quad (2.37)$$

Isso conclui o método. Assim, iterando os mapas das Eq.(2.35) e Eq.(2.37) pode-se obter entropia e calor específico por derivação numérica, por exemplo.

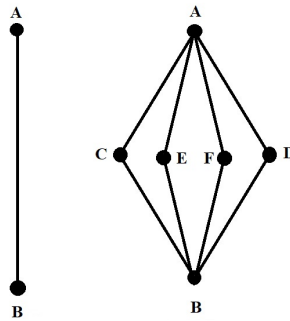


Figura 13 – Primeira geração da RHD com dimensão três. São quatro sítios internos conectando-se, cada um, aos sítios-raiz.

O método acima descrito pode ser facilmente aplicado para o caso da RHD com  $d_f = 3$ , i.e.,  $b = 2$  conexões internas para cada uma das  $p = 4$  ramos partindo dos sítios-raiz. Seja  $C$ ,  $D$ ,  $E$  e  $F$ , veja Fig.(13), os sítios internos da primeira geração da rede. A hamiltoniana na Eq.(2.6) será alterada com a adição de quatro termos, a saber,  $-J\sigma_A\sigma_E$ ,  $-J\sigma_A\sigma_F$ ,  $-J\sigma_B\sigma_E$  e  $-J\sigma_B\sigma_F$ . Na função de partição da Eq.(2.14) o mesmo vai ocorrer: quatro fatores adicionais aparecem,  $\langle\sigma_A|M_0|\sigma_E\rangle\langle\sigma_A|M_0|\sigma_F\rangle\langle\sigma_B|M_0|\sigma_E\rangle\langle\sigma_B|M_0|\sigma_F\rangle$ , além de duas novas somas em  $\sigma_E$  e  $\sigma_F$ . Agora, para fazer a soma também sobre  $\sigma_E$  e  $\sigma_F$ , é definida a matriz auxiliar  $L_0$  como

$$\langle\sigma_A|L_0|\sigma_C\sigma_D\sigma_E\sigma_F\rangle = \langle\sigma_A|M_0|\sigma_C\rangle\langle\sigma_A|M_0|\sigma_D\rangle\langle\sigma_A|M_0|\sigma_E\rangle\langle\sigma_A|M_0|\sigma_F\rangle \quad (2.38)$$

que é uma matriz  $2 \times 2^4$  para o modelo de Ising e  $q \times q^4$  para o modelo de Potts de  $q$  estados. A MT  $M_1$  continua sendo obtida pelo produto  $L_0L_0^T$ . Assim, para a  $n$ -ésima geração da RHD com  $d_f = 3$ , as MT são construídas por meio das relações

$$\langle i|L_{n-1}|jklm\rangle = \langle i|M_{n-1}|j\rangle\langle i|M_{n-1}|k\rangle\langle i|M_{n-1}|l\rangle\langle i|M_{n-1}|m\rangle \quad (2.39)$$

em que pode-se adotar a ordem lexicográfica para cada par de índices, e assim obter um único índice dado pelas relações:  $\mu = q(\lambda - 1) + m$ ,  $\lambda = q(\kappa - 1) + l$  e  $\kappa = q(j - 1) + k$ , com  $i, j, k, l, m = 1, 2, 3, \dots, q$ ; já generalizando para o modelo de Potts, o caso Ising correspondendo obviamente a  $q = 2$ .

Por fim, a adição de um campo externo na hamiltoniana afeta o método da seguinte maneira. Olhando para a RHD com  $d_f = 2$ , e usando o modelo de Ising como exemplo, o termo de campo na hamiltoniana é dada por

$$\mathcal{H}^{campo} = -h \sum_i \sigma_i \quad (2.40)$$

com a soma sendo realizada sobre todos os sítios da rede em uma dada geração.

Uma vez atribuído campo externo nos dois sítios-raiz da geração 0 da RHD, ao passar para a geração 1, não é necessário incluir novamente um termo de campo nos sítios  $A$  e  $B$ : são atribuídos campos apenas aos sítios  $C$  e  $D$ , pois a MT da geração anterior já traz a informação da ação do campo nos sítios  $A$  e  $B$ . Esse procedimento gera um problema na geração 2 (Fig.(12)): cada ligação da geração anterior é substituída pelo gerador (losango  $ACBD$  na Fig.(12)), cuja MT já leva em conta a ação do campo em todos os sítios da geração 2. Em outras palavras, ao se tentar manter o padrão de inclusão do campo externo nos sítios externos  $C$  e  $D$  se cai numa redundância, incluindo campo em sítios que já haviam sido incluídos na geração anterior. Isso ocorre devido à inclusão de termos de campo nos sítios-raiz na geração 0. Então, na geração 0 o campo não será incluído nos sítios-raiz. Na geração 1, o termo de campo é incluído apenas nos sítios  $C$  e  $D$ . E na geração 2, o campo é incluído somente nos sítios  $C$  e  $D$  dessa geração, que correspondem aos sítios mais externos conectando às estruturas superior e inferior e os sítios-raiz. E assim por diante. Com isso, a cada geração, sempre são inclusos termos de campo em dois sítios apenas, os mais externos, e que dividem a estrutura da rede em duas partes simétricas em relação a um eixo passando por esses sítios. Numa geração  $n$ , os únicos sítios que não terão campo atuando serão os sítios-raiz, porém, no limite termodinâmico, isso não fará diferença.

Para construir a matriz auxiliar  $L_0$ , na geração 1, a função de partição  $Z_1$  escreve-se

$$Z_1 = \sum_{\sigma_A} \sum_{\sigma_B} \sum_{\sigma_C} \sum_{\sigma_D} \langle \sigma_A | M_0 | \sigma_C \rangle \langle \sigma_A | M_0 | \sigma_D \rangle e^{K_2(\sigma_C + \sigma_D)/2} \langle \sigma_B | M_0 | \sigma_C \rangle \langle \sigma_B | M_0 | \sigma_D \rangle e^{K_2(\sigma_C + \sigma_D)/2} \quad (2.41)$$

em que  $K_2 = \beta h$ . Os termos de campo também podem ser organizados em uma matriz, com  $e^{K_2(\sigma_C + \sigma_D)/2}$  sendo um elemento dessa matriz:

$$\langle \sigma_C | M_{campo} | \sigma_D \rangle = e^{K_2(\sigma_C + \sigma_D)/2} \quad (2.42)$$

A matriz  $L_0$  é definida agora como

$$\langle \sigma_A | L_0 | \sigma_C \sigma_D \rangle \equiv \langle \sigma_A | M_0 | \sigma_C \rangle \langle \sigma_A | M_0 | \sigma_D \rangle \langle \sigma_C | M_{campo} | \sigma_D \rangle \quad (2.43)$$

e a função de partição  $Z_1$  fica

$$Z_1 = \sum_{\sigma_A} \sum_{\sigma_B} \sum_{\sigma_C} \sum_{\sigma_D} \langle \sigma_A | L_0 | \sigma_C \sigma_D \rangle \langle \sigma_C \sigma_D | L_0^T | \sigma_B \rangle \quad (2.44)$$

E daí,  $M_1 = L_0 L_0^T$  é obtida como de praxe. Com a construção da matriz dos termos de campo, Eq.(2.42), faz-se necessário apenas incluir mais um fator na definição da matriz auxiliar  $L_0$  e pronto.

Aplicando ao modelo de Ising, a matriz de campo será dada por

$$M_{campo} = \begin{pmatrix} e^{K_2(\sigma^1 + \sigma^1)/2} & e^{K_2(\sigma^1 + \sigma^2)/2} \\ e^{K_2(\sigma^2 + \sigma^1)/2} & e^{K_2(\sigma^2 + \sigma^2)/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{K_2} & 1 \\ 1 & e^{-K_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_m & c_m \\ c_m & b_m \end{pmatrix} \quad (2.45)$$



Assim, a matriz auxiliar  $L_0$  ficará

$$L_0 = \begin{pmatrix} a_0^2 a_m & a_0 b_0 c_m & a_0 b_0 c_m & b_0^2 b_m \\ b_0^2 a_m & a_0 b_0 c_m & a_0 b_0 c_m & a_0^2 b_m \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

e a matriz de transferência da geração 1, dada por  $M_1 = L_0 L_0^T$ ,

$$M_1 = \begin{pmatrix} a_0^4 a_m^2 + 2a_0^2 b_0^2 c_m^2 + b_0^4 b_m^2 & a_0^2 b_0^2 a_m^2 + 2a_0^2 b_0^2 c_m^2 + a_0^2 b_0^2 b_m^2 \\ a_0^2 b_0^2 a_m^2 + 2a_0^2 b_0^2 c_m^2 + a_0^2 b_0^2 b_m^2 & b_0^4 a_m^2 + 2a_0^2 b_0^2 c_m^2 + a_0^4 b_m^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ b_1 & d_1 \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Com a inclusão do campo, a matriz  $M_1$  não tem a mesma forma da matriz  $M_0$ . Porém, a forma da MT das gerações seguintes é a mesma da MT da Eq.(2.47). Então basta redefinir os elementos da matriz  $M_0$  de maneira que esta tenha a forma da MT acima.

De maneira geral, para a RHD com  $d_f = 2$ , tem-se:

$$\langle i | M_{campo} | j \rangle = e^{K_2(\sigma^i + \sigma^j)/2} \quad (2.48)$$

$$\langle i | L_{n-1} | j k \rangle \equiv \langle i | M_{n-1} | j \rangle \langle i | M_{n-1} | k \rangle \langle j | M_{campo} | k \rangle \quad (2.49)$$

mantendo-se  $M_n = L_{n-1} L_{n-1}^T$ .

Pelo exposto, a generalização para o caso da RHD com  $d_f = 3$  é trivial. Apenas é preciso levar em conta os termos de campo nos dois novos sítios que aparecem nessa rede. A definição da matriz de campo é a mesma da Eq.(2.48), e a Eq.(2.39) é atualizada para

$$\langle i | L_{n-1} | j k l m \rangle = \langle i | M_{n-1} | j \rangle \langle i | M_{n-1} | k \rangle \langle i | M_{n-1} | l \rangle \langle i | M_{n-1} | m \rangle \langle j | M_{campo} | k \rangle \langle l | M_{campo} | m \rangle \quad (2.50)$$

Essa é a formulação do método de MT na RHD com  $d_f = 2$  e  $d_f = 3$ , com e sem a inclusão de campo externo. A seguir, serão obtidos as funções termodinâmicas de interesse para os modelos de Ising e Potts na RHD, sem campo externo.

## 2.1 Mapas para os modelos de Ising e Potts e Comprimento de Correlação

Para o modelo de Ising na RHD com  $b = p = 2$ , dois sítios internos e duas ligações partindo do sítio raiz (na primeira geração), a MT para a  $n$ -ésima geração é dada por

$$M_n = \begin{pmatrix} a_n & b_n \\ b_n & a_n \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

em que os elementos são dados pela Eq. (2.30). Esses elementos podem ser obtidos iterativamente, partindo-se da MT inicial dada pela Eq. (2.4). A partir daqui, escreve-se a energia livre, dada por Eq. (2.35).

Ao realizar o mesmo procedimento para a RHD com  $b = 2$  e  $p = 4$ , tem-se que a MT  $M_n$  tem a mesma forma de Eq.(2.51), mas os elementos são dados por

$$\begin{aligned} a_{n+1} &= (a_n^2 + b_n^2)^4 \\ b_{n+1} &= 16a_n^4 b_n^4 \end{aligned} \quad (2.52)$$

De maneira geral, para uma RHD com  $b = 2$ , para valores inteiros de  $p$ , tem-se

$$\begin{aligned} a_{n+1} &= (a_n^2 + b_n^2)^p \\ b_{n+1} &= 2^p a_n^p b_n^p \end{aligned} \quad (2.53)$$

com a MT  $M_n$  mantendo a mesma estrutura de Eq. (2.51). Como o maior autovalor de  $M_n$  é  $a_n + b_n$ , a energia livre fica

$$f_{n+1} = \frac{2pN_n}{N_{n+1}} f_n - \frac{kT}{N_{n+1}} \ln \left[ \frac{(1 + \beta_n^2)^p + 2^p \beta_n^p}{(1 + \beta_n)^{2p}} \right] \quad (2.54)$$

com  $\beta_n$  dada pela Eq. (2.36) e o seu mapa dado por

$$\beta_{n+1} = \frac{2^p \beta_n^p}{(1 + \beta_n^2)^p} \quad (2.55)$$

Para o modelo de Potts de  $q$ -estados, cuja hamiltoniana é

$$\mathcal{H}_p = -J_p \sum_{(i,j)} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \quad (2.56)$$

com  $\delta_{\sigma_i \sigma_j}$  denotando a delta de Kronecker e  $\sigma_i = 1, 2, \dots, q$ .

A MT para a  $n$ -ésima geração da RHD com  $b = 2$  e qualquer valor inteiro de  $p$  é da forma

$$M_n = \begin{pmatrix} a_n & b_n & b_n & \dots \\ b_n & a_n & b_n & \dots \\ b_n & b_n & a_{nn} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}_{q \times q} \quad (2.57)$$

em que os elementos dessa MT são

$$\begin{aligned} a_{n+1} &= [a_n^2 + (q-1)b_n^2]^p \\ b_{n+1} &= b_n^p [2a_n + (q-2)b_n]^p \end{aligned} \quad (2.58)$$

Para os sítios-raiz, temos  $a_0 = e^{K_p}$  e  $b_n = 1$ , com  $K_p = \beta J_p$ .

Os autovalores de Eq. (2.57) são

$$\begin{aligned} \Lambda_n &= a_n + (q-1)b_n \\ K_n &= a_n - b_n \end{aligned} \quad (2.59)$$

com  $K_n$  sendo o autovalor degenerado.

Portanto, o mapa da energia livre para o modelo de Potts de  $q$ -estados na RHD com  $b = 2$  é

$$f_{n+1} = \frac{2pN_n}{N_{n+1}} f_n - \frac{kT}{N_{n+1}} \ln \left\{ \frac{(q-1)\beta_n^p [(q-2)\beta_n + 2]^p + [(q-1)\beta_n^2 + 1]^p}{[1 + (q-1)\beta_n]^{2p}} \right\} \quad (2.60)$$

em que

$$\beta_{n+1} = \frac{b_{n+1}}{a_{n+1}} = \frac{\beta_n^p [2 + (q-2)\beta_n]^p}{[1 + (q-1)\beta_n^2]^p} \quad (2.61)$$

A partir dos mapas para a energia livre, obtém-se o calor específico, por diferenciação direta ou numérica.

## Comprimento de Correlação

Como o calor específico (ou outra função resposta) está relacionado com flutuações no equilíbrio, sua divergência (se houver) implica que essas flutuações estão correlacionadas sobre longas distâncias. A função de correlação conectada de dois sítios que estão a  $R$  sítios de distância é definida como [87, 88]

$$G_R = \langle \sigma_1 \sigma_R \rangle - \langle \sigma_1 \rangle \langle \sigma_R \rangle \quad (2.62)$$

em que  $\langle \dots \rangle$  denota uma média térmica.

Tipicamente, tal influência ocorre em uma distância característica  $\xi$  denominada *comprimento de correlação*. Para grandes distâncias entre sítios,  $R > \xi$ , sabe-se que a função de correlação decai exponencialmente

$$G_R \sim e^{-R/\xi} \quad (2.63)$$

Assim, o comprimento de correlação do sistema pode ser definido como

$$\xi^{-1} = \lim_{R \rightarrow \infty} \left( -\frac{1}{R} \ln G_R \right) \quad (2.64)$$

No limite termodinâmico, pode-se mostrar que [88]

$$\xi = \left( \ln \frac{\Lambda}{K} \right)^{-1} \quad (2.65)$$

em que  $\Lambda$  e  $K$  são o maior e o segundo menor autovalores da MT, respectivamente. Nos modelos de Ising e Potts existem apenas dois autovalores, de forma que  $\xi$  é também o menor autovalor. No caso do modelo MSZ há um total de 4 autovalores que podem ser expressos analiticamente em função dos elementos de matriz. Para a  $n$ -ésima geração da RHD, pode-se definir o comprimento de correlação como

$$\xi_n = \frac{2^n}{\ln \left( \frac{\Lambda_n}{K_n} \right)} \quad (2.66)$$

em que  $2^n$  é o número de ligações conectando o menor caminho entre dois extremos da  $n$ -ésima geração.

Desse modo, o mapa para o comprimento de correlação fica

$$\begin{aligned}
 \xi_{n+1} &= \frac{2^{n+1}}{\ln\left(\frac{\Lambda_{n+1}}{K_{n+1}}\right)} \\
 &= \frac{2^n}{\ln\left(\frac{\Lambda_n}{K_n}\right)} \frac{2 \ln\left(\frac{\Lambda_n}{K_n}\right)}{\ln\left(\frac{\Lambda_{n+1}}{K_{n+1}}\right)} \\
 &= \frac{\xi_n \ln\left(\frac{\Lambda_n}{K_n}\right)}{\ln\left[\left(\frac{\Lambda_{n+1}}{K_{n+1}}\right)^{1/2} \frac{\Lambda_n K_n}{\Lambda_n}\right]} \\
 &= \frac{\xi_n}{1 + \frac{\xi_n}{2^n} \ln\left[\left(\frac{\Lambda_{n+1}}{K_{n+1}}\right)^{1/2} \frac{K_n}{\Lambda_n}\right]}
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

O comprimento de correlação é útil na determinação da temperatura crítica de uma transição de fase contínua pois diverge ( $\xi \rightarrow \infty$ ) quando  $T < T_c$  e tende a zero quando  $T > T_c$ .

## 2.2 Resultados

Fazendo  $k = J = 1$ , e iterando os mapas até a geração  $n = 50$ , com um intervalo (passo de iteração)  $\Delta T = 10^{-4}$ , obtém-se a entropia por sítio, o calor específico e o comprimento de correlação de acordo com os gráficos abaixo.

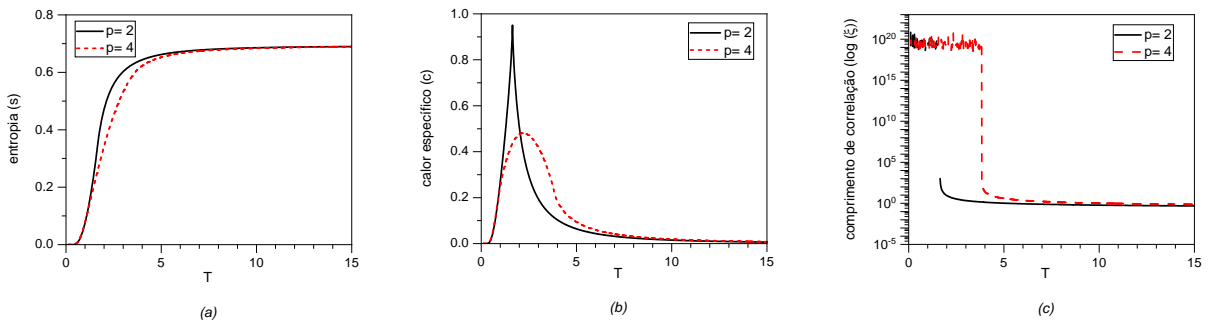


Figura 14 – (a) Entropia, (b) calor específico e (c) comprimento de correlação do modelo de Ising na rede RHD de dimensões  $d_f = 2$  ( $p = 2$ ) e  $d_f = 3$  ( $p = 4$ ). Para  $p = 2$ , tem-se  $T_c = 1,641$  e para  $p = 4$ , tem-se  $T_c = 3,830$ .

A divergência do comprimento de correlação mostra que o modelo de Ising apresenta transição de fase contínua em ambas as redes RHD analisadas, Fig. (14). O modelo de Potts de três estados ( $q = 3$ ) também apresenta transições contínuas.

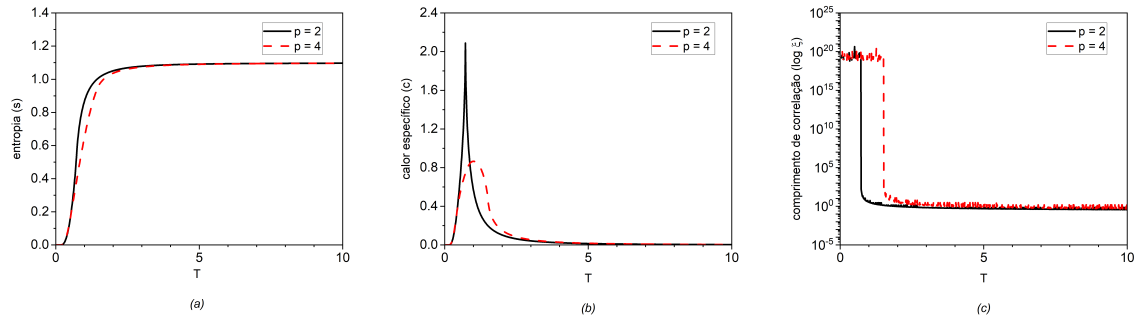


Figura 15 – (a) Entropia, (b) calor específico e (c) comprimento de correlação do modelo de Potts de 3 estados na rede RHD de dimensões  $d_f = 2$  ( $p = 2$ ) e  $d_f = 3$  ( $p = 4$ ). Para  $p = 2$ , tem-se  $T_c = 0,721$  e para  $p = 4$ , tem-se  $T_c = 1,515$ .

O comportamento na vizinhança do ponto crítico  $T_c$  é caracterizado pelos expoentes críticos

$$|c - c_0| \sim t^{-\alpha}, \quad T > T_c \quad (2.68)$$

$$\xi \sim t^{-\nu}, \quad T > T_c \quad (2.69)$$

em que

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (2.70)$$

Os expoentes obtidos são mostrados na tabela abaixo e estão de acordo com as referências [79, 89] para o modelo de Ising, e [90, 91] para o modelo de Potts.

Tabela 1 – Expoentes críticos para os modelos de Ising e Potts nas redes RHD.

	$p = 2$		$p = 4$	
	$\nu$	$\alpha$	$\nu$	$\alpha$
Ising	1,31	-0,68	1,064	-0,9
Potts ( $q = 3$ )	1,16	-0,418	0,98	-0,78



## 3 Modelo de Maier-Saupe-Zwanzig na RHD com $d_f = 2$

Neste capítulo será utilizado o método de MT em RHD com  $p = 2$ , i.e., com duas ligações saindo dos sítios-raiz na primeira geração, para obter os mapas do comprimento de correlação e da energia livre e suas derivadas do modelo de Maier-Saupe com a simplificação de Zwanzig para cristais líquidos nemáticos. Por simplicidade de exposição, primeiro serão obtidos os mapas para a hamiltoniana de MSZ sem termo de campo externo, em que serão obtidos os mapas para o comprimento de correlação e calor específico, e depois serão obtidos os mapas para os parâmetros de ordem e a susceptibilidade, com a inclusão do termo de campo externo na hamiltoniana.

### 3.1 MSZ na RHD sem campo

Como anteriormente definida, a hamiltoniana de MS é [33]

$$\mathcal{H}_0 = -\epsilon \sum_{(i,j)} \mathbf{\Omega}_i \cdot \mathbf{\Omega}_j = -\epsilon \sum_{(i,j)} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \Omega_i^{\alpha\beta} \Omega_j^{\alpha\beta} \quad (3.1)$$

em que  $\epsilon$  é um parâmetro positivo,  $(i, j)$  indica uma soma sobre pares de primeiros vizinhos nos sítios  $i$  e  $j$ , e  $\Omega_i^{\alpha\beta}$  são as componentes do tensor de rank 2 com traço nulo associado com uma molécula no sítio  $i$ ,  $\mathbf{\Omega}_i$ ; e  $\mathbf{\Omega}_i \cdot \mathbf{\Omega}_j = \text{Tr}(\mathbf{\Omega}_i \mathbf{\Omega}_j)$ . A matriz de momento de quadrupolo  $\mathbf{\Omega}_i$ ,  $3 \times 3$ , pode ter seus autovalores escritos como  $\lambda_1 = -1 + \Delta$ ,  $\lambda_2 = -1 - \Delta$  e  $\lambda_3 = 2$ , em que  $\Delta$ , conectado com as dimensões da molécula, é um parâmetro que ajusta a sua biaxialidade. Fazendo uso da discretização de direções assumidas por uma molécula, proposta por Zwanzig [38], isto é, assumindo que os eixos moleculares principais estão restritos a estarem nas três direções cartesianas do laboratório,  $\mathbf{\Omega}_i$  só poderá assumir um dos seis estados abaixo:

$$\mathbf{\Omega}_i^{(1)} = \begin{pmatrix} -1 - \Delta & 0 & 0 \\ 0 & -1 + \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (3.2) \quad \mathbf{\Omega}_i^{(2)} = \begin{pmatrix} -1 + \Delta & 0 & 0 \\ 0 & -1 - \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

$$\mathbf{\Omega}_i^{(3)} = \begin{pmatrix} -1 - \Delta & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 + \Delta \end{pmatrix} \quad (3.4) \quad \mathbf{\Omega}_i^{(4)} = \begin{pmatrix} -1 + \Delta & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 - \Delta \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

$$\mathbf{\Omega}_i^{(5)} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 - \Delta & 0 \\ 0 & 0 & -1 + \Delta \end{pmatrix} \quad (3.6) \quad \mathbf{\Omega}_i^{(6)} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 + \Delta & 0 \\ 0 & 0 & -1 - \Delta \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Pode-se construir  $\mathbf{\Omega}$  da seguinte maneira (ver Apêndice de [33]). Considerando uma molécula nemática de massa  $m$  possuindo formato de paralelepípedo, de dimensões  $a, b$  e  $c$ , o tensor de inércia  $\mathbf{I}$  da molécula em um referencial que coincide com os eixos principais da molécula é

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{12}m(b^2 + c^2) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{12}m(a^2 + c^2) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{12}m(a^2 + b^2) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

cujos traço é dado por  $\text{Tr}(\mathbf{I}) = (1/6)m(a^2 + b^2 + c^2)$ .

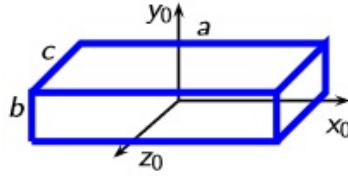


Figura 16 – Uma molécula nemática intrinsecamente biaxial pode ser modelada por um paralelepípedo.

O tensor de quadrupolo de massa então pode ser escrito como

$$\Omega_{ij} = I_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij} \text{Tr}(\mathbf{I}) \quad (3.9)$$

em que  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker. Assim,

$$\mathbf{\Omega} = \frac{1}{36}m \begin{pmatrix} -2a^2 + b^2 + c^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 - 2b^2 + c^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 + b^2 - 2c^2 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Fatorando um dos termos diagonais,  $\Omega_{zz}$ , e.g., obtém-se

$$\mathbf{\Omega} = \Omega_{zz} \begin{pmatrix} \frac{-2a^2 + b^2 + c^2}{a^2 + b^2 - 2c^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a^2 - 2b^2 + c^2}{a^2 + b^2 - 2c^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

E pela condição de traço nulo, pode-se definir

$$\Delta = 3 \frac{b^2 - a^2}{a^2 + b^2 - 2c^2} \quad (3.12)$$



E assim escrevemos o tensor de quadrupolo  $\Omega$  como

$$\Omega = \Omega_{zz}/2 \begin{pmatrix} -1 + \Delta & 0 & 0 \\ 0 & -1 - \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

$$\Delta = 3 \frac{b^2 - a^2}{a^2 + b^2 - 2c^2} \quad (3.14)$$

$$\Omega = \Omega_{zz}/2 \begin{pmatrix} -1 + \Delta & 0 & 0 \\ 0 & -1 - \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Se  $a = b \ll c$ , então  $\Delta = 0$ : tem-se uma fase intrinsecamente uniaxial com moléculas prolatas.

Se  $a = b \gg c$ , então  $\Delta = 0$ : tem-se uma fase intrinsecamente uniaxial com moléculas oblatas.

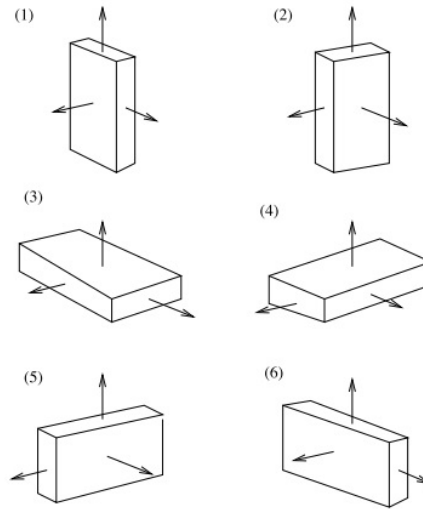


Figura 17 – Seis possíveis orientações moleculares no modelo de MSZ. Cada uma delas - representada por uma das matrizes Eq.(3.2-3.7) - pode ser obtida a partir de outra através de rotações apropriadas [10].

Assim, cada estado  $\Omega_i^{(k)}$ , para  $k = 1, \dots, 6$ , pode ser obtido a partir do outro por meio de rotações, Fig.(17). Se  $\Delta = 0$ , o modelo é intrinsecamente uniaxial e equivalente a um modelo de Potts de três estados. Se  $\Delta \neq 0$ , pode-se descrever uma transição para uma fase biaxial. Para  $\Delta < 1$ , estes estados representam moléculas prolatas; e para  $\Delta > 1$ , representam moléculas oblatas.

Para estudar esse modelo (Eq.(3.1)) numa RHD usando o método de MT descrito na seção anterior, primeiro obtém-se a MT  $M_0$  para a geração 0, ou seja,  $(M_0)_{ij} =$

$\exp(\beta\epsilon \text{Tr}(\mathbf{\Omega}^{(i)}\mathbf{\Omega}^{(j)}))$ . A matriz com as energias de interação  $\text{Tr}(\mathbf{\Omega}^{(i)}\mathbf{\Omega}^{(j)})$  é

$$\begin{pmatrix} 2(\Delta^2 + 3) & 6 - 2\Delta^2 & \Delta^2 + 6\Delta - 3 & -\Delta^2 - 3 & -\Delta^2 - 3 & \Delta^2 - 6\Delta - 3 \\ 6 - 2\Delta^2 & 2(\Delta^2 + 3) & -\Delta^2 - 3 & \Delta^2 - 6\Delta - 3 & \Delta^2 + 6\Delta - 3 & -\Delta^2 - 3 \\ \Delta^2 + 6\Delta - 3 & -\Delta^2 - 3 & 2(\Delta^2 + 3) & 6 - 2\Delta^2 & \Delta^2 - 6\Delta - 3 & -\Delta^2 - 3 \\ -\Delta^2 - 3 & \Delta^2 - 6\Delta - 3 & 6 - 2\Delta^2 & 2(\Delta^2 + 3) & -\Delta^2 - 3 & \Delta^2 + 6\Delta - 3 \\ -\Delta^2 - 3 & \Delta^2 + 6\Delta - 3 & \Delta^2 - 6\Delta - 3 & -\Delta^2 - 3 & 2(\Delta^2 + 3) & 6 - 2\Delta^2 \\ \Delta^2 - 6\Delta - 3 & -\Delta^2 - 3 & -\Delta^2 - 3 & \Delta^2 + 6\Delta - 3 & 6 - 2\Delta^2 & 2(\Delta^2 + 3) \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

De modo que a MT  $M_0$  fica

$$\mathbf{M}_0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 & d_0 & d_0 & e_0 \\ b_0 & a_0 & d_0 & e_0 & c_0 & d_0 \\ c_0 & d_0 & a_0 & b_0 & e_0 & d_0 \\ d_0 & e_0 & b_0 & a_0 & d_0 & c_0 \\ d_0 & c_0 & e_0 & d_0 & a_0 & b_0 \\ e_0 & d_0 & d_0 & c_0 & b_0 & a_0 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

em que  $a_0 = \exp((6 + 2\Delta^2)\beta\epsilon)$ ,  $b_0 = \exp((6 - 2\Delta^2)\beta\epsilon)$ ,  $c_0 = \exp((-3 + 6\Delta + \Delta^2)\beta\epsilon)$ ,  $d_0 = \exp((-3 - \Delta^2)\beta\epsilon)$ ,  $e_0 = \exp((-3 - 6\Delta + \Delta^2)\beta\epsilon)$ , e  $\beta = 1/k_B T$ . Usando as relações das Eq.(2.28) e Eq.(2.29) obtém-se a matriz genérica para uma geração  $n$ :

$$\mathbf{M}_n = \begin{pmatrix} a_n & b_n & c_n & d_n & d_n & e_n \\ b_n & a_n & d_n & e_n & c_n & d_n \\ c_n & d_n & a_n & b_n & e_n & d_n \\ d_n & e_n & b_n & a_n & d_n & c_n \\ d_n & c_n & e_n & d_n & a_n & b_n \\ e_n & d_n & d_n & c_n & b_n & a_n \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

cujos elementos são dados por:

$$\begin{aligned} a_{n+1} &= (a_n^2 + b_n^2 + c_n^2 + 2d_n^2 + e_n^2)^2 \\ b_{n+1} &= 4(a_n b_n + d_n(c_n + e_n))^2 \\ c_{n+1} &= 4(a_n c_n + d_n(b_n + e_n))^2 \\ d_{n+1} &= (2a_n d_n + b_n(c_n + e_n) + c_n e_n + d_n^2)^2 \\ e_{n+1} &= 4(a_n e_n + b_n d_n + c_n d_n)^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Os autovalores não degenerados de  $M_n$  são

$$\begin{aligned} \Lambda_n &= a_n + b_n + c_n + 2d_n + e_n \\ K_n &= a_n - d_n + \sqrt{b_n^2 - b_n c_n - b_n e_n + c_n^2 - c_n e_n + e_n^2} \\ I_n &= a_n - b_n - c_n + 2d_n - e_n \\ \Theta_n &= a_n - d_n - \sqrt{b_n^2 - b_n c_n - b_n e_n + c_n^2 - c_n e_n + e_n^2} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Claramente, o maior autovalor é  $\Lambda_n$  e, assim, a energia livre por sítio pode ser escrita como  $f_n = -(kT/N_n) \ln \Lambda_n$ . Em vez de usar  $\Lambda_{n+1}$  para obter o mapa para a energia livre será usado o maior elemento de  $\Lambda_n$  para simplificar os cálculos. Desse modo, define-se

$$\bar{f}_n = -\frac{kT}{N_n} \ln(a_n) \quad (3.21)$$

e o mapa para a energia livre, por meio da Eq.(3.20), fica:

$$\bar{f}_{n+1} = \frac{4N_n \bar{f}_n}{N_{n+1}} - \frac{T}{N_{n+1}} \ln \left[ (\beta_n^2 + \gamma_n^2 + 2\delta_n^2 + \epsilon_n^2 + 1)^2 \right] \quad (3.22)$$

com  $\beta_n = b_n/a_n$ ,  $\gamma_n = c_n/a_n$ ,  $\delta_n = d_n/a_n$ ,  $\epsilon_n = d_n/a_n$ , e

$$\begin{aligned} \beta_{n+1} &= \frac{4(\beta_n + \delta_n(\gamma_n + \epsilon_n))^2}{(\beta_n^2 + \gamma_n^2 + 2\delta_n^2 + \epsilon_n^2 + 1)^2} \\ \gamma_{n+1} &= \frac{4(\delta_n(\beta_n + \epsilon_n) + \gamma_n)^2}{(\beta_n^2 + \gamma_n^2 + 2\delta_n^2 + \epsilon_n^2 + 1)^2} \\ \delta_{n+1} &= \frac{(\beta_n(\gamma_n + \epsilon_n) + \gamma_n\epsilon_n + \delta_n^2 + 2\delta_n)^2}{(\beta_n^2 + \gamma_n^2 + 2\delta_n^2 + \epsilon_n^2 + 1)^2} \\ \epsilon_{n+1} &= \frac{4(\beta_n\delta_n + \gamma_n\delta_n + \epsilon_n)^2}{(\beta_n^2 + \gamma_n^2 + 2\delta_n^2 + \epsilon_n^2 + 1)^2} \end{aligned} \quad (3.23)$$

pois, no limite termodinâmico,  $\bar{f}_n$  convergirá para  $f_n$ . Com isso, são calculadas as derivadas da Eq.(3.22) para obter a entropia por sítio,  $s(T) = -d\bar{f}_{n+1}/dT$ , e o calor específico,  $c(T) = -Td^2\bar{f}_{n+1}/dT^2$ .

Com os autovalores da MT, Eq.(3.20), pode-se definir três comprimentos de correlação

$$\xi_n^{(1)} = \frac{2^n}{\ln \left( \frac{\Lambda_n}{K_n} \right)} \quad (3.24)$$

$$\xi_n^{(2)} = \frac{2^n}{\ln \left( \frac{\Lambda_n}{I_n} \right)} \quad (3.25)$$

$$\xi_n^{(3)} = \frac{2^n}{\ln \left( \frac{\Lambda_n}{\Theta_n} \right)} \quad (3.26)$$

e assim obtêm-se os mapas

$$\xi_{n+1}^{(1)} = \frac{\xi_n}{1 + \frac{\xi_n}{2^n} \ln \left( \frac{K_n}{\sqrt{K_{n+1}}} \frac{\sqrt{\Lambda_{n+1}}}{\Lambda_n} \right)} \quad (3.27)$$

$$\xi_{n+1}^{(2)} = \frac{\xi_n}{1 + \frac{\xi_n}{2^n} \ln \left( \frac{I_n}{\sqrt{I_{n+1}}} \frac{\sqrt{\Lambda_{n+1}}}{\Lambda_n} \right)} \quad (3.28)$$

$$\xi_{n+1}^{(3)} = \frac{\xi_n}{1 + \frac{\xi_n}{2^n} \ln \left( \frac{\Theta_n}{\sqrt{\Theta_{n+1}}} \frac{\sqrt{\Lambda_{n+1}}}{\Lambda_n} \right)} \quad (3.29)$$

Como será visto no próximo capítulo, esses comprimentos de correlação serão importantes na descrição das transições que ocorrem no modelo.

## 3.2 Hamiltoniana com termo de campo

A contribuição de um campo externo genérico pode ser escrita como:

$$\mathcal{H}_{\text{campo}} = - \sum_i \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} \left[ h_x \Omega_i^{\alpha\beta} \delta(\alpha, x) \delta(\beta, x) + h_y \Omega_i^{\alpha\beta} \delta(\alpha, y) \delta(\beta, y) \right] \quad (3.30)$$

em que, por simplicidade e clareza, foram escolhidas arbitrariamente as direções  $x$  e  $y$  como as direções para o alinhamento dos nematógenos que caracterizam os dois parâmetros de ordem. As cinco escolhas restantes possíveis darão resultados equivalentes. Os termos  $\delta(\alpha, \beta)$  são deltas de Kronecker e servem para selecionar as componentes de  $\mathbf{\Omega}$  em que o campo externo irá atuar. Definições semelhantes podem ser encontradas em [92, 93, 94, 37].

A hamiltoniana total, portanto, é

$$\mathcal{H}^{\text{total}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{campo}} \quad (3.31)$$

O grau de ordenamento das moléculas de cristais líquidos em uma dada fase é quantificado pelo parâmetro de ordem tensorial  $\mathbf{Q} \equiv \langle \mathbf{\Omega} \rangle$ , que é uma média térmica sobre a distribuição de orientação moleculares. Introduzindo  $s_x = \sum_i \Omega_i^{xx} / N$  e  $s_y = \sum_i \Omega_i^{yy} / N$ , em que  $N$  é o número de sítios, os parâmetros de ordem escalares  $m_x$  e  $m_y$  são definidos como

$$m_x \equiv \langle s_x \rangle = \frac{1}{Z} \sum s_x e^{-\beta \mathcal{H}} = - \frac{\partial f}{\partial h_x} \quad (3.32)$$

$$m_y \equiv \langle s_y \rangle = \frac{1}{Z} \sum s_y e^{-\beta \mathcal{H}} = - \frac{\partial f}{\partial h_y} \quad (3.33)$$

em que

$$Z = \sum_{\mathbf{\Omega}} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (3.34)$$

é a função de partição do sistema, com uma soma sobre todos os conjuntos de estados  $\{\mathbf{\Omega}\}$  de todos os nematógenos no sistema, e  $f = -(kT/N) \ln Z$  é a energia livre por partícula. Com isso, os parâmetros de ordem são obtidos por diferenciação direta da energia livre. Por fim, a conexão com os parâmetros de ordem escalares  $S$  e  $\eta$  é feita escrevendo-se  $\mathbf{Q}$  na sua forma diagonal [2]:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S - \eta) & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}(S - \eta) \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

para  $\Delta \leq 1$

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S - \eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S + \eta) & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

para  $\Delta > 1$ . Esta escolha leva a  $S > 0$  na fase uniaxial prolata, que é o esperado para  $\Delta < 1$ , e  $S < 0$  na fase uniaxial oblata, esperado para  $\Delta > 1$ .

Da discussão precedente é possível também escrever

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} m_x & 0 & 0 \\ 0 & m_y & 0 \\ 0 & 0 & -m_x - m_y \end{pmatrix}, \quad (3.37)$$

E comparando com as Eq.(3.35) e Eq.(3.36) pode-se explicitar  $S$  e  $\eta$  como

$$\begin{cases} S = m_x \\ \eta = m_x + 2m_y \end{cases} \quad (3.38)$$

para  $\Delta \leq 1$ , e

$$\begin{cases} S = -m_x - m_y \\ \eta = m_x - m_y \end{cases} \quad (3.39)$$

para  $\Delta > 1$ .

Se  $S = \eta = 0$ , o sistema está em um sistema isotrópico; Se  $S \neq 0$  e  $\eta = 0$ , o sistema está em um estado uniaxial ordenado; Se  $S \neq 0$ ,  $\eta \neq 0$ , o sistema está em um estado biaxial.

Prosseguindo com método de MT para a hamiltoniana total, primeiramente obtém-se a matriz com a contribuição do campo. Assim, de acordo com a Eq.(2.42),

$$\mathbb{M}_x^{\text{campo}} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_x & \mathbf{b}_x & \mathbf{a}_x & \mathbf{b}_x & \mathbf{c}_x & \mathbf{c}_x \\ \mathbf{b}_x & \mathbf{d}_x & \mathbf{b}_x & \mathbf{d}_x & \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_x \\ \mathbf{a}_x & \mathbf{b}_x & \mathbf{a}_x & \mathbf{b}_x & \mathbf{c}_x & \mathbf{c}_x \\ \mathbf{b}_x & \mathbf{d}_x & \mathbf{b}_x & \mathbf{d}_x & \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_x \\ \mathbf{c}_x & \mathbf{e}_x & \mathbf{c}_x & \mathbf{e}_x & \mathbf{f}_x & \mathbf{f}_x \\ \mathbf{c}_x & \mathbf{e}_x & \mathbf{c}_x & \mathbf{e}_x & \mathbf{f}_x & \mathbf{f}_x \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

em que  $\mathbf{a}_x = \exp(\beta h_x(-1 - \Delta))$ ,  $\mathbf{b}_x = \exp(-\beta h_x)$ ,  $\mathbf{c}_x = \exp(\beta h_x(1 - \Delta)/2)$ ,  $\mathbf{d}_x = \exp(\beta h_x(-1 + \Delta))$ ,  $\mathbf{e}_x = \exp(\beta h_x(1 + \Delta)/2)$  e  $\mathbf{f}_x = \exp(2\beta h_x)$  e  $h_x$  é a componente do campo externo na direção  $x$  (Eq. 3.30).

E

$$\mathbb{M}_y^{\text{campo}} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_y & \mathbf{b}_y & \mathbf{c}_y & \mathbf{c}_y & \mathbf{b}_y & \mathbf{a}_y \\ \mathbf{b}_y & \mathbf{d}_y & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_y & \mathbf{d}_y & \mathbf{b}_y \\ \mathbf{c}_y & \mathbf{e}_y & \mathbf{f}_y & \mathbf{f}_y & \mathbf{e}_y & \mathbf{c}_y \\ \mathbf{c}_y & \mathbf{e}_y & \mathbf{f}_y & \mathbf{f}_y & \mathbf{e}_y & \mathbf{c}_y \\ \mathbf{b}_y & \mathbf{d}_y & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_y & \mathbf{d}_y & \mathbf{b}_y \\ \mathbf{a}_y & \mathbf{b}_y & \mathbf{c}_y & \mathbf{c}_y & \mathbf{b}_y & \mathbf{a}_y \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

em que  $\mathbf{a}_y = \exp(\beta h_y(-1 + \Delta))$ ,  $\mathbf{b}_y = \exp(-\beta h_y)$ ,  $\mathbf{c}_y = \exp(\beta h_y(1 + \Delta)/2)$ ,  $\mathbf{d}_y = \exp(\beta h_y(-1 - \Delta))$ ,  $\mathbf{e}_y = \exp(\beta h_y(1 - \Delta)/2)$  e  $\mathbf{f}_y = \exp(2\beta h_y)$  e  $h_y$  é a componente do campo externo na direção  $y$  (Eq. 3.30).

Assim, com a inclusão de campo externo, a MT na geração  $n$  assume a forma

$$\tilde{M}_n = \begin{pmatrix} \tilde{a}_n & \tilde{b}_n & \tilde{c}_n & \tilde{d}_n & \tilde{e}_n & \tilde{f}f_n \\ \tilde{b}_n & \tilde{g}_n & \tilde{h}_n & \tilde{i}_n & \tilde{j}_n & \tilde{k}_n \\ \tilde{c}_n & \tilde{h}_n & \tilde{l}_n & \tilde{m}_n & \tilde{n}_n & \tilde{o}_n \\ \tilde{d}_n & \tilde{i}_n & \tilde{m}_n & \tilde{p}_n & \tilde{q}_n & \tilde{r}_n \\ \tilde{e}_n & \tilde{j}_n & \tilde{n}_n & \tilde{q}_n & \tilde{s}_n & \tilde{t}_n \\ \tilde{f}f_n & \tilde{k}_n & \tilde{o}_n & \tilde{r}_n & \tilde{t}_n & \tilde{u}_n \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

que é obtida via matriz auxiliar  $\tilde{\mathbf{B}}$  por meio do produto  $\tilde{M}_{n+1} = \tilde{B}_n \tilde{B}_n^T$ , veja Eq.(2.49). A MT  $\tilde{M}_n$  continua a ser simétrica, porém o número de elementos independentes aumenta em relação ao caso sem campo. Isso torna as relações de recorrência entre os elementos dessa MT consideravelmente maiores, razão porque foram deixadas para o Apêndice (A). Como a matriz inicial  $\tilde{M}_0$  é matriz que liga os dois sítios-raiz, que não recebem campo externo, os seus elementos são os mesmos da Eq. (3.17), i.e., os elementos correspondentes ( $[\tilde{M}_0]_{11} = [M_0]_{11} \dots$ ) são idênticos.

O maior elemento de  $\tilde{M}_n$  é um dos elementos da diagonal principal. Escolhendo  $\tilde{u}_n$  para a definição de  $\bar{f}_n$ , obtemos o seguinte mapa para a energia livre

$$\bar{f}_{n+1} = \frac{4N_n}{N_{n+1}} \bar{f}_n - \frac{T}{N_{n+1}} \ln [\arg] \quad (3.43)$$

em que

$$\begin{aligned} \arg = & \mathbf{a}_x^2 \left( \mathbf{a}_y^2 \tilde{\zeta}_n^4 + 2\mathbf{c}_y^2 \tilde{\zeta}_n^2 \tilde{\sigma}_n^2 + \mathbf{f}_y^2 \tilde{\sigma}_n^4 \right) + 2\mathbf{a}_y^2 \mathbf{c}_x^2 \tilde{\zeta}_n^2 + \mathbf{a}_y^2 \mathbf{f}_x^2 + \\ & 2\mathbf{b}_x^2 \left( \mathbf{b}_y^2 \tilde{\zeta}_n^2 \tilde{\lambda}_n^2 + \tilde{\sigma}_n^2 \left( \mathbf{c}_y^2 \tilde{\zeta}_n^2 + \mathbf{f}_y^2 \tilde{\sigma}_n^2 \right) + \mathbf{e}_y^2 \tilde{\lambda}_n^2 \tilde{\sigma}_n^2 \right) + 2\mathbf{b}_y^2 \mathbf{c}_x^2 \tilde{\zeta}_n^2 \tilde{v}_n^2 + 2\mathbf{b}_y^2 \mathbf{e}_x^2 \tilde{\lambda}_n^2 + \\ & 2\mathbf{b}_y^2 \mathbf{f}_x^2 \tilde{v}_n^2 + 2\mathbf{c}_x^2 \mathbf{c}_y^2 \tilde{\sigma}_n^2 + 2\mathbf{c}_x^2 \mathbf{e}_y^2 \tilde{\sigma}_n^2 \tilde{v}_n^2 + 2\mathbf{c}_y^2 \mathbf{e}_x^2 \tilde{\sigma}_n^2 + \mathbf{d}_x^2 \mathbf{d}_y^2 \tilde{\lambda}_n^4 + 2\mathbf{d}_x^2 \mathbf{e}_y^2 \tilde{\lambda}_n^2 \tilde{\sigma}_n^2 + \\ & \mathbf{d}_x^2 \mathbf{f}_y^2 \tilde{\sigma}_n^4 + 2\mathbf{d}_y^2 \mathbf{e}_x^2 \tilde{\lambda}_n^2 \tilde{v}_n^2 + \mathbf{d}_y^2 \mathbf{f}_x^2 \tilde{v}_n^4 + 2\mathbf{e}_x^2 \mathbf{e}_y^2 \tilde{\sigma}_n^2 \tilde{v}_n^2 \end{aligned} \quad (3.44)$$

em que  $\tilde{\zeta}_n = \tilde{f}f_n/\tilde{u}_n$ ,  $\tilde{\sigma}_n = \tilde{o}_n/\tilde{u}_n$ ,  $\tilde{\lambda}_n = \tilde{k}_n/\tilde{u}_n$ ,  $\tilde{v}_n = \tilde{t}_n/\tilde{u}_n$  e  $\tilde{\sigma}_n = \tilde{r}_n/\tilde{u}_n$ . São vinte mapas advindos da razão entre cada elemento de  $\tilde{M}_n$  por  $\tilde{u}_n$ , e que novamente por simplicidade omitimos (ver Apêndice (A)). Com a energia livre, podemos agora calcular as derivadas em relação ao campo para obtermos os parâmetros de ordem a campo nulo e as funções resposta, análogas à susceptibilidade, também a campo nulo.

### 3.3 Resultados na RHD com $d_f = 2$

Os mapas foram iterados com um intervalo de temperatura de  $\delta T = 10^{-2}$ , e até a energia livre atingir uma precisão relativa de  $10^{-15}$  em cada intervalo de temperatura. Observou-se que a precisão ocorria por volta da iteração  $n = 40$ , i.e., com  $N_{40} \sim 10^{22}$  sítios. Adotou-se  $\epsilon = k_B = 1$  por simplicidade. Para cada valor do parâmetro de biaxialidade  $\Delta$  foram obtidos a energia livre, a entropia, o calor específico, o comprimento de correlação, os parâmetros de ordem e as susceptibilidades em função da temperatura.

Nas figuras Fig.(18) são mostradas a energia livre e a entropia para alguns valores do parâmetro de biaxialidade, com ambas sendo funções contínuas da temperatura. Note que, para temperaturas próximas do zero absoluto, a entropia para o caso  $\Delta = 0$  é não nula, enquanto que para os demais valores de  $\Delta$ ,  $s(T = 0) = 0$  - com exceção de  $\Delta = 3$ , que, como será explicado adiante, equivale ao caso em que  $\Delta = 0$ . Essa entropia residual provém da degenerescência do estado fundamental da fase uniaxial. Quando  $\Delta = 0$ , os nematógenos podem estar em dois estados possíveis, correspondendo às duas possibilidades de orientação da fase uniaxial: nematógenos prolatos ou oblatos. Daí, a mesofase possui  $2^N$  microestados distintos no estado fundamental, produzindo uma entropia residual de  $S_0/(kN) = \ln 2$ .

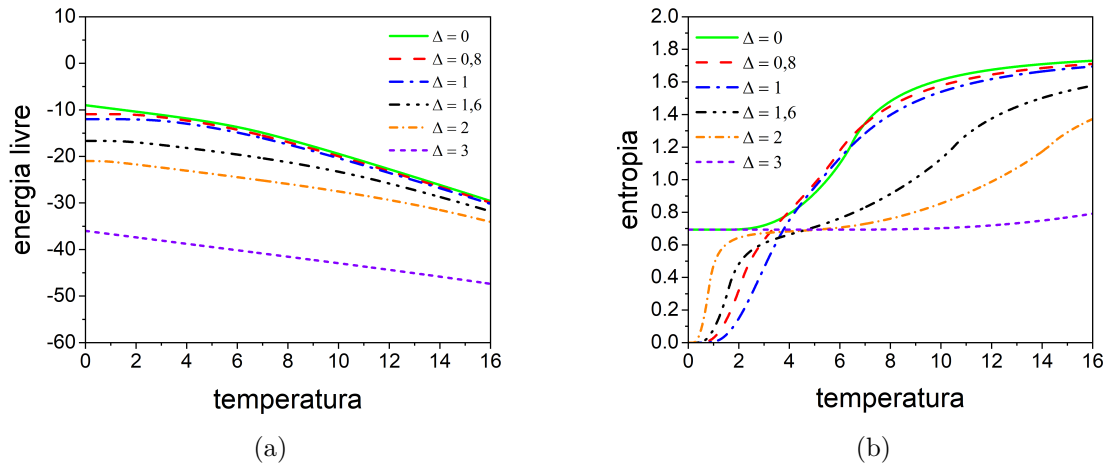


Figura 18 – (a) Energia livre por sítio e (b) entropia por sítio em função da temperatura, para alguns valores do parâmetro de biaxialidade:  $\Delta = 0$  (ausência de biaxialidade);  $\Delta = 0,8$ ;  $\Delta = 1$  (ponto crítico de Landau);  $\Delta = 1,6$ ,  $\Delta = 2$  e  $\Delta = 3$ . Há uma entropia residual  $s(T = 0) \cong 0,6931 = \ln 2$  para o caso sem biaxialidade,  $\Delta = 0$ , e  $\Delta = 3$ . Para os demais valores de  $\Delta$ , a entropia vai a zero quando  $T \rightarrow 0$ .

O calor específico para diversos valores de  $\Delta$  são mostrados na Fig.(19). Constata-se que para  $\Delta = 0$ , caso sem biaxialidade e intrinsecamente uniaxial, apenas um pico surge no calor específico. Mas para o caso com biaxialidade  $\Delta \neq 0$ , com exceção de  $\Delta = 3$ ,

observa-se dois picos: um menor a baixas temperaturas e um maior a altas temperaturas. Em  $\Delta = 3$ , o calor específico possui apenas um pico, porém com máximo localizado a uma temperatura distinta de  $\Delta = 0$ , mais especificamente, tem-se  $T_c(\Delta = 0) = T_c(\Delta = 3)/4$  (conferir no Apêndice B). Desse modo, uma fase intrinsecamente uniaxial reaparece em  $\Delta = 3$ .

A partir de  $\Delta > 3$ , sempre são observados dois picos, cujos máximos estão a temperaturas cada vez maiores. É possível mapear os valores  $\Delta > 3$  nos valores  $1 < \Delta' < 3$  através das transformações  $\Delta' = (\Delta + 3)/(\Delta - 1)$  e  $T' = 4T/(\Delta - 1)^2$  [33, 5]. Para  $\Delta = 1$ , os picos somem cedendo lugar a dois máximos suaves bem próximos um do outro e quase nivelados, Fig.(20). O comprimento de correlação para três valores do parâmetro de

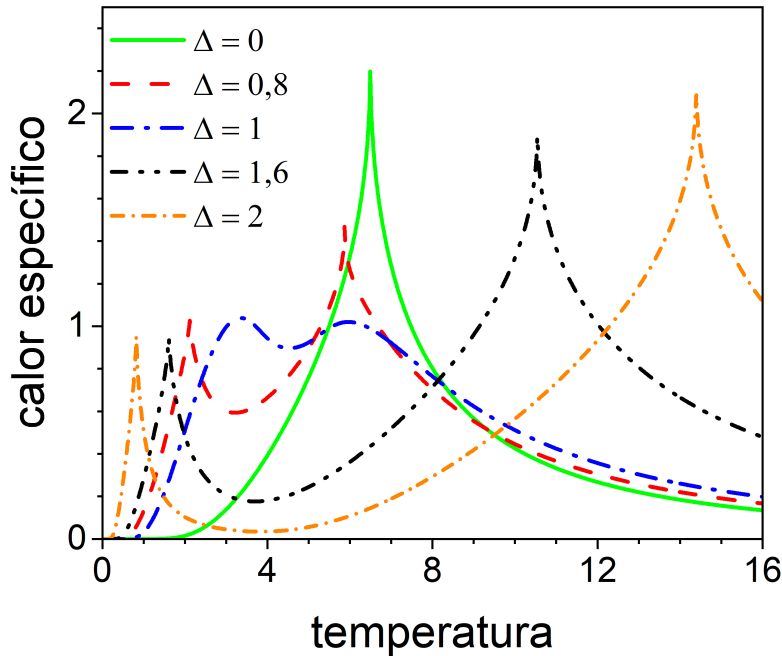


Figura 19 – Calor específico em função da temperatura para alguns valores de  $\Delta$ . Para  $\Delta = 0, 3$  apenas uma cúspide é observada, enquanto que para  $\Delta \notin 0, 1, 3$  duas são observadas. As cúspides menos intensas, a baixas temperaturas, estão associadas à transição biaxial-uniaxial, e as cúspides mais intensas, a altas temperaturas, estão associadas à transição uniaxial-isotrópica.

biaxialidade são mostrados na Fig.(21(a)). Em  $\Delta = 0$ , o comprimento de correlação é infinito até decair em  $T_c = 6,49212\dots$ , mesma temperatura onde está localizada o máximo do calor específico para esse parâmetro. Para exemplificar o caso em que  $\Delta \neq 0$  foi usado o valor  $\Delta = 0,8$ . O comprimento de correlação usual, definido na Eq.(3.27), usando-se ali o primeiro e o segundo maior autovalores, e que começa a decair em  $T_{U-I} = 5,87021\dots$ , nos dá o comprimento de correlação que corresponde à transição isotrópica-uniaxial (UI)  $\xi_U$ . Para se obter o comprimento de correlação correspondente ao comportamento do segundo



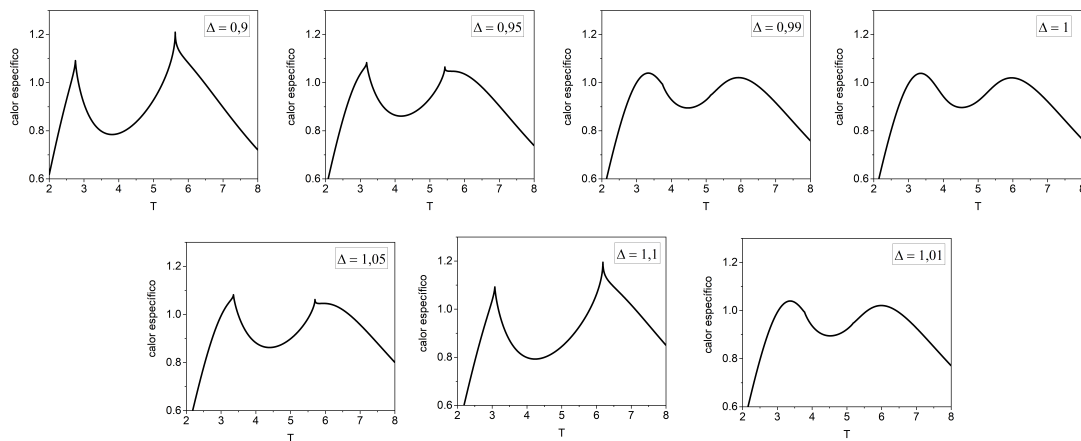


Figura 20 – Comportamento do calor específico em função da temperatura para valores de  $\Delta$  próximos ao ponto de Landau. A partir de  $\Delta = 0,9$ , os picos vão, progressivamente, cedendo lugar a dois máximos suaves. O comportamento em  $0,9 < \Delta < 1$  é simétrico ao comportamento em  $1 < \Delta < 1,1$ . Em  $\Delta = 1$  a curva é totalmente suave: a primeira derivada é contínua e diferenciável.

pico observado,  $\xi_B$ , usa-se o maior e o terceiro maior autovalores, dado pela Eq.(3.28), Fig.(21(b)). A temperatura na qual  $\xi_B$  decai é  $T_{B-U} = 2,1173\dots$ , que é a temperatura crítica que corresponde à transição biaxial-uniaxial (BI). O comprimento de correlação advindo do primeiro e quarto maiores autovalores, Eq.(3.29) é idêntico ao comprimento de correlação da Eq.(3.28).

Quando  $\Delta = 1$ , tanto  $\xi_U$  quanto  $\xi_B$  se igualam, possuindo um mesmo comportamento na temperatura  $T_c^L = 4,58258\dots$ , e portanto. Essa é a temperatura do ponto de Landau, onde as quatro fases se encontram [2, 95]. Assim, no ponto de Landau, há uma transição da fase biaxial diretamente para a fase isotrópica. O ponto de Landau separa completamente duas fases uniaxiais distintas — a fase uniaxial com moléculas prolatas (e.g., bastonetes) e a fase uniaxial com moléculas oblatas (e.g., discos) [6]. Importante ressaltar que em todos os casos estudados no intervalo  $0 \leq \Delta \leq 3$ , as melhores estimativas para os valores das temperaturas críticas (Apêndice B) foram obtidos por meio da divergência do comprimento de correlação, com pelo menos 14 dígitos decimais em acordo com os valores obtidos via grupo de renormalização no espaço real, ver Anexo A.

Portanto, quando o parâmetro de biaxialidade  $\Delta$  é nulo, os nematógenos possuem formato alongado (prolato) ou formato discótico (oblato), e sofrem uma transição de fase contínua de um estado de orientação aleatória para outro no qual um dos seus eixos principais estão alinhados: transição uniaxial-isotrópica(UI). Quando  $\Delta$  é diferente de zero — e  $\Delta < 3$ , pois todos os casos estão no intervalo  $0 \leq \Delta < 3$  — além da transição UI, ocorre uma outra transição contínua entre uma fase uniaxial e outra fase no qual os três

eixos principais estão alinhados, que corresponde à fase biaxial. O diagrama de fase  $(\Delta, T_c)$ ,

Tabela 1 – Expoentes críticos para os modelos de Ising e Potts nas redes DHL.

	$p = 2$		$p = 4$	
	$\nu$	$\alpha$	$\nu$	$\alpha$
Ising	1,31	-0,68	1,064	0,9
Potts ( $q = 3$ )	1,16	0,418	0,98	-0,78



Figura 21 – Comprimentos de correlação para  $\Delta = 0$ ,  $\Delta = 0,8$ ,  $\Delta = 1$  e  $\Delta = 1,6$ . Para  $\Delta = 0,8$  e  $\Delta = 1,6$ , o comprimento de correlação que caracteriza a transição uniaxial-isotrópica,  $\xi_U$ , é obtido usando-se o maior e o segundo maior autovalor da MT. Já  $\xi_B$ , que caracteriza a transição biaxial-uniaxial, utiliza o maior e o terceiro maior autovalor. Em  $\Delta = 1$ ,  $\xi_U$  e  $\xi_B$  se identificam na temperatura de transição. As linhas verticais indicam as temperaturas críticas:  $T_c^{UI} = 6,49\dots$  para  $\Delta = 0$ ;  $T_c^{UI} = 5,87\dots$  e  $T_c^{BU} = 2,11\dots$  para  $\Delta = 0,8$ ;  $T_c^{BI} = 4,58\dots$  para  $\Delta = 1$ ;  $T_c^{UI} = 10,54\dots$  e  $T_c^{BU} = 1,60\dots$  para  $\Delta = 1,6$ .

entre  $0 \leq \Delta \leq 3$ , é mostrado na Fig.(22). Esse diagrama se assemelha aos comumente encontrados na literatura [5, 41, 26, 95]. Entretanto, a transição nemático-isotrópica ou uniaxial-isotrópica é conhecida por ser (fracamente) de primeira ordem, ao contrário do que aqui ocorre. Essa parece ser uma característica devido à RHD pois o modelo MSZ já foi estudado na rede de Bethe, produzindo transição nemático-isotrópica de primeira ordem [31]. Além disso, para o modelo puro de Potts na RHD não foram encontradas nenhuma transição de primeira ordem [90]. De qualquer forma, o modelo de MSZ na RHD reproduz qualitativamente o diagrama de fase obtido para o mesmo modelo em rede quadrada.

Resta caracterizar as transições calculando os expoentes críticos (Fig. 27(a) e 27(b)) para o calor específico,  $c \propto t^{-\alpha}$  e  $c \propto (-t)^{-\alpha'}$ , e para o comprimento de correlação,  $\xi \propto t^{-\nu}$ , em que  $t = |T - T_c|/T_c$  é a temperatura reduzida. Para a transição de fase UI, obtém-se  $\nu_{UI} = 1,204$  e  $\alpha_{UI} = -0,418$ , independente do valor de  $\Delta$ . Estes expoentes são iguais ao do modelo de Potts de três estados na RHD com  $d_f = 2$ . Já para a transição de fase BU, obtemos  $\nu_{BU} = 1,338$  e  $\alpha_{BU} = -0,68$ . Vale ressaltar que o sinal negativo nos expoentes do calor específico implicam apenas que este não diverge. De fato, como visto no Capítulo 2 deste trabalho, as singularidades no calor específico para o modelo de Ising e Potts na RHD com  $d_f = 2$  se caracterizam por cúspides. Os expoentes do modelo MSZ são próximos dos expoentes para o modelo de Ising na RHD com  $d_f = 2$  (ver tabelas (2) e (1)). Ademais, a relação de hiperescala  $\nu d + \alpha = 2$  é verificada com diferença relativa menor que 1%. Para a transição BI, os valores de  $\alpha$  e  $\alpha'$  não puderam ser obtidos dada a suavidade da curva do calor específico para  $\Delta = 1$  e foram calculados pela relação de hiperescala e de Rushbrooke. A confirmação das classes de universalidade podem se confirmar com o cálculo de outros expoentes críticos. Na próxima seção serão mostrados os parâmetros de

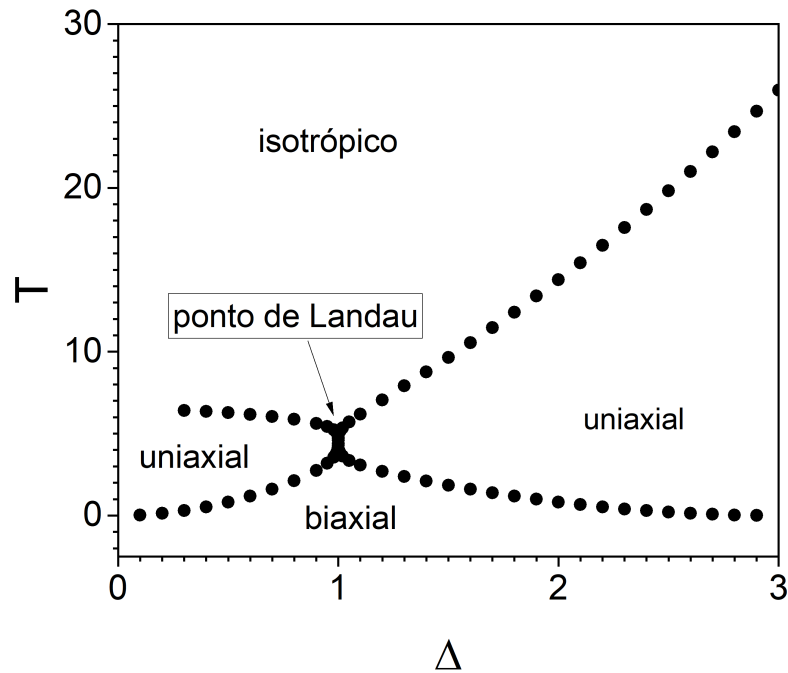


Figura 22 – Diagrama de fase temperatura versus biaxialidade. O ponto de Landau localiza-se em  $(\Delta, T) = (1; 4.582)$ . Cada ponto foi obtido em uma iteração dos mapas com um valor específico do parâmetro de biaxialidade. Ambas as “linhas” que separam as fases correspondem a transições de segunda ordem.

ordem, as susceptibilidades e os respectivos expoentes críticos, resultantes do modelo de MSZ com campo externo.

### 3.4 Parâmetros de ordem e susceptibilidades

Os parâmetros de ordem  $m_x(h_u = 0, T)$  e  $m_y(h_u = 0, T)$ , a campo nulo, para alguns valores de  $\Delta$ , representando os intervalos  $0 < \Delta < 1$  e  $1 < \Delta < 3$ , são mostrados na Fig.(23). As temperaturas de transição (obtidas via comprimento de correlação) para  $\Delta = 0,8$  são:  $T_{BU} = 2,11733\dots$  e  $T_{UI} = 5,87021\dots$ ; e para  $\Delta = 1,6$  são  $T_{BU} = 1,608202\dots$  e  $T_{UI} = 10,543012\dots$ . Ambas as temperaturas de transição estão marcadas com uma linha vertical nos gráficos abaixo. Para  $0 < \Delta < 1$ ,  $m_x$  se anula para  $T_{UI}$  e não apresenta nenhum sinal indicando a transição BU. Já  $m_y$  também se anula para  $T_{UI}$  mas acusa a transição BU. Para  $1 < \Delta < 3$ , ambos os parâmetros sofrem variações nas duas transições, sendo que na região nemática uniaxial se tornam exatamente iguais, anulando-se na transição UI. O comportamento exemplificado na Fig.(23) permanece, independente das direções adotadas para o campo externo.

A partir das Eq.(3.38) e Eq.(3.39), os parâmetros de ordem  $m_x$  e  $m_y$  podem ser relacionados com os parâmetros de ordem das fases uniaxial e biaxial,  $S$  e  $\eta$  respectivamente,

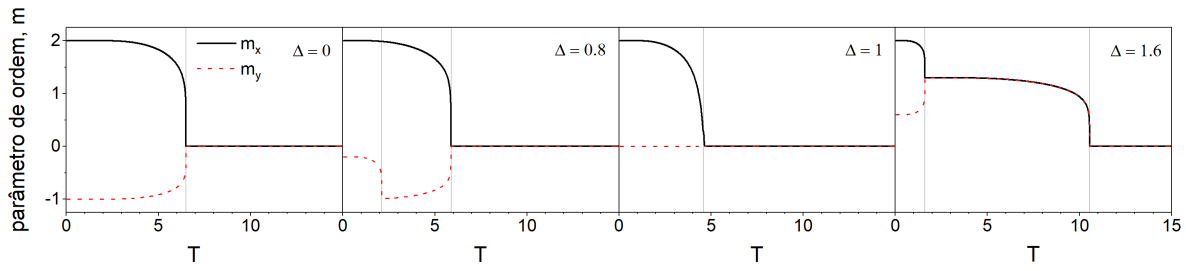


Figura 23 – Parâmetros de ordem  $m_x$  e  $m_y$ , a campo nulo, em função da temperatura. Dois valores de  $\Delta$  são mostrados para representar o comportamento para  $\Delta < 1$  e  $\Delta > 1$ . As linhas verticais indicam as temperaturas críticas obtidas via divergência do comprimento de correlação (ver no texto).

Fig.(24). Eles são mais convenientes pois cada um deles se anula na fase que correspondem:  $\eta$ , quantificando o ordenamento nemático biaxial, anula-se na transição BU; e  $S$ , quantificando o ordenamento nemático uniaxial, anula-se na transição UI. Em  $\Delta = 1$ , o parâmetro

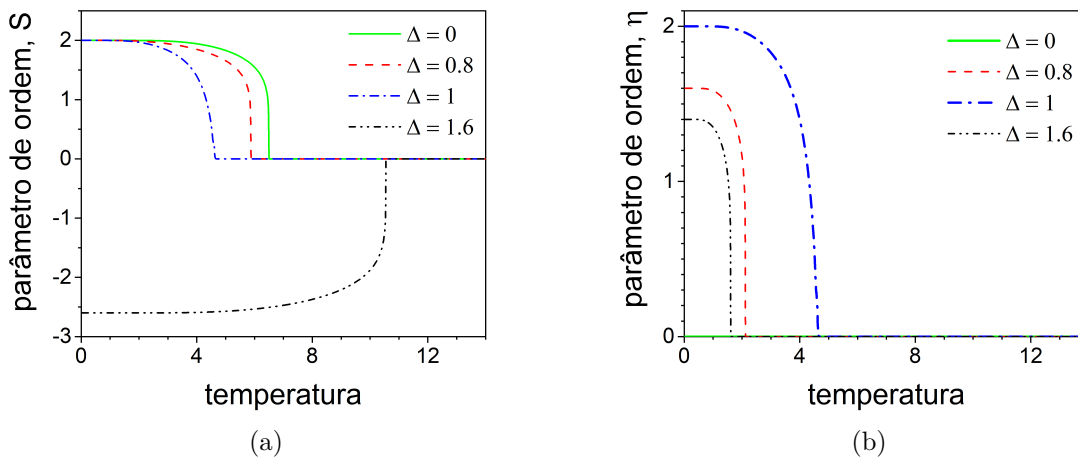


Figura 24 – Parâmetros de ordem da fase nemática (a) uniaxial  $S$  e (b) biaxial  $\eta$  obtidos a partir dos parâmetros de ordem  $m_x$  e  $m_y$ , Fig.(23). O sinal de  $S$  indica se a fase uniaxial é prolata,  $S > 0$ , ou oblata,  $S < 0$ .

de ordem  $\eta$  é nulo em todas as temperaturas, com pequenas flutuações na transição UI. Apenas  $S$  lembra o comportamento anteriormente descrito mas com flutuações e comportamentos perto de  $T_{UI}$  bem distintas dos demais casos.

As segunda derivadas,  $\chi_x \equiv (\partial^2 f / \partial h_x^2)|_{h_x=0}$  e  $\chi_y \equiv (\partial^2 f / \partial h_y^2)|_{h_y=0}$ , são as funções resposta para cada componente dos campos, análogas à susceptibilidade. O comportamento de  $\chi_x$  e de  $\chi_y$  seguem o comportamento de  $m_x$  e de  $m_y$ , respectivamente, como se vê nas Fig.(25) e Fig.(26). É de se notar, contudo, como a resposta é mais intensa em  $\Delta = 1$ . Agora pode-se obter os expoentes críticos (Fig. 27(c) e 27(d)) para os parâmetros de ordem e para as susceptibilidades por meio dos comportamentos assintóticos  $S \propto (-t)^{\beta_S}$ ,  $\eta \propto (-t)^{\beta_\eta}$ ,

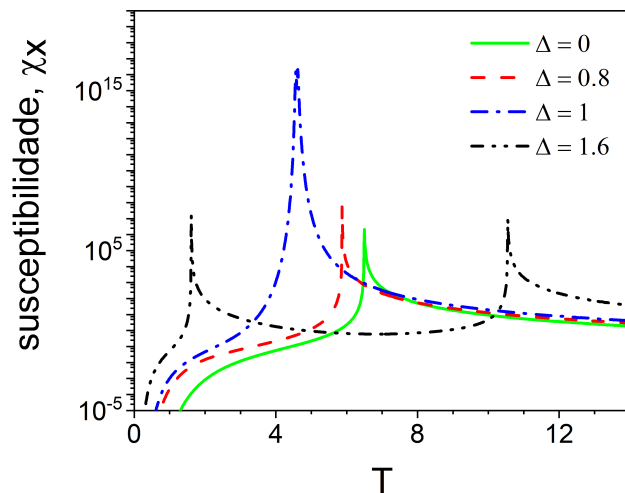


Figura 25 – Dependência com a temperatura da função resposta  $\chi_x$ , a campo nulo, para alguns valores de  $\Delta$ . O comportamento de  $\chi_u$  está conectado ao de  $m_x$ : para  $\Delta < 1$ , apenas a divergência na transição UI aparecem; para  $\Delta > 1$ , duas divergências aparecem. No ponto de Landau a resposta ao campo é bem mais intensa que nos demais valores do parâmetro de biaxialidade.

$\chi \propto (-t)^{\gamma'}$ . Esses valores permitem testar a identidade de Rushbrooke  $\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2$ . Para a transição UI, obtemos  $\beta_S = 0,159$  e  $\gamma'_U = 2,091$ , independente do valor de  $\Delta$ . Para a transição BU obtemos  $\beta_\eta = 0,1617$  e  $\gamma'_B = 2,3531$ . A relação de Rushbrooke é verificada com diferença relativa menor que 1%. Todos os expoentes críticos foram comparados com os obtidos via grupo de renormalização no espaço real e estão de acordo em até três dígitos decimais.

Tabela 2 – Expoentes críticos.

	$\nu$	$\alpha$	$\alpha'$	$\beta$	$\gamma'$
Uniaxial-Isotrópico	1,204	-0,418	-0,41	0,159	2,091
Biaxial-Uniaxial	1,338	-0,68	-0,678	0,1617	2,3531
Biaxial-Isotrópico	5,99	-9,98	-9,38	0,49	10,4

As transições UI e BU estão em classes de universalidade distintas. Porém, a classe de universalidade para o modelo intrinsecamente uniaxial, i.e.,  $\Delta = 0$ , se mantém a mesma com adição de biaxialidade, na transição UI. Ou seja, essa transição continua a estar na mesma classe de universalidade do modelo de Potts de três estados na RHD. A transição BU está na mesma classe de universalidade do modelo de Ising na RHD (ver tabelas 1 e 2) [96, 91]. A observação dessas classes de universalidade vêm da discretização da discretização das orientações possíveis do modelo de MSZ e não espera-se que ocorram em modelos em que a orientação dos nematógenos possam variar continuamente.

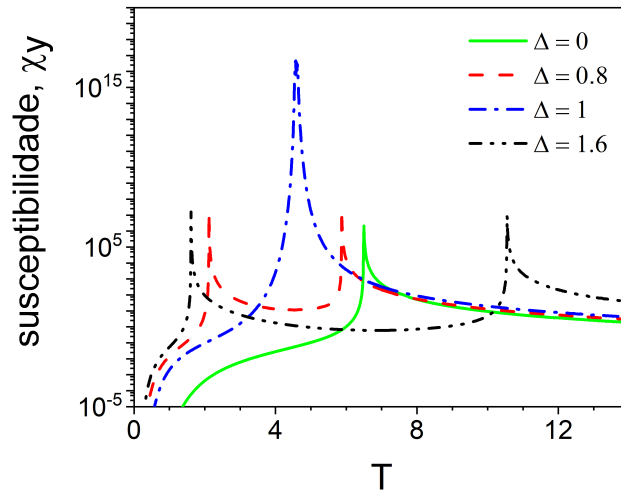


Figura 26 – Dependência com a temperatura da função resposta  $\chi_y$ , a campo nulo, para alguns valores de  $\Delta$ . Aqui,  $\chi_y$  está conectado ao comportamento de  $m_y$ : tanto para  $\Delta < 1$  quanto para  $\Delta > 1$ , duas divergências aparecem, correspondendo às transições BU e UI.

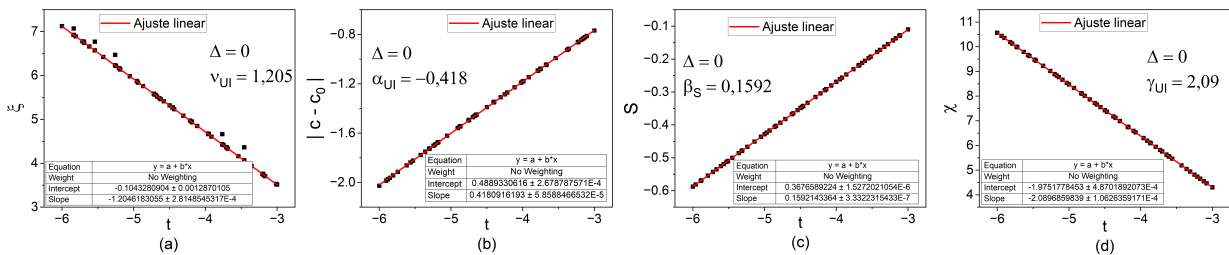


Figura 27 – Gráficos em escala log-log para o cálculo dos expoentes críticos do comprimento de correlação (a)  $\nu_{UI} = 1,205$ , do calor específico (b)  $\alpha_{UI} = -0,418$ , do parâmetro de ordem uniaxial (c)  $\beta_S = 0,1592$  e da susceptibilidade (d)  $\gamma_{UI} = 2,09$  para a transição UI. Nesta amostra foi utilizado  $\Delta = 0$ .

## 4 Modelo de Maier-Saupe-Zwanzig na RHD com $d_f = 3$

O estudo do modelo de MSZ na RHD com  $p = 4$  foi realizado para se verificar quais comportamentos qualitativos se mantinham nessa estrutura de rede. Neste caso, perde-se o apelo que se tinha na rede com  $p = 2$  — a de ser um equivalente à rede quadrada via grupo de renormalização no espaço real —, porém o método de MT utilizado indica uma generalização para qualquer caso em que  $b = 2$ , além de mostrar quais são as características essenciais do modelo que serão reproduzidas nessas redes.

### 4.1 MSZ na RHD sem campo

Como anteriormente, será desenvolvido primeiro o método de MT com a hamiltoniana sem termos de campo externo. A MT inicial (dois sítios-raiz apenas ou geração 0) é a mesma do caso com  $d_f = 2$ , isto é, Eq.(3.17). Para obter a MT para a geração 1 da RHD primeiro calcula-se a matriz auxiliar  $L_0$ , dada pela Eq.(2.39), que é uma matriz  $6 \times 6^4$ . Então,  $M_1$  é obtida por meio do produto  $M_1 = L_0 L_0^T$  e que possui a mesma forma de  $M_0$ , da mesma forma como ocorre no caso anterior com  $d_f = 2$ .

Assim, a MT  $M_n$  para uma geração  $n$  tem a mesma forma da Eq.(3.18) só que com elementos dados por

$$\begin{aligned}
 a_{n+1} &= (a_n^2 + b_n^2 + c_n^2 + 2d_n^2 + e_n^2)^4 \\
 b_{n+1} &= 16(a_n b_n + d_n(c_n + e_n))^4 \\
 c_{n+1} &= 16(a_n c_n + d_n(b_n + e_n))^4 \\
 d_{n+1} &= (2a_n d_n + b_n(c_n + e_n) + c_n e_n + d_n^2)^4 \\
 e_{n+1} &= 16(a_n e_n + b_n d_n + c_n d_n)^4
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

É de ressaltar que cada elemento dessa matriz é igual ao quadrado dos respectivos elementos na Eq.(3.19). Isso indica uma generalização por indução da MT para redes com  $b = 2$  e  $p \in \mathbb{N}$ , como feito nos casos de Ising e Potts no Cap. 2. Os autovalores de  $M_n$ , nesse caso, tem a mesma forma dos da Eq.(3.20).

Assim, os mapas para a energia livre ficam

$$\bar{f}_{n+1} = \frac{8N_n \bar{f}_n}{N_{n+1}} - \frac{T}{N_{n+1}} \ln \left[ \left( 1 + \beta_n^2 + \gamma_n^2 + 2\delta_n^2 + \epsilon_n^2 \right)^4 \right] \quad (4.2)$$

com  $\beta_n = b_n/a_n$ ,  $\gamma_n = c_n/a_n$ ,  $\delta_n = d_n/a_n$ ,  $\epsilon_n = e_n/a_n$ , e

$$\begin{aligned} \beta_{n+1} &= \frac{16(\beta_n + \delta_n(\gamma_n + \epsilon_n))^4}{(1 + \beta_n^2 + \gamma_n^2 + 2\delta_n^2 + \epsilon_n^2)^4} \\ \gamma_{n+1} &= \frac{16(\delta_n(\beta_n + \epsilon_n) + \gamma_n)^4}{(1 + \beta_n^2 + \gamma_n^2 + 2\delta_n^2 + \epsilon_n^2)^4} \\ \delta_{n+1} &= \frac{(\beta_n(\gamma_n + \epsilon_n) + \gamma_n\epsilon_n + \delta_n^2 + 2\delta_n)^4}{(1 + \beta_n^2 + \gamma_n^2 + 2\delta_n^2 + \epsilon_n^2)^4} \\ \epsilon_{n+1} &= \frac{16(\beta_n\delta_n + \gamma_n\delta_n + \epsilon_n)^4}{(1 + \beta_n^2 + \gamma_n^2 + 2\delta_n^2 + \epsilon_n^2)^4} \end{aligned} \quad (4.3)$$

E o mapa para o comprimento de correlação tem a mesma estrutura das Eq.(3.27), Eq.(3.28) e Eq.(3.29).

#### 4.1.0.1 MSZ na RHD com campo

Para a situação do modelo de MSZ na RHD com  $d_f = 3$ , a adição de campo externo produz mapas que são iguais ao quadrado dos mapas para o caso com  $d_f = 2$  com campo. Para a energia livre, o mapa para este caso tem a mesma estrutura da Eq.(3.43), com a diferença que o fator 4 é substituído por 8 no primeiro termo, e o argumento no logaritmo fica ao quadrado, no segundo termo. Assim, dada a extensão dos mapas, como pode ser visto no Apêndice A (para  $d_f = 2$ , mas que podem ser facilmente transformados para esse caso), serão omitidos.

## 4.2 Resultados

O comportamento geral e qualitativo das funções termodinâmicas nesse caso, RHD com  $d_f = 3$ , seguem o do caso anterior, RHD com  $d_f = 2$ . Isto é, há uma entropia residual para  $\Delta = 0$  igual a  $\ln 2$ , Fig.(28); os casos  $\Delta = 0$  e  $\Delta = 3$  apresentam apenas um máximo no calor específico, enquanto que para os demais valores do parâmetro de biaxialidade aparecem dois máximos, Fig.(29); ponto crítico de Landau em  $\Delta = 1$ , Fig.(33); duas transições de fase contínuas caracterizadas pelos comprimentos de correlação  $\xi_U$  — usando a razão entre o maior e o segundo maior autovalor da MT —, correspondendo à transição uniaxial-isotrópica, e o comprimento de correlação  $\xi_B$  — que usa a razão



entre o maior e o terceiro maior autovalor — caracterizando a transição correspondente à biaxial-uniaxial, Fig.(32); e um diagrama de fase semelhante. Porém, há diferenças

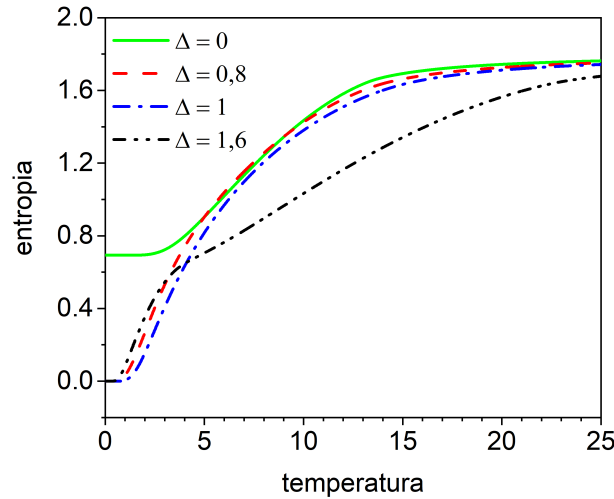


Figura 28 – Entropia por sítio em função da temperatura para alguns valores de  $\Delta$ . Novamente, para  $\Delta = 0$  e  $\Delta = 3$  (não mostrado aqui), há entropia residual  $s(T = 0) \cong \ln 2$ .

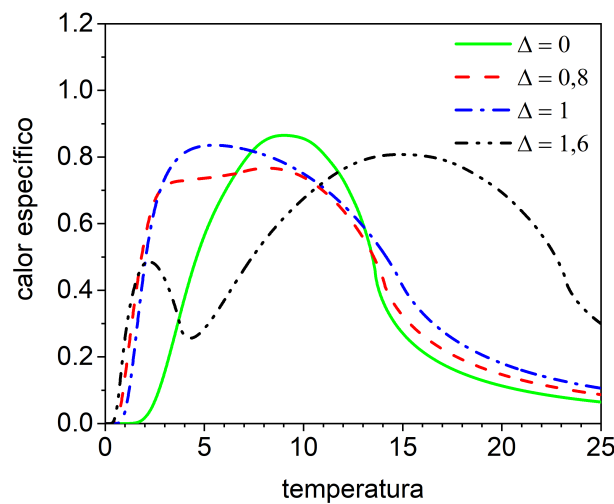


Figura 29 – Calor específico em função da temperatura para alguns valores de  $\Delta$ . As transições de fase, em acordo com a divergência do comprimento de correlação, ocorrem nos pontos onde há inversão de concavidade, logo após os máximos suaves.

importantes, principalmente no calor específico, que não mais apresentam cúspides mas sim máximos suaves, com pequenas inversões de concavidade nos trechos decrescentes desses máximos. São nesses pontos que são observadas divergência no comprimento de correlação, Fig.(32). A partir de  $\Delta = 0,8$ , a curva do calor específico parece, à primeira vista, ter

apenas um máximo com um pequeno platô. Contudo, a derivada do calor específico em relação à temperatura revela um pequeno vale nesse platô, cuja mudança de concavidade produz a assinatura da transição de fase BU, como nos demais casos para  $\Delta \notin \{0, 1, 3\}$ , Fig.(30). Com efeito, o comprimento de correlação  $\xi_B$  apresenta um decaimento exatamente nessa temperatura. A região em torno do ponto de Landau  $\Delta = 1$  começa a desvanecer, à semelhança do caso com  $d_f = 2$ . Naquele caso, isso acontecia entre  $0,9 < \Delta < 1$  e entre  $1 < \Delta < 1,1$ . E aqui ocorre entre  $0,8 < \Delta < 1$  e entre  $1 < \Delta < 1,2$ .

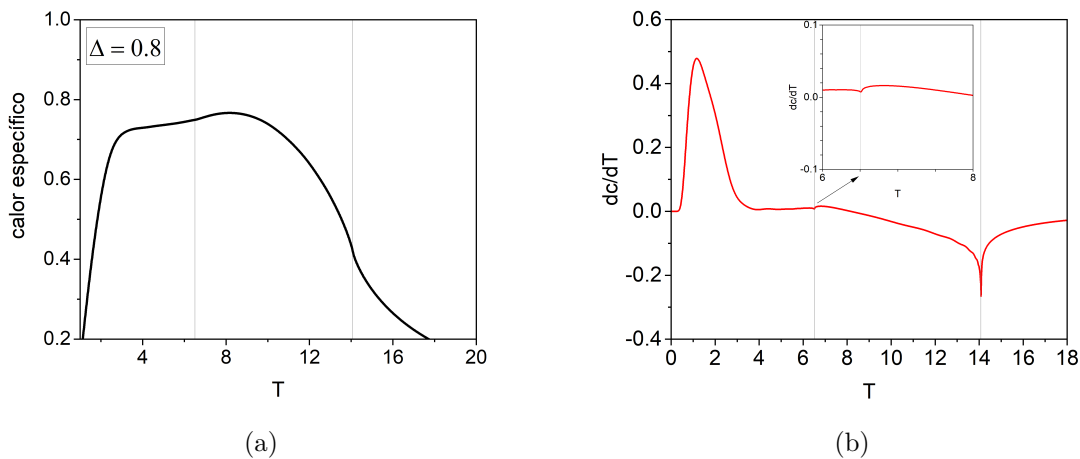


Figura 30 – (a) Comportamento do calor específico próximo do ponto de Landau, mais especificamente,  $\Delta = 0,8$ . (b) Curva da derivada do calor específico em relação à temperatura. No segundo gráfico, detalhe do comportamento da derivada na temperatura de transição BU. As linhas verticais indicam em que temperaturas ocorrem o decaimento do comprimento de correlação.

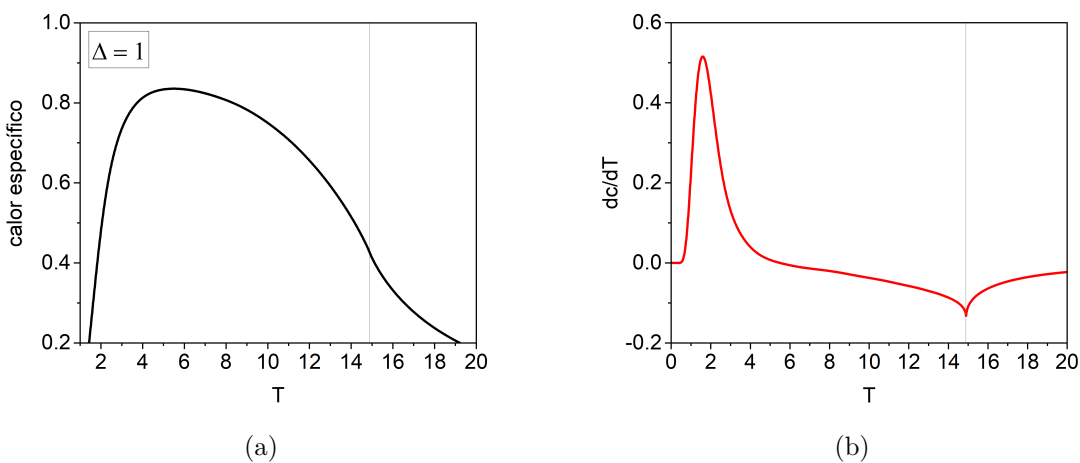


Figura 31 – (a) Comportamento do calor específico no ponto de Landau,  $\Delta = 0,1$ . (b) Curva da derivada do calor específico em relação à temperatura. As linhas verticais indicam em que temperaturas ocorrem o decaimento de correlação.

No ponto de Landau, temos um único máximo suave, diferentemente do caso com  $d_f = 2$ , que apresentava dois máximos suaves. E também diferentemente do caso precedente é a “assinatura” da transição de fase que o calor específico exhibe na temperatura crítica do comprimento de correlação: a curva não é totalmente suave, como atesta sua primeira derivada. Essa não-diferenciabilidade no calor específico e o decaimento do comprimento de correlação ocorrem em  $T_c^L = 14,89663\dots$

Na Fig.(33) vemos o diagrama de fase  $(\Delta, T)$ . Ele tem a mesma estrutura do diagrama da  $d_f = 2$ , com as temperaturas correspondentes à transição uniaxial-isotrópica bem maiores (de duas a três vezes maiores, aproximadamente) em comparação ao caso prévio. Foram obtidos os expoentes críticos  $\nu$ , para o comprimento de correlação, e  $\alpha$ , para

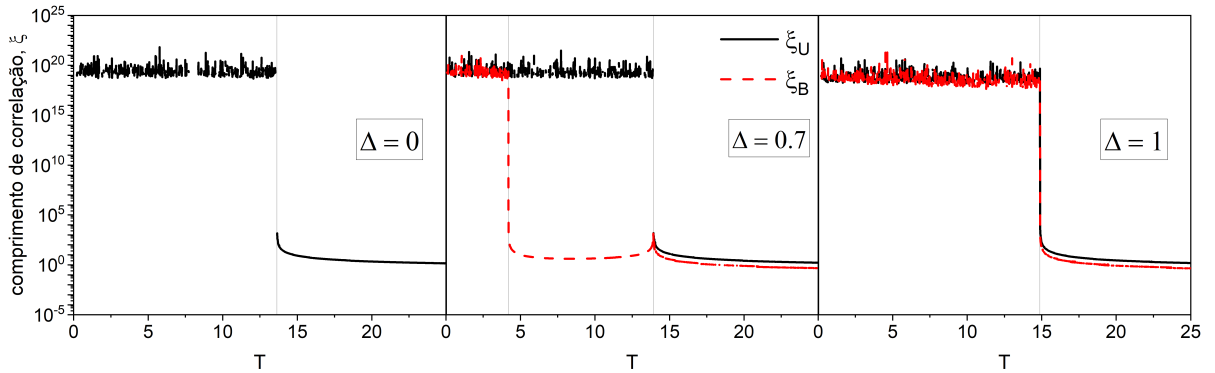


Figura 32 – Comprimento de correlação em função da temperatura para  $\Delta = 0$ ,  $\Delta = 0,7$  e  $\Delta = 1$ .

o calor específico. Para ser preciso,  $\alpha$  é o expoente de Hölder. Para a transição uniaxial-biaxial obtemos  $\nu_{UI} = 0,975$  e  $\alpha_{UI} = -0,89$ , com a relação de hiperescala  $\nu d + \alpha = 2$  satisfeita com diferença relativa menor que 2%. Para a transição biaxial-uniaxial obtemos  $\nu_{BU} = 1,064$ . Entretanto, não foi possível obter um valor satisfatório para o expoente  $\alpha$ . Obtemos o valor  $\alpha_{BU} = -0,9$  e o valor obtido via relação de hiperescala é  $\alpha_{BU} = -1,19$ .

### 4.3 Parâmetros de ordem

Em geral, os parâmetros de ordem  $m_x$  e  $m_y$ , bem como as susceptibilidades  $\xi_x$  e  $\xi_y$  possuem comportamento semelhante aos do caso ao da RHD em duas dimensões. Usando as mesmas relações das Eq.(3.38) e Fig.(3.39), são obtidos os parâmetros de ordem  $S$  e  $\eta$ , Fig(34). Na tabela abaixo são mostrados todos os expoentes críticos obtidos nesse caso. Como antes, a relação de Rushbrooke  $\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2$  é satisfeita para os expoentes da transição uniaxial-isotrópica com diferença relativa menor que 2%. Mais uma vez verifica-se que a transição biaxial-uniaxial está na mesma classe de universalidade do modelo de Ising, enquanto que a transição uniaxial-isotrópica está na mesma classe de universalidade do modelo de Potts de 3 estados.

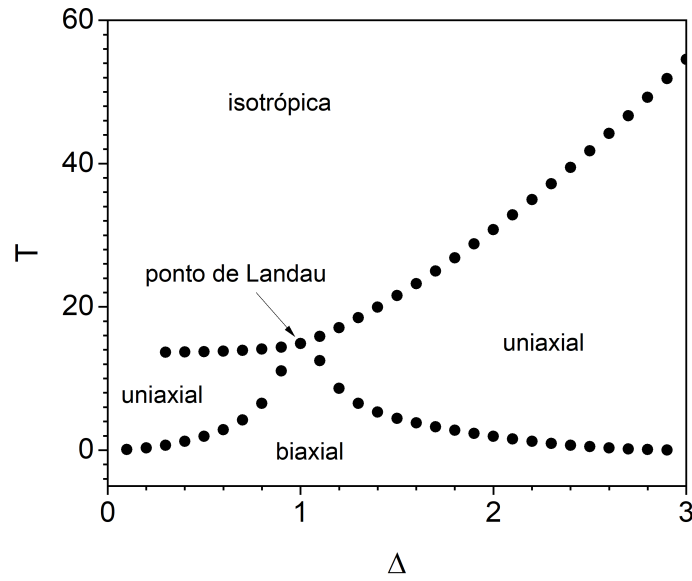


Figura 33 – Diagrama de fase  $(\Delta; T)$ . O intervalo do parâmetro de biaxialidade se mantém,  $0 \leq \Delta \leq 3$ , bem como o valor do ponto de Landau,  $\Delta = 1$ . Entretanto, as temperaturas críticas são aproximadamente duas vezes maiores que o caso da RHD com  $d_f = 2$ .

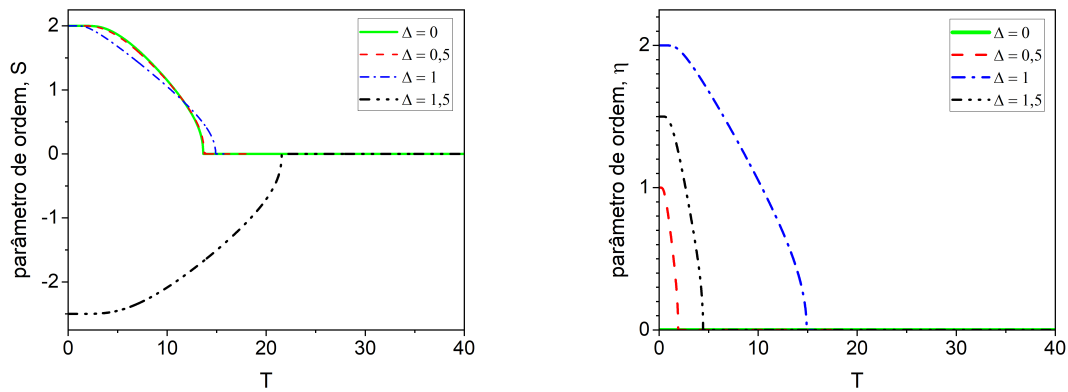


Figura 34 – Parâmetros de ordem  $S$  e  $\eta$  em função da temperatura.

Tabela 3 – Expoentes críticos para o modelo de MSZ na RHD com  $d_f = 3$ .

	$\nu$	$\alpha$	$\alpha'$	$\beta$	$\gamma'$
Uniaxial-Isotrópico	0,975	-0,89	-0,88	0,44	2,04
Biaxial-Uniaxial	1,064	-0,9	-0,9	0,4637	2,26

## 5 Modelo MSZ na rede Apoloniana

Os trabalhos de referência em modelos em rede apoloniana (RA) são os de R. F. S. Andrade, H. J. Herrmann *et alii* [64, 65, 66, 68, 69, 97, 70]. Como uma rede que possui invariância por mudança de escala, o método de MT se adequa bem ao estudo de modelos nessa rede. Foram encontradas transições de fase na RA em modelos de formação de consenso como o modelo de voto da maioria (*majority-vote model*) [98] e o modelo Biwas-Chatterjee-Sen [99, 100], para a condensação de Bose-Einstein de um gás ideal [101, 102] e para processos de propagação de epidemias [74, 103]. Entretanto, não foram encontradas nenhuma evidência de transição de fase em modelos magnéticos e similares [64, 66, 68, 104, 69, 105, 97]. O principal interesse em se estudar RA reside no interesse de se obter evidência de criticalidade nessa rede, além de serem redes de pequeno mundo (*small world*)<sup>1</sup>, e "sem escala" (*scale free*)<sup>2</sup>, características encontradas em muitas redes complexas reais [64].

### 5.1 Formulação de MT na rede apoloniana

Como foi feito no cap. 2, será usado o modelo de Ising para ilustrar os passos para obtenção da MT na RA de uma dada geração  $g$  e sem incluir o efeito de campo externo na hamiltoniana. O método de MT toma vantagem da invariância de escala da RA quando se vai de uma geração  $g$  para outra  $g + 1$  e do fato de que somas parciais sobre todos os sítios de uma geração  $g$  pode ser feita recursivamente ao se escrever a função de partição para geração  $g + 1$ .

Para dois sítios-raiz, Fig.(35(a)), a MT de transferência para a interação entre esses dois sítios no caso do modelo de Ising [Eqs.(2.2) e (2.3)], fazendo-se as mudanças  $A \rightarrow 1$ ,  $B \rightarrow 2$ ] é

$$M_{-1} = \begin{pmatrix} e^{K\sigma_1^+\sigma_2^+} & e^{K\sigma_1^+\sigma_2^-} \\ e^{K\sigma_1^-\sigma_2^+} & e^{K\sigma_1^-\sigma_2^-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

em que  $a = e^{+K}$  e  $b = e^{-K}$ , com  $K = \beta J$ ;  $\sigma_i^+ = +1$  e  $\sigma_i^- = -1$ ,  $i = 1, 2$ . E assim a função de partição fica

$$Z_{-1} = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_2 \rangle \quad (5.2)$$

<sup>1</sup> Redes nas quais a maior parte das ligações são entre os sítios mais próximos mas a distância média entre os sítios da rede é pequena

<sup>2</sup> Redes sem escala são aquelas nas quais o grau de distribuição, i.e., a fração  $P(k)$  dos sítios da rede que possuem  $k$  ligações, segue uma lei de potência:  $P(k) \sim k^{-\gamma}$ , em que  $\gamma$  depende da rede

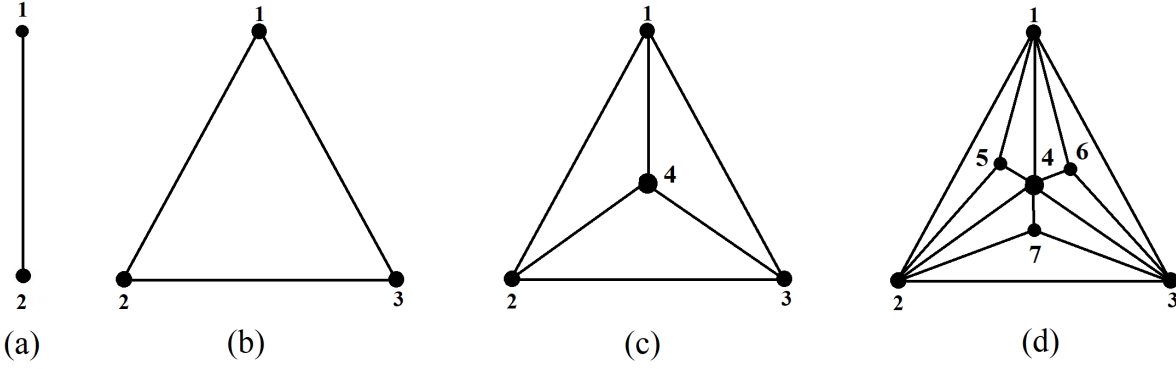


Figura 35 – Primeiras gerações da rede apoloniana: (a) dois sítios-raiz, ou “geração”  $g = -1$ , (b) três sítios iniciais da geração  $g = 0$ , (c) primeira geração  $g = 1$  e (d) segunda geração  $g = 2$ .

Para a geração  $g = 0$  da RA, que consiste em três sítios localizados nos vértices de um triângulo, Fig.(35(b)), a hamiltoniana fica

$$\mathcal{H}_0 = -J\sigma_1\sigma_2 - J\sigma_1\sigma_3 - J\sigma_2\sigma_3 \quad (5.3)$$

E a função de partição torna-se

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \sum_{\sigma_3} e^{J\beta\sigma_1\sigma_2} e^{J\beta\sigma_1\sigma_3} e^{J\beta\sigma_2\sigma_3} \\ &= \sum_{\sigma_3} \left\{ e^{K\sigma_1^+\sigma_2^+} e^{K\sigma_1^+\sigma_3} e^{K\sigma_2^+\sigma_3} + e^{K\sigma_1^-\sigma_2^+} e^{K\sigma_1^-\sigma_3} e^{K\sigma_2^+\sigma_3} \right. \\ &\quad \left. + e^{K\sigma_1^+\sigma_2^-} e^{K\sigma_1^+\sigma_3} e^{K\sigma_2^-\sigma_3} + e^{K\sigma_1^-\sigma_2^-} e^{K\sigma_1^-\sigma_3} e^{K\sigma_2^-\sigma_3} \right\} \end{aligned} \quad (5.4)$$

De modo que é possível escrever uma MT entre os sítios 1 e 2 para a geração  $g = 0$

$$M_0 = \begin{pmatrix} e^{3K} + e^K e^{-2K} & 2e^K e^{-2K} \\ 2e^K e^{-2K} & e^{3K} + e^K e^{-2K} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^3 + ab^2 & 2ab^2 \\ 2ab^2 & a^3 + ab^2 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Observa-se que nesta expressão a MT da interação entre os sítios 1 e 2 pode ser obtida perfazendo o traço parcial sobre o sítio 3. Com efeito, usando a definição de  $Z_0$  na Eq. (5.4), pode-se rearrumar seus termos e expressar

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \sum_{\sigma_3} e^{J\beta\sigma_1\sigma_2} e^{J\beta\sigma_1\sigma_3} e^{J\beta\sigma_2\sigma_3} \\ &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \left\{ \sum_{\sigma_3} \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_3 \rangle \langle \sigma_2 | M_{-1} | \sigma_3 \rangle \right\} \\ &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \left\{ \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_1 | M_{-1} \left( \sum_{\sigma_3} |\sigma_3\rangle \langle \sigma_3| \right) M_{-1} | \sigma_2 \rangle \right\} \\ &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \left\{ \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_1 | M_{-1}^2 | \sigma_2 \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Em (5.6) foi usado o fato de que  $M_{-1}$  é simétrica e, portanto, sua transposta é igual a ela mesma, e que  $\mathbb{I} = \sum_{\sigma_3} |\sigma_3\rangle \langle \sigma_3|$ , onde  $\mathbb{I}$  é a matriz identidade. Então, para construir a MT

para a geração  $g = 0$ , a partir dos elementos da MT de dois sítios-raiz, faz-se

$$\langle \sigma_1 | M_0 | \sigma_2 \rangle = \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_1 | M_{-1}^2 | \sigma_2 \rangle \quad (5.7)$$

Para proceder adiante e considerar a geração  $g = 1$ , é conveniente definir uma MT  $2 \times 4$  para a geração  $g = 0$ ,  $L_0$ , denominada “matriz auxiliar”, que descreve as interações entre os sítios 1, 2 e 3. O índice de coluna,  $\kappa$ , depende dos índices dos sítios 2 e 3,  $(\sigma_2, \sigma_3)$ , através da ordem lexicográfica:  $\kappa = 2(\sigma_2 - 1) + \sigma_3$ , com  $\sigma_{2(3)} = 1, 2$ ; de modo que

$$L_0 = \begin{pmatrix} a^3 & ab^2 & ab^2 & ab^2 \\ ab^2 & ab^2 & ab^2 & a^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_0 & d_0 & d_0 & d_0 \\ d_0 & d_0 & d_0 & c_0 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Ou, em termos dos seus elementos de matriz:

$$\langle \sigma_1 | L_0 | \underbrace{\sigma_2 \sigma_3}_{=\kappa} \rangle = \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_3 \rangle \langle \sigma_2 | M_{-1} | \sigma_3 \rangle \quad (5.9)$$

com a função de partição da Eq.(5.6) sendo reescrita para  $Z_0 = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \sum_{\sigma_3} \langle \sigma_1 | L_0 | \sigma_2 \sigma_3 \rangle$ .

Introduzindo-se um sítio na região central da RA da geração 0, obtém-se a geração  $g = 1$ , Fig.(35(c)). A hamiltoniana dessa geração é

$$\mathcal{H}_1 = -J\sigma_1\sigma_2 - J\sigma_1\sigma_3 - J\sigma_1\sigma_4 - J\sigma_2\sigma_3 - J\sigma_2\sigma_4 - J\sigma_3\sigma_4 \quad (5.10)$$

Para se conseguir escrever a MT da geração  $g = 1$  em termos da MT da geração 0 é necessário visualizar a primeira geração como sendo composta por três triângulos, ou três sub-redes de  $g = 0$  —  $\triangle 124$ ,  $\triangle 134$  e  $\triangle 234$ , Fig.(35(c)) —, cada um deles podendo ser descrito por uma MT da geração 0. Para isso, escreve-se a hamiltoniana como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 = & \frac{1}{2} [(-2J\sigma_1\sigma_2 - J\sigma_1\sigma_4 - J\sigma_2\sigma_4) + (-2J\sigma_1\sigma_3 - J\sigma_1\sigma_4 - J\sigma_3\sigma_4) \\ & + (-2J\sigma_2\sigma_3 - J\sigma_2\sigma_4 - J\sigma_3\sigma_4)] \end{aligned} \quad (5.11)$$

As ligações internas são compartilhadas por dois triângulos, i.e., a constante de interação  $J$  é dividida por dois para essas ligações. No limite termodinâmico, o fator dois para as ligações entre os sítios externos pode ser retirado pois, para grandes valores de  $g$ , as contribuições dessas interações podem ser desprezadas [66]. Assim, a função de partição para a geração  $g = 1$  fica

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \sum_{\sigma_3} \sum_{\sigma_4} e^{\frac{K}{2}(2\sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_4 + \sigma_2\sigma_4)} e^{\frac{K}{2}(2\sigma_2\sigma_3 + \sigma_2\sigma_4 + \sigma_3\sigma_4)} e^{\frac{K}{2}(2\sigma_1\sigma_3 + \sigma_1\sigma_4 + \sigma_3\sigma_4)} \\ &= \sum_{\{\sigma\}} \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_4 \rangle \langle \sigma_2 | M_{-1} | \sigma_4 \rangle \langle \sigma_2 | M_{-1} | \sigma_3 \rangle \langle \sigma_2 | M_{-1} | \sigma_4 \rangle \langle \sigma_3 | M_{-1} | \sigma_4 \rangle \\ &\quad \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_3 \rangle \langle \sigma_1 | M_{-1} | \sigma_4 \rangle \langle \sigma_3 | M_{-1} | \sigma_4 \rangle \\ &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \sum_{\sigma_3} \sum_{\sigma_4} \langle \sigma_1 | L_0 | \sigma_2 \sigma_4 \rangle \langle \sigma_2 | L_0 | \sigma_3 \sigma_4 \rangle \langle \sigma_1 | L_0 | \sigma_3 \sigma_4 \rangle \\ &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \langle \sigma_1 | M_1 | \sigma_2 \rangle \end{aligned} \quad (5.12)$$

em que foi utilizada a definição da matriz  $L_0$  para a interação entre três sítios, Eq. (5.9), e a MT da geração 1 foi definida como

$$\langle \sigma_1 | M_1 | \sigma_2 \rangle \equiv \sum_{\sigma_3} \sum_{\sigma_4} \langle \sigma_1 | L_0 | \sigma_3 \sigma_4 \rangle \langle \sigma_1 | L_0 | \sigma_2 \sigma_4 \rangle \langle \sigma_2 | L_0 | \sigma_3 \sigma_4 \rangle \quad (5.13)$$

A matriz auxiliar  $L_1$  é definida, então, como

$$\langle \sigma_1 | L_1 | \sigma_2 \sigma_3 \rangle \equiv \sum_{\sigma_4} \langle \sigma_1 | L_0 | \sigma_3 \sigma_4 \rangle \langle \sigma_1 | L_0 | \sigma_2 \sigma_4 \rangle \langle \sigma_2 | L_0 | \sigma_3 \sigma_4 \rangle \quad (5.14)$$

Explicitamente, as matrizes  $L_1$  e  $M_1$  são

$$\begin{aligned} L_1 &= \begin{pmatrix} a^9 + a^3 b^6 & a^5 b^4 + a^3 b^6 & a^5 b^4 + a^3 b^6 & a^5 b^4 + a^3 b^6 \\ a^5 b^4 + a^3 b^6 & a^5 b^4 + a^3 b^6 & a^5 b^4 + a^3 b^6 & a^9 + a^3 b^6 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_0^3 + d_0^3 & c_0 d_0^2 + d_0^3 & c_0 d_0^2 + d_0^3 & c_0 d_0^2 + d_0^3 \\ c_0 d_0^2 + d_0^3 & c_0 d_0^2 + d_0^3 & c_0 d_0^2 + d_0^3 & c_0^3 + d_0^3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_1 & d_1 & d_1 & d_1 \\ d_1 & d_1 & d_1 & c_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.15)$$

com

$$\begin{aligned} c_1 &= c_0^3 + d_0^3 \\ d_1 &= c_0 d_0^2 + d_0^3 \end{aligned} \quad (5.16)$$

e

$$\begin{aligned} M_1 &= \begin{pmatrix} a^9 + a^5 b^4 + 2a^3 b^6 & 2a^5 b^4 + 2a^3 b^6 \\ 2a^5 b^4 + 2a^3 b^6 & a^9 + a^5 b^4 + 2a^3 b^6 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_0^3 + c_0 d_0^2 + 2d_0^3 & 2c_0 d_0^2 + 2d_0^3 \\ 2c_0 d_0^2 + 2d_0^3 & c_0^3 + c_0 d_0^2 + 2d_0^3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_1 + d_1 & 2d_1 \\ 2d_1 & c_1 + d_1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ b_1 & a_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.17)$$

com

$$\begin{aligned} a_1 &= c_1 + d_1 \\ b_1 &= 2d_1 \end{aligned} \quad (5.18)$$

Os elementos de matriz tanto de  $L_1$  quanto de  $M_1$  seguem a mesma distribuição das matrizes  $L_0$  e  $M_0$ , respectivamente.



Para a geração seguinte,  $g = 2$ , perfazendo-se traços parciais sobre os sítios 5, 6 e 7, Fig. (35(d)), pode-se escrever a MT  $M_2$  em termos dos elementos de  $L_2$  e pode-se verificar que estas matrizes também mantêm a mesma estrutura de elementos que as das gerações anteriores. Portanto, generalizando, em qualquer geração,  $g + 1$  e.g., uma matriz  $M_{g+1}$  pode ser escrita em termos de três matrizes  $M_g$ . Lembrando que essas três sub-redes compartilham os três sítios mais externos da geração, que serão indexados por  $i, j$  e  $k$ ; além desses, o sítio central da rede em  $g + 1$  também é compartilhado pelas sub-redes em  $g$  e será indexado por  $l$ . A MT em  $g + 1$  pode ser obtida por meio de

$$\langle i|M_{g+1}|j\rangle = \sum_k \sum_l \langle i|L_g|kl\rangle \langle i|L_g|jl\rangle \langle j|L_g|kl\rangle \quad (5.19)$$

e

$$\langle i|L_{g+1}|jk\rangle = \sum_l \langle i|L_g|kl\rangle \langle i|L_g|jl\rangle \langle j|L_g|kl\rangle \quad (5.20)$$

Para o modelo de Ising, estas equações produzem as seguintes relações de recorrência

$$\begin{aligned} c_{g+1} &= c_g^3 + d_g^3 \\ d_{g+1} &= c_g d_g^2 + d_g^3 \end{aligned} \quad (5.21)$$

a partir dos quais se obtém

$$\begin{aligned} a_{g+1} &= c_{g+1} + d_{g+1} \\ b_{g+1} &= 2d_{g+1} \end{aligned} \quad (5.22)$$

em que os valores iniciais  $a_{-1}$  e  $b_{-1}$  são dados pela Eq.(5.1) e  $c_0$  e  $d_0$  são dados na Eq.(5.8) em termos de  $a$  e  $b$ .

A generalização para o modelo de Potts é direta [69].

Para incluir campo externo, Eq.(2.40), à semelhança do que foi feito para a RHD, sua inclusão inicia-se geração  $g = 1$ , e apenas no sítio central. Nas gerações seguintes, novamente apenas os sítios mais internos, adicionados na nova geração, recebem termo de campo. Assim, o elemento de matriz de campo externo é

$$\langle i|M_{campo}|l\rangle = e^{\beta h \sigma_l} \quad (5.23)$$

de modo que, para o modelo de Ising, e com  $\sigma_1 = +1$  e  $\sigma_2 = -1$ ,

$$M_{campo} = \begin{pmatrix} e^{\beta h} & e^{-\beta h} \\ e^{\beta h} & e^{-\beta h} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_m & b_m \\ a_m & b_m \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

e, com isso, a matriz  $L_{g+1}$  passa a ser definidas por

$$\langle i|L_{g+1}|jk\rangle = \sum_l \langle i|L_g|kl\rangle \langle i|L_g|jl\rangle \langle j|L_g|kl\rangle \langle 1|M_{campo}|l\rangle \quad g > 0 \quad (5.25)$$

Como exemplo, para o modelo de Ising, as matrizes  $L_1$  e  $M_1$  são dadas por

$$\begin{aligned}
L_1 &= \begin{pmatrix} a^9 a_m + a^3 b^6 b_m & a^5 a_m b^4 + a^3 b^6 b_m & a^5 a_m b^4 + a^3 b^6 b_m & a^5 b^4 b_m + a^3 a_m b^6 \\ a^5 a_m b^4 + a^3 b^6 b_m & a^5 b^4 b_m + a^3 a_m b^6 & a^5 b^4 b_m + a^3 a_m b^6 & a^9 b_m + a^3 a_m b^6 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} a_m c_0^3 + b_m d_0^3 & a_m c_0 d_0^2 + b_m d_0^3 & a_m c_0 d_0^2 + b_m d_0^3 & a_m d_0^3 + b_m c_0 d_0^2 \\ a_m c_0 d_0^2 + b_m d_0^3 & a_m d_0^3 + b_m c_0 d_0^2 & a_m d_0^3 + b_m c_0 d_0^2 & a_m d_0^3 + b_m c_0^3 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} c_1 & d_1 & d_1 & n_1 \\ d_1 & n_1 & n_1 & o_1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{5.26}$$

e

$$\begin{aligned}
M_1 &= \begin{pmatrix} a^9 a_m + a^5 a_m b^4 + 2a^3 b^6 b_m & a^5 a_m b^4 + a^5 b^4 b_m + a^3 a_m b^6 + a^3 b^6 b_m \\ a^5 a_m b^4 + a^5 b^4 b_m + a^3 a_m b^6 + a^3 b^6 b_m & a^9 b_m + a^5 b^4 b_m + 2a^3 a_m b^6 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} a_m c_0^3 + a_m c_0 d_0^2 + 2b_m d_0^3 & a_m c_0 d_0^2 + a_m d_0^3 + b_m c_0 d_0^2 + b_m d_0^3 \\ a_m c_0 d_0^2 + a_m d_0^3 + b_m c_0 d_0^2 + b_m d_0^3 & 2a_m d_0^3 + b_m c_0^3 + b_m c_0 d_0^2 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} c_1 + d_1 & d_1 + n_1 \\ d_1 + n_1 & n_1 + o_1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ b_1 & p_1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{5.27}$$

Generalizando por indução, os mapas para os elementos da MT são dados por

$$\begin{aligned}
c_{g+1} &= a_m c_g^3 + b_m d_g^3 \\
d_{g+1} &= a_m c_g d_g^2 + b_m d_g^3 \\
o_{g+1} &= a_m d_g^3 + b_m c_g^3 \\
p_{g+1} &= a_m d_g^3 + b_m c_g^3
\end{aligned} \tag{5.28}$$

com

$$\begin{aligned}
a_{g+1} &= c_{g+1} + d_{g+1} \\
b_{g+1} &= d_{g+1} + n_{g+1} \\
n_{g+1} &= o_{g+1} + p_{g+1}
\end{aligned} \tag{5.29}$$

a partir dos quais são obtidos a energia livre e o comprimento de correlação. Ao se trabalhar explicitamente com os mapas para as derivadas da energia livre  $f_n(T, h)$  em relação à temperatura e ao campo externo, obtêm-se os mapas para a entropia  $s(T)$ , o calor específico  $c(T)$ , a magnetização  $m(T, h = 0)$  e susceptibilidade  $\chi(T, h = 0)$ . Usando

a mesma estrutura de matrizes de transferência introduzidas para o modelo de Ising, serão obtidos a seguir os mapas para o modelo MSZ na RA.

## 5.2 O modelo MSZ na RA

A MT inicial — dois sítios-raiz ligados — do modelo de MSZ sem campo, Eq.(3.1), continua sendo

$$M_{-1} = \begin{pmatrix} a & b & c & d & d & e \\ b & a & d & e & c & d \\ c & d & a & b & e & d \\ d & e & b & a & d & c \\ d & c & e & d & a & b \\ e & d & d & c & b & a \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

com

$$\begin{aligned} a &= \exp((6 + 2\Delta^2)\beta\epsilon) \\ b &= \exp((6 - 2\Delta^2)\beta\epsilon) \\ c &= \exp((-3 + 6\Delta + \Delta^2)\beta\epsilon) \\ d &= \exp((-3 - \Delta^2)\beta\epsilon) \\ e &= \exp((-3 - 6\Delta + \Delta^2)\beta\epsilon) \end{aligned} \quad (5.31)$$

em que  $\beta = 1/k_B T$ ,  $\epsilon$  é um parâmetro positivo e  $\Delta$  é o parâmetro de biaxialidade.

A MT para a geração  $g = 0$ , i.e., três sítios nos vértices de um triângulo, é obtida com o auxílio da Eq. (5.7):

$$M_0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 & d_0 & d_0 & e_0 \\ b_0 & a_0 & d_0 & e_0 & c_0 & d_0 \\ c_0 & d_0 & a_0 & b_0 & e_0 & d_0 \\ d_0 & e_0 & b_0 & a_0 & d_0 & c_0 \\ d_0 & c_0 & e_0 & d_0 & a_0 & b_0 \\ e_0 & d_0 & d_0 & c_0 & b_0 & a_0 \end{pmatrix} \quad (5.32)$$

em que

$$\begin{aligned} a_0 &= a(a^2 + b^2 + c^2 + 2d^2 + e^2) \\ b_0 &= b(2ab + 2cd + 2de) \\ c_0 &= c(2ac + 2bd + 2de) \\ d_0 &= d(2ad + bc + be + ce + d^2) \\ e_0 &= e(2ae + 2bd + 2cd) \end{aligned} \quad (5.33)$$

Para a geração  $g = 1$ , primeiro obtém-se a matriz auxiliar  $6 \times 6, L_0$ , dada pela Eq.(5.9),

$$L_0^T = \begin{pmatrix} q_0 & r_0 & s_0 & t_0 & u_0 & v_0 \\ r_0 & r_0 & w_0 & x_0 & w_0 & x_0 \\ s_0 & w_0 & s_0 & w_0 & y_0 & y_0 \\ t_0 & x_0 & w_0 & u_0 & z_0 & y_0 \\ u_0 & w_0 & y_0 & z_0 & t_0 & x_0 \\ v_0 & x_0 & y_0 & y_0 & x_0 & v_0 \\ r_0 & r_0 & w_0 & x_0 & w_0 & x_0 \\ r_0 & q_0 & u_0 & v_0 & s_0 & t_0 \\ w_0 & u_0 & t_0 & x_0 & y_0 & z_0 \\ x_0 & v_0 & x_0 & v_0 & y_0 & y_0 \\ w_0 & s_0 & y_0 & y_0 & s_0 & w_0 \\ x_0 & t_0 & z_0 & y_0 & w_0 & u_0 \\ s_0 & w_0 & s_0 & w_0 & y_0 & y_0 \\ w_0 & u_0 & t_0 & x_0 & y_0 & z_0 \\ s_0 & t_0 & q_0 & r_0 & v_0 & u_0 \\ w_0 & x_0 & r_0 & r_0 & x_0 & w_0 \\ y_0 & y_0 & v_0 & x_0 & v_0 & x_0 \\ y_0 & z_0 & u_0 & w_0 & x_0 & t_0 \\ t_0 & x_0 & w_0 & u_0 & z_0 & y_0 \\ x_0 & v_0 & x_0 & v_0 & y_0 & y_0 \\ w_0 & x_0 & r_0 & r_0 & x_0 & w_0 \\ u_0 & v_0 & r_0 & q_0 & t_0 & s_0 \\ z_0 & y_0 & x_0 & t_0 & u_0 & w_0 \\ y_0 & y_0 & w_0 & s_0 & w_0 & s_0 \\ u_0 & w_0 & y_0 & z_0 & t_0 & x_0 \\ w_0 & s_0 & y_0 & y_0 & s_0 & w_0 \\ y_0 & y_0 & v_0 & x_0 & v_0 & x_0 \\ z_0 & y_0 & x_0 & t_0 & u_0 & w_0 \\ t_0 & s_0 & v_0 & u_0 & q_0 & r_0 \\ x_0 & w_0 & x_0 & w_0 & r_0 & r_0 \\ v_0 & x_0 & y_0 & y_0 & x_0 & v_0 \\ x_0 & t_0 & z_0 & y_0 & w_0 & u_0 \\ y_0 & z_0 & u_0 & w_0 & x_0 & t_0 \\ y_0 & y_0 & w_0 & s_0 & w_0 & s_0 \\ x_0 & w_0 & x_0 & w_0 & r_0 & r_0 \\ v_0 & u_0 & t_0 & s_0 & r_0 & q_0 \end{pmatrix} \quad (6.34)$$

com  $q_0 = a^3$ ,  $r_0 = ab^2$ ,  $s_0 = ac^2$ ,  $t_0 = ad^2$ ,  $u_0 = ad^2$ ,  $v_0 = ae^2$ ,  $w_0 = bcd$ ,  $x_0 = bde$ ,  $y_0 = cde$ ,  $z_0 = d^3$ . É preciso ressaltar que a matriz auxiliar,  $L_1$ , não tem originalmente a

mesma estrutura de elementos de  $L_0$ . Desse modo, é necessário fazer uma renomeação dos elementos de  $L_0$ , que deve assumir a estrutura da equação acima.

Com isso, e através da Eq.(5.13), obtém-se  $M_1$

$$M_1 = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & c_1 & d_1 & d_1 & e_1 \\ b_1 & a_1 & d_1 & e_1 & c_1 & d_1 \\ c_1 & d_1 & a_1 & b_1 & e_1 & d_1 \\ d_1 & e_1 & b_1 & a_1 & d_1 & c_1 \\ d_1 & c_1 & e_1 & d_1 & a_1 & b_1 \\ e_1 & d_1 & d_1 & c_1 & b_1 & a_1 \end{pmatrix} \quad (5.34)$$

onde pode-se escrever os elementos de  $M_1$  em função dos elementos de  $L_1$

$$\begin{cases} a_1 = q_1 + r_1 + s_1 + t_1 + u_1 + v_1 \\ b_1 = 2r_1 + 2w_1 + 2x_1 \\ c_1 = 2s_1 + 2w_1 + 2y_1 \\ d_1 = t_1 + u_1 + w_1 + x_1 + y_1 + z_1 \\ e_1 = 2v_1 + 2x_1 + 2y_1 \end{cases} \quad (5.35)$$

As demais MT manterão a mesma estrutura de elementos, com relações de recorrência dadas por

$$\begin{cases} q_{g+1} = q_g^3 + r_g^3 + s_g^3 + t_g^3 + u_g^3 + v_g^3 \\ r_{g+1} = q_g r_g^2 + r_g^3 + s_g w_g^2 + u_g w_g^2 + t_g x_g^2 + v_g x_g^2 \\ s_{g+1} = q_g s_g^2 + s_g^3 + r_g w_g^2 + t_g w_g^2 + u_g y_g^2 + v_g y_g^2 \\ t_{g+1} = q_g t_g^2 + t_g u_g^2 + s_g w_g^2 + r_g x_g^2 + v_g y_g^2 + u_g z_g^2 \\ u_{g+1} = t_g^2 u_g + q_g u_g^2 + r_g w_g^2 + v_g x_g^2 + s_g y_g^2 + t_g z_g^2 \\ v_{g+1} = q_g v_g^2 + v_g^3 + r_g x_g^2 + u_g x_g^2 + s_g y_g^2 + t_g y_g^2 \\ w_{g+1} = r_g s_g w_g + s_g t_g w_g + r_g u_g w_g + w_g x_g^2 + w_g y_g^2 + x_g y_g z_g \\ x_{g+1} = r_g t_g x_g + r_g v_g x_g + u_g v_g x_g + w_g^2 x_g + x_g y_g^2 + w_g y_g z_g \\ y_{g+1} = s_g u_g y_g + s_g v_g y_g + t_g v_g y_g + w_g^2 y_g + x_g^2 y_g + w_g x_g z_g \\ z_{g+1} = 3w_g x_g y_g + 3t_g u_g z_g \end{cases} \quad (5.36)$$

e

$$\begin{cases} a_{g+1} = q_{g+1} + r_{g+1} + s_{g+1} + t_{g+1} + u_{g+1} + v_{g+1} \\ b_{g+1} = 2r_{g+1} + 2w_{g+1} + 2x_{g+1} \\ c_{g+1} = 2s_{g+1} + 2w_{g+1} + 2y_{g+1} \\ d_{g+1} = t_{g+1} + u_{g+1} + w_{g+1} + x_{g+1} + y_{g+1} + z_{g+1} \\ e_{g+1} = 2v_{g+1} + 2x_{g+1} + 2y_{g+1} \end{cases} \quad (5.37)$$

Os autovalores de  $M_g$  são dados pela Eq.(3.20) (trocando-se “ $n$ ” por “ $g$ ” e sem o fator  $2^g$ ). Para obter os mapas para a energia livre, ao invés de considerar  $f_g = -(k_B T/N_g) \ln \Lambda_g$

usa-se uma definição alternativa para a energia livre, similar àquela usada na Eq.(3.21)

$$\bar{f} = -\frac{k_B T \ln q_g}{N_g} \quad (5.38)$$

onde  $N_g$  é o número de sítios da geração, Eq.(1.34), e  $q_g$  é o maior elemento do maior autovalor, no limite termodinâmico. Assim, os mapas para a energia livre ficam

$$\bar{f}_{g+1} = \frac{3N_g \bar{f}_g}{N_{g+1}} - \frac{T \ln (\alpha_g^3 + \beta_g^3 + \gamma_g^3 + \delta_g^3 + \epsilon_g^3 + 1)}{N_{g+1}} \quad (5.39)$$

e

$$\begin{aligned} \alpha_{g+1} &= \frac{r_{g+1}}{q_{g+1}} = \frac{\alpha_g^3 + \alpha_g^2 + \beta_g \zeta_g^2 + \delta_g \zeta_g^2 + \gamma_g \eta_g^2 + \epsilon_g \eta_g^2}{\alpha_g^3 + \beta_g^3 + \gamma_g^3 + \delta_g^3 + \epsilon_g^3 + 1} \\ \beta_{g+1} &= \frac{s_{g+1}}{q_{g+1}} = \frac{\beta_g^3 + \beta_g^2 + \alpha_g \zeta_g^2 + \gamma_g \zeta_g^2 + \delta_g \theta_g^2 + \epsilon_g \theta_g^2}{\alpha_g^3 + \beta_g^3 + \gamma_g^3 + \delta_g^3 + \epsilon_g^3 + 1} \\ \gamma_{g+1} &= \frac{t_{g+1}}{q_{g+1}} = \frac{\gamma_g^2 + \delta_g^2 \gamma_g + \beta_g \zeta_g^2 + \alpha_g \eta_g^2 + \epsilon_g \theta_g^2 + \delta_g \iota_g^2}{\alpha_g^3 + \beta_g^3 + \gamma_g^3 + \delta_g^3 + \epsilon_g^3 + 1} \\ \delta_{g+1} &= \frac{u_{g+1}}{q_{g+1}} = \frac{\delta_g \gamma_g^2 + \iota_g^2 \gamma_g + \delta_g^2 + \alpha_g \zeta_g^2 + \epsilon_g \eta_g^2 + \beta_g \theta_g^2}{\alpha_g^3 + \beta_g^3 + \gamma_g^3 + \delta_g^3 + \epsilon_g^3 + 1} \\ \epsilon_{g+1} &= \frac{v_{g+1}}{q_{g+1}} = \frac{\epsilon_g^3 + \epsilon_g^2 + \alpha_g \eta_g^2 + \delta_g \eta_g^2 + \beta_g \theta_g^2 + \gamma_g \theta_g^2}{\alpha_g^3 + \beta_g^3 + \gamma_g^3 + \delta_g^3 + \epsilon_g^3 + 1} \\ \zeta_{g+1} &= \frac{w_{g+1}}{q_{g+1}} = \frac{\zeta_g \eta_g^2 + \theta_g \iota_g \eta_g + \zeta_g \theta_g^2 + \alpha_g \beta_g \zeta_g + \beta_g \gamma_g \zeta_g + \alpha_g \delta_g \zeta_g}{\alpha_g^3 + \beta_g^3 + \gamma_g^3 + \delta_g^3 + \epsilon_g^3 + 1} \\ \eta_{g+1} &= \frac{x_{g+1}}{q_{g+1}} = \frac{\eta_g \zeta_g^2 + \theta_g \iota_g \zeta_g + \eta_g \theta_g^2 + \alpha_g \gamma_g \eta_g + \alpha_g \epsilon_g \eta_g + \delta_g \epsilon_g \eta_g}{\alpha_g^3 + \beta_g^3 + \gamma_g^3 + \delta_g^3 + \epsilon_g^3 + 1} \\ \theta_{g+1} &= \frac{y_{g+1}}{q_{g+1}} = \frac{\theta_g \zeta_g^2 + \eta_g \iota_g \zeta_g + \eta_g^2 \theta_g + \beta_g \delta_g \theta_g + \beta_g \epsilon_g \theta_g + \gamma_g \epsilon_g \theta_g}{\alpha_g^3 + \beta_g^3 + \gamma_g^3 + \delta_g^3 + \epsilon_g^3 + 1} \\ \iota_{g+1} &= \frac{z_{g+1}}{q_{g+1}} = \frac{3\zeta_g \eta_g \theta_g + 3\gamma_g \delta_g \iota_g}{\alpha_g^3 + \beta_g^3 + \gamma_g^3 + \delta_g^3 + \epsilon_g^3 + 1} \end{aligned} \quad (5.40)$$

onde os parâmetros para a geração  $g = 0$  são dados pelas Eqs.(5.33) e (6.34) – que dependem, por sua vez, da Eq.(5.31).

Faz-se necessário também aqui avaliar o efeito de campo externo no alinhamento dos nematógenos, ou seja, extrair os parâmetros de ordem uniaxial  $S$  e biaxial  $\eta$ , à semelhança do que foi feito na RHD. Para isso, considerou-se campos nas direções  $x$  e  $y$ , cuja hamiltoniana é dada por Eq.(3.30). Os mapas obtidos anteriormente permanecem válidas, pois as magnetizações serão calculadas a campo nulo. Assim como foi observado para o caso da RHD, a introdução de campo externo reduz a simetria do problema, aumentando consideravelmente o número de termos em cada mapa bem como o número de mapas. Nota-se, *a posteriori* – através da iteração de Eqs.(5.25) e (5.19) –, que os elementos da MT para dois sítios-raiz na Eq.(5.32) devem ser renomeados para

$$\tilde{M}_{-1} = \begin{pmatrix} \tilde{a} & \tilde{b} & \tilde{c} & \tilde{d} & \tilde{e} & \tilde{f} \\ \tilde{b} & \tilde{g} & \tilde{h} & \tilde{i} & \tilde{j} & \tilde{k} \\ \tilde{c} & \tilde{h} & \tilde{l} & \tilde{m} & \tilde{n} & \tilde{o} \\ \tilde{d} & \tilde{i} & \tilde{m} & \tilde{p} & \tilde{a}p & \tilde{b}p \\ \tilde{e} & \tilde{j} & \tilde{n} & \tilde{a}p & \tilde{c}p & \tilde{d}p \\ \tilde{f} & \tilde{k} & \tilde{o} & \tilde{b}p & \tilde{d}p & \tilde{c}p \end{pmatrix} \quad (5.41)$$

através da correspondência:  $a \rightarrow \tilde{a}, \tilde{g}, \tilde{l}, \tilde{p}, \tilde{c}p, \tilde{e}p$ ;  $b \rightarrow \tilde{b}, \tilde{d}p, \tilde{m}$ ;  $c \rightarrow \tilde{c}, \tilde{j}, \tilde{b}p$ ;  $d \rightarrow \tilde{d}, \tilde{e}, \tilde{h}, \tilde{k}, \tilde{o}, \tilde{a}p$ ;  $e \rightarrow \tilde{f}, \tilde{i}, \tilde{n}$ . Como um dos objetivos desse método é poder escrever os elementos da MT  $M_g$  em termos da MT da geração anterior  $M_{g-1}$ , essa renomeação é necessária a fim de se manter a mesma estrutura da MT da  $g$ -ésima geração

$$\tilde{M}_g = \begin{pmatrix} \tilde{a}_g & \tilde{b}_g & \tilde{c}_g & \tilde{d}_g & \tilde{e}_g & \tilde{f}_g \\ \tilde{b}_g & \tilde{g}_g & \tilde{h}_g & \tilde{i}_g & \tilde{j}_g & \tilde{k}_g \\ \tilde{c}_g & \tilde{h}_g & \tilde{l}_g & \tilde{m}_g & \tilde{n}_g & \tilde{o}_g \\ \tilde{d}_g & \tilde{i}_g & \tilde{m}_g & \tilde{p}_g & \tilde{a}p_g & \tilde{b}p_g \\ \tilde{e}_g & \tilde{j}_g & \tilde{n}_g & \tilde{a}p_g & \tilde{c}p_g & \tilde{d}p_g \\ \tilde{f}_g & \tilde{k}_g & \tilde{o}_g & \tilde{b}p_g & \tilde{d}p_g & \tilde{c}p_g \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

cujos elementos são dados por

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \tilde{a}_g = \tilde{q}_g + \tilde{r}_g + \tilde{s}_g + \tilde{t}_g + \tilde{u}_g + \tilde{v}_g \\
 \tilde{b}_g = \tilde{a}z_g + \tilde{r}_g + \tilde{w}_g + \tilde{x}_g + \tilde{y}_g + \tilde{z}_g \\
 \tilde{c}_g = \tilde{b}z_g + \tilde{c}z_g + \tilde{d}z_g + \tilde{e}z_g + \tilde{s}_g + \tilde{x}_g \\
 \tilde{d}_g = \tilde{c}z_g + \tilde{f}z_g + \tilde{g}z_g + \tilde{h}z_g + \tilde{t}_g + \tilde{y}_g \\
 \tilde{e}_g = \tilde{d}z_g + \tilde{g}z_g + \tilde{i}z_g + \tilde{j}z_g + \tilde{u}_g + \tilde{z}_g \\
 \tilde{f}_g = \tilde{a}z_g + \tilde{e}z_g + \tilde{h}z_g + \tilde{j}z_g + \tilde{k}z_g + \tilde{v}_g \\
 \tilde{g}_g = \tilde{l}z_g + \tilde{m}z_g + \tilde{n}z_g + \tilde{o}z_g + \tilde{p}z_g + \tilde{w}_g \\
 \tilde{h}_g = \tilde{m}z_g + \tilde{q}z_g + \tilde{r}z_g + \tilde{s}z_g + \tilde{t}z_g + \tilde{x}_g \\
 \tilde{i}_g = \tilde{n}z_g + \tilde{r}z_g + \tilde{u}z_g + \tilde{v}z_g + \tilde{w}z_g + \tilde{y}_g \\
 \tilde{j}_g = \tilde{o}z_g + \tilde{s}z_g + \tilde{v}z_g + \tilde{x}z_g + \tilde{y}z_g + \tilde{z}_g \\
 \tilde{k}_g = \tilde{a}z_g + \tilde{p}z_g + \tilde{t}z_g + \tilde{w}z_g + \tilde{y}z_g + \tilde{z}z_g \\
 \tilde{l}_g = \tilde{a}z_gz_g + \tilde{b}z_g + \tilde{b}z_gz_g + \tilde{c}z_gz_g + \tilde{d}z_gz_g + \tilde{q}z_g \\
 \tilde{m}_g = \tilde{b}z_gz_g + \tilde{c}z_g + \tilde{e}z_gz_g + \tilde{f}z_gz_g + \tilde{g}z_gz_g + \tilde{r}z_g \\
 \tilde{n}_g = \tilde{c}z_gz_g + \tilde{d}z_g + \tilde{f}z_gz_g + \tilde{h}z_gz_g + \tilde{i}z_gz_g + \tilde{s}z_g \\
 \tilde{o}_g = \tilde{d}z_gz_g + \tilde{e}z_g + \tilde{g}z_gz_g + \tilde{i}z_gz_g + \tilde{j}z_gz_g + \tilde{t}z_g \\
 \tilde{p}_g = \tilde{e}z_gz_g + \tilde{f}z_g + \tilde{k}z_gz_g + \tilde{l}z_gz_g + \tilde{m}z_gz_g + \tilde{u}z_g \\
 \tilde{a}p_g = \tilde{f}z_gz_g + \tilde{g}z_g + \tilde{l}z_gz_g + \tilde{n}z_gz_g + \tilde{o}z_gz_g + \tilde{v}z_g \\
 \tilde{b}p_g = \tilde{g}z_gz_g + \tilde{h}z_g + \tilde{m}z_gz_g + \tilde{o}z_gz_g + \tilde{p}z_gz_g + \tilde{w}z_g \\
 \tilde{c}p_g = \tilde{h}z_gz_g + \tilde{i}z_g + \tilde{n}z_gz_g + \tilde{q}z_gz_g + \tilde{r}z_gz_g + \tilde{x}z_g \\
 \tilde{d}p_g = \tilde{i}z_gz_g + \tilde{j}z_g + \tilde{o}z_gz_g + \tilde{r}z_gz_g + \tilde{s}z_gz_g + \tilde{y}z_g \\
 \tilde{e}p_g = \tilde{j}z_gz_g + \tilde{k}z_g + \tilde{p}z_gz_g + \tilde{s}z_gz_g + \tilde{t}z_gz_g + \tilde{z}z_g
 \end{array} \right. \quad (5.43)$$

que, por sua vez, podem ser escritos em termos dos 56 elementos distintos da matriz auxiliar  $\tilde{L}_g$ , cujos primeiros elementos são

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \tilde{q}_{g+1} = \mathfrak{a}_x \mathfrak{a}_y \tilde{q}_g^3 + \mathfrak{a}_x \mathfrak{c}_y \tilde{s}_g^3 + \mathfrak{a}_y \mathfrak{c}_x \tilde{v}_g^3 + \mathfrak{b}_x \mathfrak{b}_y \tilde{r}_g^3 + \mathfrak{b}_x \mathfrak{c}_y \tilde{t}_g^3 + \mathfrak{b}_y \mathfrak{c}_x \tilde{u}_g^3 \\
 \tilde{r}_{g+1} = \mathfrak{a}_x \mathfrak{a}_y \tilde{q}_g \tilde{r}_g^2 + \mathfrak{a}_x \mathfrak{c}_y \tilde{s}_g \tilde{x}_g^2 + \mathfrak{a}_y \tilde{a}z_g^2 \mathfrak{c}_x \tilde{v}_g + \mathfrak{b}_x \mathfrak{b}_y \tilde{r}_g \tilde{w}_g^2 + \mathfrak{b}_x \mathfrak{c}_y \tilde{t}_g \tilde{y}_g^2 + \mathfrak{b}_y \mathfrak{c}_x \tilde{u}_g \tilde{z}_g^2 \\
 \tilde{s}_{g+1} = \mathfrak{a}_x \mathfrak{a}_y \tilde{q}_g \tilde{s}_g^2 + \mathfrak{a}_x \tilde{b}z_g^2 \mathfrak{c}_y \tilde{s}_g + \mathfrak{a}_y \mathfrak{c}_x \tilde{e}z_g^2 \tilde{v}_g + \mathfrak{b}_x \mathfrak{b}_y \tilde{r}_g \tilde{x}_g^2 + \mathfrak{b}_x \mathfrak{c}_y \tilde{c}z_g^2 \tilde{t}_g + \mathfrak{b}_y \mathfrak{c}_x \tilde{d}z_g^2 \tilde{u}_g \\
 \tilde{t}_{g+1} = \mathfrak{a}_x \mathfrak{a}_y \tilde{q}_g \tilde{t}_g^2 + \mathfrak{a}_x \mathfrak{c}_y \tilde{c}z_g^2 \tilde{s}_g + \mathfrak{a}_y \mathfrak{c}_x \tilde{h}z_g^2 \tilde{v}_g + \mathfrak{b}_x \mathfrak{b}_y \tilde{r}_g \tilde{y}_g^2 + \mathfrak{b}_x \mathfrak{c}_y \tilde{f}z_g^2 \tilde{t}_g + \mathfrak{b}_y \mathfrak{c}_x \tilde{g}z_g^2 \tilde{u}_g \\
 \tilde{u}_{g+1} = \mathfrak{a}_x \mathfrak{a}_y \tilde{q}_g \tilde{u}_g^2 + \mathfrak{a}_x \mathfrak{c}_y \tilde{d}z_g^2 \tilde{s}_g + \mathfrak{a}_y \mathfrak{c}_x \tilde{j}z_g^2 \tilde{v}_g + \mathfrak{b}_x \mathfrak{b}_y \tilde{r}_g \tilde{z}_g^2 + \mathfrak{b}_x \mathfrak{c}_y \tilde{g}z_g^2 \tilde{t}_g + \mathfrak{b}_y \mathfrak{c}_x \tilde{i}z_g^2 \tilde{u}_g \\
 \tilde{v}_{g+1} = \mathfrak{a}_x \mathfrak{a}_y \tilde{q}_g \tilde{v}_g^2 + \mathfrak{a}_x \mathfrak{c}_y \tilde{e}z_g^2 \tilde{s}_g + \mathfrak{a}_y \mathfrak{c}_x \tilde{k}z_g^2 \tilde{v}_g + \tilde{a}z_g^2 \mathfrak{b}_x \mathfrak{b}_y \tilde{r}_g + \mathfrak{b}_x \mathfrak{c}_y \tilde{h}z_g^2 \tilde{t}_g + \mathfrak{b}_y \mathfrak{c}_x \tilde{j}z_g^2 \tilde{u}_g \\
 \dots\dots\dots
 \end{array} \right. \quad (5.44)$$

os elementos  $\mathfrak{a}_x$ ,  $\mathfrak{a}_y$ ,  $\mathfrak{b}_x$ ,  $\mathfrak{b}_y$ , ... vem das MT de campo externo, dada por Eq.(5.23), com



$i = 1$ :

$$M_{campo}^x = \begin{pmatrix} \mathfrak{a}_x & \mathfrak{b}_x & \mathfrak{a}_x & \mathfrak{b}_x & \mathfrak{c}_x & \mathfrak{c}_x \end{pmatrix} \quad (5.45)$$

$$M_{campo}^y = \begin{pmatrix} \mathfrak{a}_y & \mathfrak{b}_y & \mathfrak{c}_y & \mathfrak{c}_y & \mathfrak{b}_y & \mathfrak{a}_y \end{pmatrix} \quad (5.46)$$

em que  $\mathfrak{a}_x = \exp(\beta h_x(-1 - \Delta))$ ,  $\mathfrak{b}_x = \exp(\beta h_x(-1 + \Delta))$ ,  $\mathfrak{a}_x = \exp(2\beta h_x)$ ;  $\mathfrak{a}_y = \exp(\beta h_y(-1 + \Delta))$ ,  $\mathfrak{b}_y = \exp(\beta h_y(-1 - \Delta))$ ,  $\mathfrak{c}_y = \exp(2\beta h_y)$ .

Uma vez definidas as relações de recorrência dos elementos das MT  $M_{g+1}$  em termos de  $M_g$ , o passo seguinte é obter o mapa para a energia livre por partícula e de suas derivadas. Do mesmo modo que foi feito na RHD, a energia livre foi escrita em função do elemento da matriz auxiliar  $L_g$  com maior crescimento exponencial  $-t\tilde{z}z_g$ . A relação completa das mapas obtidos para o caso com campo externo na hamiltoniana é apresentada no Apêndice (C). As relações entre as magnetizações  $m_x$  e  $m_y$  e os parâmetros de ordem  $S$  e  $\eta$  são as mesmas já obtidas no caso da RHD, vide Eqs. (3.38–3.39).

## Comprimento de Correlação

Os três comprimentos de correlação que podem ser definidos na RA, à semelhança do que foi visto nas Eqs.(3.24 - 3.26) são,

$$\xi_1^{(g)} = \frac{1}{\ln\left(\frac{\Lambda_g}{K_g}\right)} \quad (5.47)$$

$$\xi_2^{(g)} = \frac{1}{\ln\left(\frac{\Lambda_g}{I_g}\right)} \quad (5.48)$$

$$\xi_3^{(g)} = \frac{1}{\ln\left(\frac{\Lambda_g}{\Theta_g}\right)} \quad (5.49)$$

em que

$$\begin{cases} \Lambda_g = a_g + b_g + c_g + 2d_g + e_g \\ K_g = a_g - d_g + \sqrt{b_g^2 - b_g c_g - b_g e_g + c_g^2 - c_g e_g + e_g^2} \\ I_g = a_g - b_g - c_g + 2d_g - e_g \\ \Theta_g = a_g - d_g - \sqrt{b_g^2 - b_g c_g - b_g e_g + c_g^2 - c_g e_g + e_g^2} \end{cases} \quad (5.50)$$

são os quatro autovalores não degenerados da MT a campo nulo  $M_g$ ; e os elementos de matriz  $a_g, b_g \dots$  são dados pelas Eqs.(5.37). É de se notar que, para a RA, a distância entre dois sítios externos é sempre a mesma em qualquer geração, ou seja, as correlações entre esses sítios não devem se alterar na proximidade da (possível) temperatura crítica. Desse modo, a conexão entre  $\xi$  e  $1/\ln(\lambda_1/\lambda_2)$ , em que  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  representam os autovalores da MT, não é tão clara como nas redes euclidianas e hierárquicas, por exemplo. Ainda assim, serão usadas as definições acima, que serão chamadas de comprimento de correlação.

Para o modelo de Ising na RA, o comprimento de correlação depende fortemente da geração até a qual o cálculo foi feito: ele diverge para baixas temperaturas, o que é

evidenciado pelo *plateau* irregular que indica uma divergência numérica. Para temperaturas maiores do que  $T^*$ , o  $\xi$  se torna finito, sugerindo que  $T^*$  poderia indicar uma transição de fase. No entanto, o fato é que  $T^*$  é uma função crescente da geração "g" e assim, quando  $g \rightarrow \infty$ , o  $\xi$  será sempre infinito para qualquer valor de  $T$ . Os spins estão sempre correlacionados [106, 107].

### 5.3 Resultados

Como nos casos previamente estudados, foi feito  $\epsilon = k_B = 1$ . Os mapas foram iterados com um passo de temperatura de  $\delta T = 10^{-2}$  e até uma geração máxima  $g_{\max}$ , que se foi variando conforme se ia analisando o modelo. Entropia, magnetização e susceptibilidade foram iterados com mapas próprios, obtidos por derivação direta da energia livre. Assim como na RHD, foram estudados os casos para  $0 \leq \Delta \leq 3$ .

Na Fig.(36) são mostrados a entropia  $s$ , o calor específico  $c$ , os parâmetros de ordem  $S$  e  $\eta$ , bem como as susceptibilidades  $\chi_x$  e  $\chi_y$  em função da temperatura, para alguns valores do parâmetro de biaxialidade. Como uma característica intrínseca do modelo MSZ, uma entropia residual  $s(T = 0) = \ln 2 \simeq 0,693$ , quando  $\Delta = 0$  e  $\Delta = 3$ , é observada, assim como ocorreu na RHD e em outros modelos na RA [106, 97]. Isso se deve ao fato de que, para estes valores de  $\Delta$ , apenas 3 dos 6 estados permitidos do modelo são fisicamente distintos, levando a uma dupla degenerescência na região uniaxial. Em altas temperaturas, a entropia cresce monotonamente com um comportamento dependente de  $\Delta$ , atingindo um máximo  $s_{\max} = \ln 6 \approx 1,79$ .

O calor específico não apresenta evidências de um comportamento divergente ou singular, exibindo somente máximos tipo *Schottky*. Em  $\Delta = 0$ , um único pico é observado em  $T \lesssim 50$ . Todos os demais valores do parâmetro possuem pelo menos dois picos, inclusive  $\Delta = 3$ , que apresenta o segundo pico em  $T \simeq 1555$ , não mostrado na Fig.(36(b)). São observados dois, três e quatro picos, para  $\Delta = 1$ ; 1,5 e 0,5, respectivamente. No primeiro caso, o primeiro pico encontra-se em  $T \in [0, 50]$  e o segundo em  $T \gtrsim 50$ . Para  $\Delta = 1,5$ , observa-se dois picos em  $T \in [0, 50]$  e outro em  $T \gtrsim 50$ . Finalmente, para  $\Delta = 0,5$ , têm-se dois picos em  $T \in [0, 50]$  e outros dois picos para  $T \gtrsim 50$ , distribuídos em um amplo intervalo de temperaturas. Esse comportamento difere bastante do encontrado na RHD, na qual apenas um ou dois picos (cúspides) eram observados, relacionados à presença de uma ou duas temperaturas críticas.

Os parâmetros de ordem  $S$  e  $\eta$  decaem suavemente em altas temperaturas e para todos os valores de  $\Delta$ , Fig.(36(c)) e Fig.(36(d)). No regime de baixas temperaturas eles convergem para os mesmos valores finitos observados na RHD:  $S > 0 (< 0)$  para  $\Delta \leq 1 (> 1)$ , e  $\eta > 0 (= 0)$  para  $\Delta \in (0, 3) (= 0 \text{ ou } = 3)$ . Já as susceptibilidades  $\chi_x$  e  $\chi_y$ , Fig.(36(e)) e Fig.(36(f)), também não apresentam nenhuma divergência, qualquer que seja o valor de

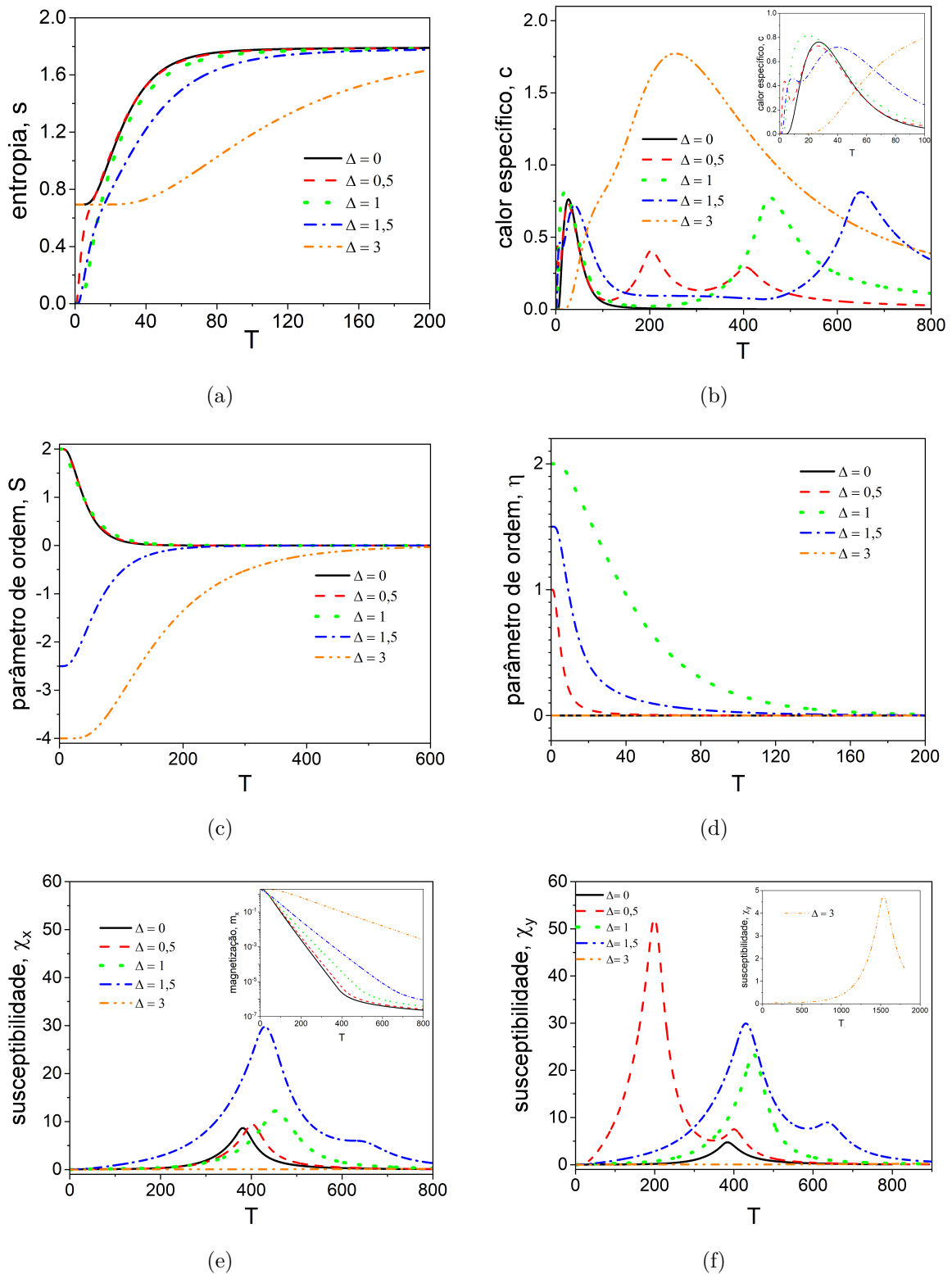


Figura 36 – Propriedades termodinâmicas do modelo MSZ na RA como função da temperatura  $T$ , para diversos valores do parâmetro  $\Delta$ , quando  $g = 32$  e  $0 < T < 800$ : (a) entropia  $s(T)$ , (b) calor específico  $c(T)$ , (c) parâmetro de ordem  $S(T, h = 0)$ , (d) parâmetro de ordem  $\eta(T, h = 0)$ , (e) susceptibilidade  $\chi_x(T, h = 0)$  e (e) susceptibilidade  $\chi_y(T, h = 0)$ . Nas inserções: em (b) tem-se uma região do calor específico para  $0 < T < 200$  para permitir melhor comparação com a entropia; em (e), tem-se a magnetização  $m_x(T, h = 0)$  em escala logarítmica e para o mesmo intervalo de temperatura de  $\chi_x$ ; em (f), a susceptibilidade  $\chi_y(T, h = 0)$  quando  $\Delta = 3$ , para uma faixa de temperaturas mais ampla  $0 < T < 2000$ .

$\Delta$ . Todos os máximos dos picos ocorrem para  $T \geq 50$ , nenhum dos quais parecem estar relacionados com os picos *Schottky* do calor específico em  $T \in [0, 50]$ . Interessante notar que os picos de  $\chi_x$  e  $\chi_y$  para  $T \geq 50$  ocorrem, grosseiramente, na mesma região onde o decaimento exponencial das magnetizações muda a inclinação para taxas menores, como mostrado na inserção da Fig.(36(e)). Além disso, o pico de  $\chi_y$  para  $\Delta = 3$  (ver inserção na Fig.(36(f))) ocorre próximo a  $T = 1550$ , o valor onde ocorre o segundo pico de  $c(T)$  para o mesmo valor de  $\Delta$ . Por fim e mais importante, enquanto que os valores dos máximos de temperatura para  $c(T)$ ,  $T_{mc}$ , na região  $T \in [0, 50]$ , não variam para  $g > 30$ , tanto  $T_{mc}$  quanto  $T_{ms}$ , os valores dos máximos de temperatura para  $\chi_{x(y)}(T, h = 0)$ , para a região  $T \gtrsim 50$  aumentam com o tamanho da rede,  $g$ . Semelhante comportamento também foi observado nos modelos de Ising e Potts na RA [106, 107].

Para completar a descrição, o comportamento do comprimento de correlação, definido pelas Eqs.(5.47– 5.49), será analisado. Na Fig.(37) são mostrados os três comprimentos de correlação definidos anteriormente para  $\Delta \in \{0, 5; 1; 1, 5\}$ , para uma geração máxima  $g = 32$ . Todos os três comprimentos de correlação definidos mostram que, para cada valor do parâmetro  $\Delta$ , há uma temperatura  $T^*$  abaixo da qual esses comprimentos de correlação divergem numericamente, e acima da qual assumem valores finitos, parecendo indicar um comportamento crítico em  $T^*$ . Contudo, nessas temperaturas não são apresentadas nenhum sinal de criticalidade nas demais funções termodinâmicas analisadas. Para  $\Delta = 0$ , apenas  $\xi_1$  diverge para uma temperatura abaixo de  $T^*$ , tanto  $\xi_2$  quanto  $\xi_3$  são finitos para qualquer temperatura. Comparando-se com o que foi visto na RHD, os comprimentos de correlação  $\xi_1$  e  $\xi_3$  possuem comportamento semelhante aos comprimentos de correlação biaxial e uniaxial pois se igualam em  $\Delta = 1$ . Já  $\xi_2$ , na Fig.(37), parece que se torna finito em uma mesma temperatura para qualquer valor de  $\Delta$ . Porém, esse não é o caso, como pode ser observado na Fig.(38), onde o comportamento de  $\xi_2$  é mostrada em detalhes para a região de baixas temperaturas. Notavelmente,  $\xi_2$  é o único comprimento de correlação no qual a temperatura  $T^*$  não aumenta com o tamanho da rede. Ou seja, para  $\xi_1$  e  $\xi_3$ ,  $T^*$  depende da geração  $g$ , aumentando com esta; já para  $\xi_2$ ,  $T^*$  independe da geração  $g$ , e isso acontece para qualquer valor na região de interesse  $0 < \Delta < 3$ . Essa constatação é verificada perfeitamente para  $\Delta = 1$  em que o comportamento de  $\xi_2$  é idêntico para qualquer tamanho de rede, Figs.(39), (40), (41) e (42). As temperaturas  $T^*$  nas quais  $\xi_2$  se torna finito são bem menores que as temperaturas de decaimento para  $\xi_1$  e/ou  $\xi_3$ . Mas, ainda assim, não estão conectadas a nenhum comportamento crítico observado no calor específico ou magnetização, por exemplo.

Vê-se assim que a RA apresenta algumas características qualitativas do modelo de MSZ, em comparação com os resultados obtidos nas redes hierárquicas. Não foi possível detectar indícios de transição de fase nessa rede, apesar do comportamento dos três comprimentos de correlação definidos parecerem indicar o contrário. Na RHD, dois comprimentos de correlação serviram para caracterizar as duas transições de fase

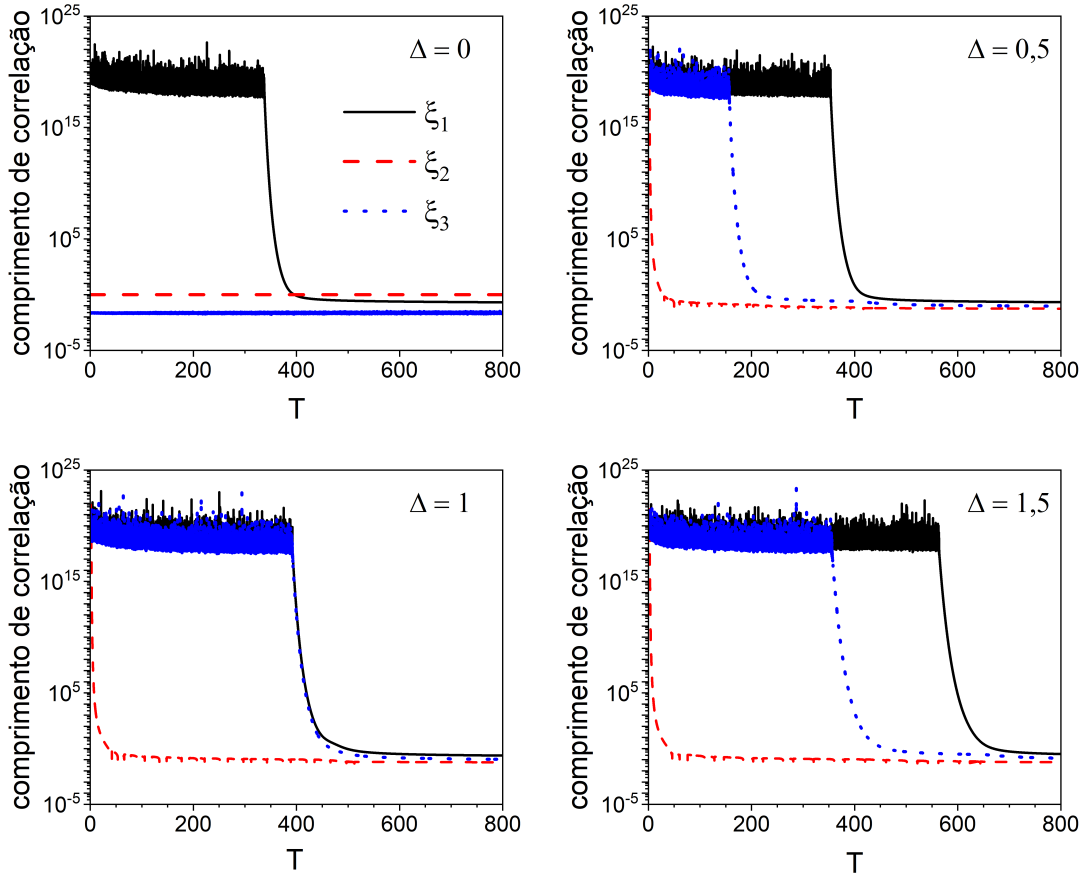


Figura 37 – Comprimentos de correlação  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  em função da temperatura para cada  $\Delta = \{0; 0,5; 1; 1,5\}$  para  $g_{\max} = 32$ .

esperadas para o modelo MSZ, respectivamente,  $\xi_I = \xi_1$  para transição uniaxial-isotrópica e  $\xi_B = \xi_2 = \xi_3$  para a transição biaxial-uniaxial. A igualdade entre  $\xi_2$  e  $\xi_3$  é observada no limite  $g \rightarrow \infty$  quando os autovalores  $I_g$  e  $\Theta_g$  se igualam. Aqui na RA,  $\xi_1 \Leftrightarrow \xi_I$  e  $\xi_3 \Leftrightarrow \xi_B$ , ou seja, os comprimentos de correlação  $\xi_1$  e  $\xi_3$  possuem um comportamento equivalente aos comprimentos de correlação que descrevem as transições UI e BU na RHD, uma vez que se igualam em  $\Delta = 1$  (ver figuras 37 e 43), e temos sempre que  $T^*(\xi_1) > T^*(\xi_3)$ . Outro aspecto que relembra o diagrama de fases para a RHD (ver Figs. (22) e (33)) é o fato que, para qualquer valor fixo de  $g$ , o valor de  $T^*(\xi_1)$  sempre cresce junto com  $\Delta$ . Porém, o valor  $T^*(\xi_3)$  cresce com  $\Delta$  no intervalo  $[0, 1)$ , mas passa a decrescer no intervalo  $(1, 3]$ . Mas as temperaturas  $T^*$  nas quais esses comprimentos de correlação se tornam finitos crescem com o tamanho da rede (ou aumento da geração  $g$ ). Contudo,  $\xi_2$ , associado ao autovalor  $I$ , é distinto dos outros dois comprimento de correlação e não depende do tamanho da rede. Seria isso um indício de uma possível transição de fase? Se esse comportamento de  $\xi_2$  se verificasse apenas em  $\Delta = 1$  – uma vez que esse é o ponto onde as quatro fases (uniaxial oblata, uniaxial prolata, biaxial e isotrópica) do modelo de MSZ se encontram –

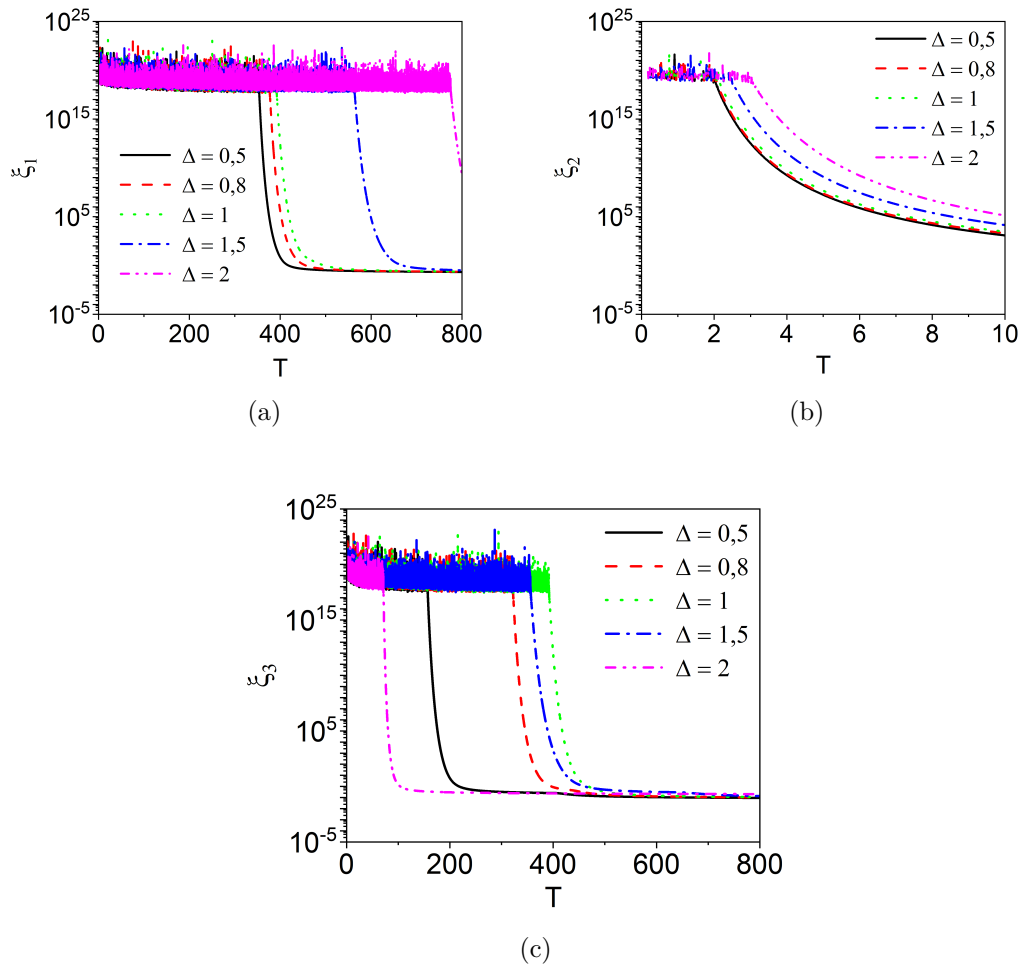


Figura 38 – Comportamento dos comprimentos de correlação (a)  $\xi_1$ , (b)  $\xi_2$  e (c)  $\xi_3$  para diversos valores do parâmetro  $\Delta$ , para  $g_{\max} = 32$ .

poderia-se argumentar que sim. Mas essa parece ser uma característica advinda da rede ao invés do modelo. Note que a divergência do comprimento de correlação está relacionada ao fato dos autovalores envolvidos na sua definição se tornarem iguais. Neste caso, dado qualquer valor de  $T$ , os autovalores  $K$  e  $\Theta$  sempre se tornam iguais a  $\Lambda$  para um valor de  $g$  suficientemente grande. Já para  $I$ , que inicialmente em  $g = 0$  era maior que  $\Theta$ , a razão  $\Lambda/I$  converge para um valor fixo  $> 1$  independentemente de  $g$ .

Por fim, uma vez analisado o comportamento de  $\xi_1$  e  $\xi_3$  e percebendo-se sua semelhança com o caso RHD, foi possível obter um gráfico semelhante ao diagrama de fase do modelo de MSZ na RHD, como pode ser visto na Fig.(44). Esse “diagrama de fase” da RA foi traçado para três tamanhos de rede diferentes e arbitrários:  $g = 30, 60$  e  $90$ . Verifica-se, no geral, que apresenta as quatro regiões-padrão do modelo, correspondendo (na RHD) às fases isotrópica, uniaxial prolata, uniaxial oblata e biaxial, que se encontram em um único ponto em  $\Delta = 1$ . Essa identificação das regiões no “diagrama de fase” da RA é possível pela já citada correspondência  $\xi_1 \Leftrightarrow \xi_I$  e  $\xi_3 \Leftrightarrow \xi_B$ . A região biaxial contudo é

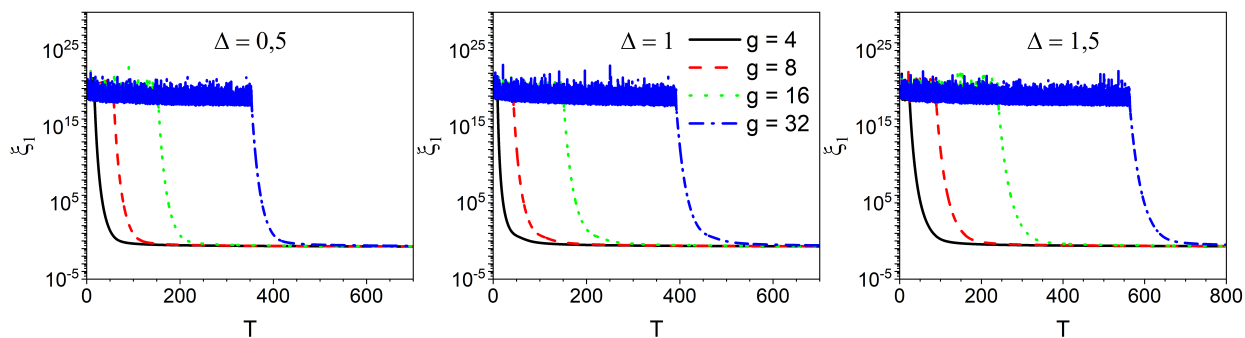


Figura 39 – Comprimentos de correlação  $\xi_1$  em função da temperatura para  $\Delta = \{0,5; 1; 1,5\}$ . Em cada gráfico,  $\xi_1$  é traçado para quatro diferentes tamanhos de rede,  $g = 4, g = 8, g = 16$  e  $g = 32$ .

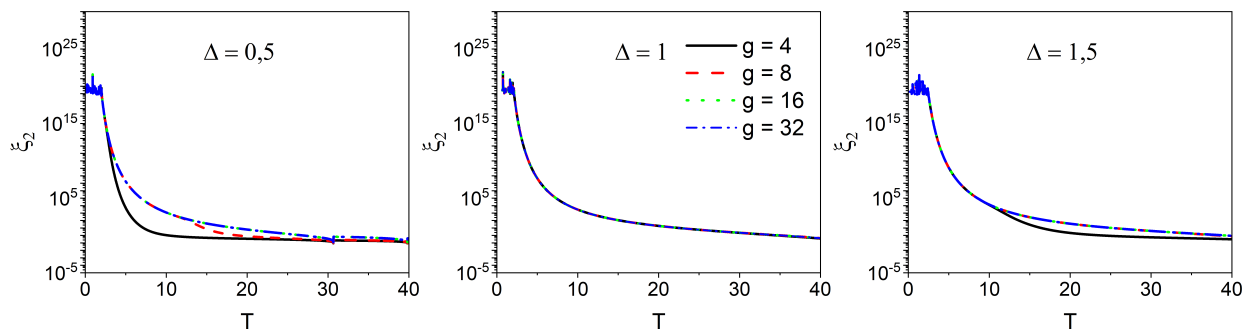


Figura 40 – Comprimentos de correlação  $\xi_2$  em função da temperatura para  $\Delta = \{0,5; 1; 1,5\}$ . Em cada gráfico,  $\xi_2$  é traçado para quatro diferentes tamanhos de rede,  $g = 4, g = 8, g = 16$  e  $g = 32$ .

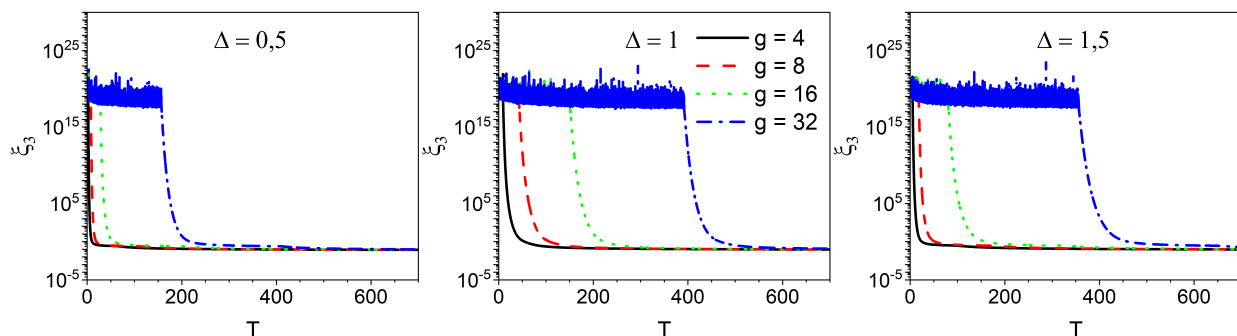


Figura 41 – Comprimentos de correlação  $\xi_3$  em função da temperatura para  $\Delta = \{0,5; 1; 1,5\}$ . Em cada gráfico,  $\xi_3$  é traçado para quatro diferentes tamanhos de rede,  $g = 4, g = 8, g = 16$  e  $g = 32$ .

consideravelmente mais “extensa” que a do diagrama de fase na RHD, comportamento esse que parece se acentuar à medida que o tamanho da rede aumenta. Na RHD, a temperatura crítica  $T_c$  diminuía logo depois do ponto de Landau em  $\Delta = 1$ ; aqui, porém,  $T^*$  continua a

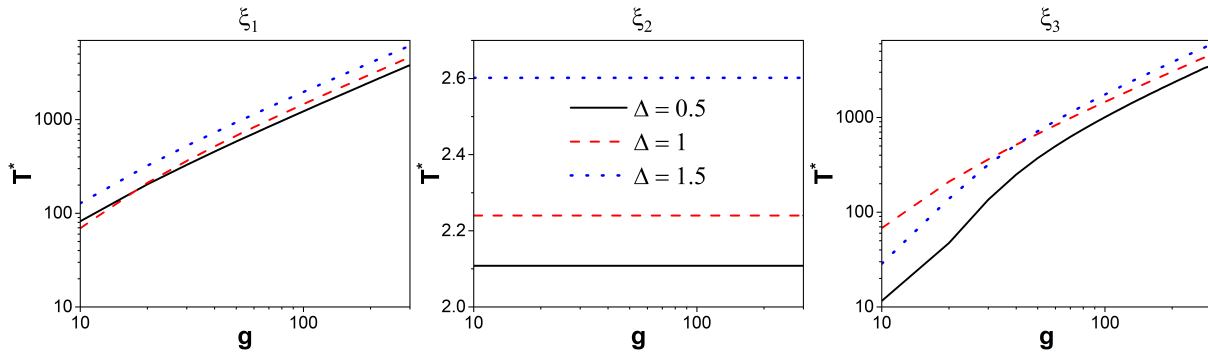


Figura 42 – Temperatura  $T^*$  em função do número da geração  $g$  da RA para os três comprimentos de correlação definidos (a)  $\xi_1$ , (b)  $\xi_2$  e (c)  $\xi_3$ , cada um com três diferentes valores do parâmetro  $\Delta = \{0,5; 1; 1,5\}$ . Vê-se claramente que, para  $\xi_1$  e  $\xi_3$ ,  $T^*$  sempre cresce com o aumento da geração. Por outro lado, para  $\xi_2$ ,  $T^*$  mantém-se constante com o aumento de  $g$ .

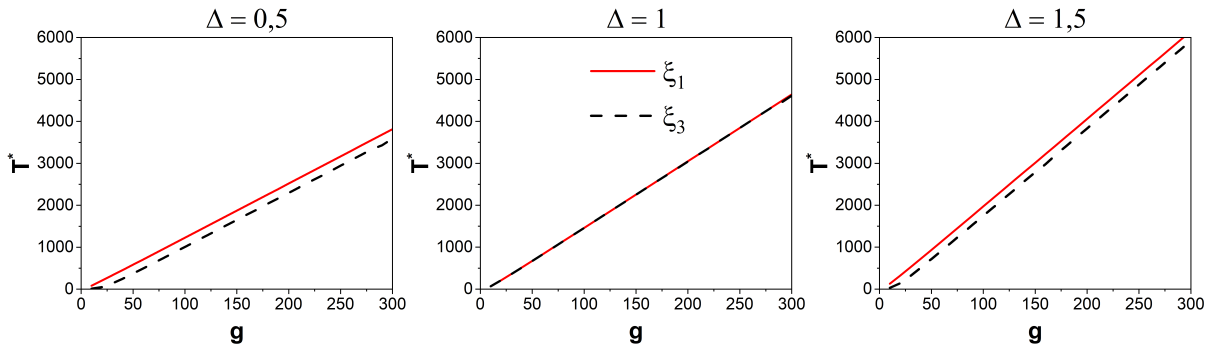


Figura 43 – Temperatura  $T^*$  em função do número da geração  $g$  da RA comparando os comprimentos de correlação  $\xi_1$  e  $\xi_3$  para  $\Delta = \{0,5; 1; 1,5\}$ . Esses dois comprimentos de correlação assemelham-se ao comportamento dos comprimentos de correlação para as fases uniaxial e biaxial na RHD através da seguinte correspondência  $\xi_1 \Leftrightarrow \xi_I$  e  $\xi_3 \Leftrightarrow \xi_B$ .

crescer após  $\Delta = 1$  antes de finalmente começar a decrescer, e isso fica mais evidente com o aumento de  $g$ . Vale ressaltar que o encontro entre as regiões isotrópica e biaxial se dá em um ponto e não em uma linha, como pode parecer no caso  $g = 60$  da Fig.(44).



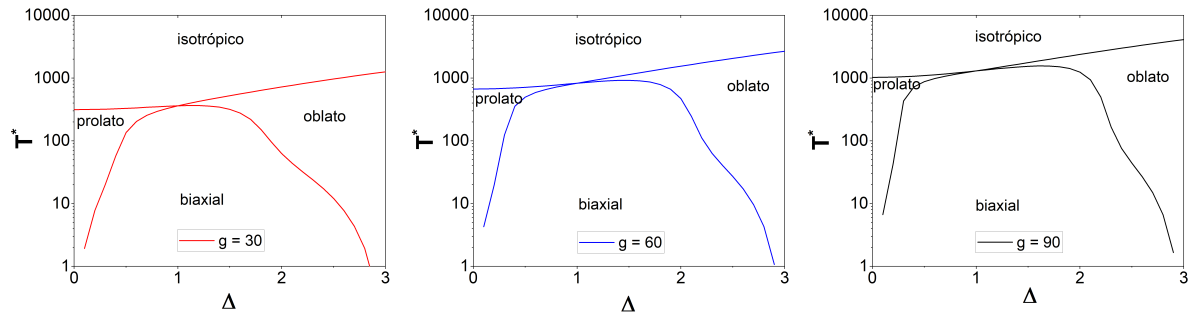


Figura 44 – Temperatura  $T^*$  em função do parâmetro  $\Delta$  para três tamanhos de rede distintos com  $g = 30, 60$  e  $90$ . As quatro regiões foram assim nomeadas (isotr3pico, prolato, oblato e biaxial) apenas para se fazer uma correspondência com o caso na RHD.



## 6 Conclusão

Neste trabalho foi estudado o modelo de Maier-Saupe-Zwanzig, que descreve cristais líquidos nemáticos uniaxiais e (intrinsecamente) biaxiais e adota uma discretização dos estados assumidos pelos nematógenos, em redes com invariância de escala por meio do método de matriz de transferência. O objetivo foi o de considerar o papel das flutuações estatísticas do modelo, uma vez que na literatura só existiam tratamentos de campo médio, exceto por um cálculo na rede de Bethe. O modelo MSZ para nemáticos uniaxiais possui apenas três estados, porém, com a introdução de um parâmetro para descrever uma biaxialidade dos nematógenos, o modelo MSZ passa a ter seis estados e permite a descrição de duas transições de fase: uma isotrópica-uniaxial e outra uniaxial-biaxial.

Na rede hierárquica do diamante com  $d_f = 2$ , cuja estrutura básica é um “losango”, cujos vértices são os dois sítios-raiz e dois novos sítios introduzidos na geração, foram reproduzidos qualitativamente os principais resultados obtidos via campo médio. O diagrama de fase, da temperatura em função do parâmetro de biaxialidade, apresenta duas regiões que correspondem às fases uniaxial prolata (bastões), com parâmetro de ordem uniaxial positivo, e uniaxial oblata (discos), com parâmetro de ordem negativo; além das regiões que correspondem às fases isotrópica e biaxial. Essas quatro regiões se encontram em um ponto multicrítico: o ponto de Landau, e todas as transições são contínuas. Os expoentes críticos dessas transições revelaram que a transição isotrópica-uniaxial está na mesma classe de universalidade que o modelo de Potts puro com  $q = 3$  na mesma rede (RHD com  $d_f = 2$ ), e que a transição uniaxial-biaxial está na classe de universalidade do modelo de Ising, na mesma rede. Aduz-se que essas classes de universalidade vem da discretização dos estados e que não seriam observadas ao se retirar essa restrição. A principal característica que *não é* reproduzida nesta rede é o tipo de transição isotrópico-uniaxial: tanto teórica quanto experimentalmente, trata-se de uma transição de primeira ordem. Ainda que sejam transições fracamente de primeira ordem, provavelmente é uma imposição da rede ao modelo e pode-se afirmar que nenhum modelo puro (sem diluição, aperiodicidade etc) irá apresentar transições de fase de primeira ordem na RHD com  $d_f = 2$ .

Verificou-se que seria possível generalizar os mapas para qualquer valor de  $p$ , o número de ligações partindo de um sítio-raiz. Assim, o modelo foi estudado na RHD com  $p = 4$  ( $d_f = 3$ ), que se mostrou útil para inferir que características seriam mantidas ou não ao se variar  $p$ . As características gerais do diagrama de fase e das transições de fase se mantiveram, porém o calor específico apresentou máximos tipo *Schottky*, além de pontos não-diferenciáveis que dificultou a obtenção do expoente crítico  $\alpha$ . A faixa de interesse do parâmetro de biaxialidade se manteve entre  $0 < \Delta < 3$ , enquanto que as temperaturas críticas aproximadamente dobraram. Sendo assim, não houve nenhum

interesse ou nenhuma informação adicional que fizesse o modelo ser estudado em outras dimensões, isto é, com  $b = 2$  e  $p$  qualquer.

Por último, o modelo MSZ foi estudado na rede apoloniana, que também tem invariância de escala e é altamente não-homogênea. O intuito era de encontrar indícios de transição de fase nesta rede, uma vez que os modelos de *spins* nela estudados não forneceram qualquer indício deste fenômeno. Embora um dos comprimentos de correlação definidos para o modelo tenha apresentado uma divergência numérica a temperatura finita, bem definida e independente da geração da rede, nenhuma assinatura de criticalidade foi observada nas demais funções termodinâmicas analisadas. Os outros dois comprimentos de correlação também divergem a uma temperatura bem definida, porém, essa temperatura, para faixas muito altas, aumenta com o tamanho da rede. Portanto, também nesse modelo a RA não apresenta evidência conclusiva de transição de fase. Ainda assim, esses últimos dois comprimentos de correlação supracitados guardam um comportamento idêntico aos comprimentos de correlação que caracterizam as transições uniaxial-isotrópica e uniaxial-biaxial do modelo MSZ na RHD. Para um dado tamanho de rede, foi possível obter essas temperaturas de divergência para diversos valores do parâmetro de biaxialidade. O resultado foi um “diagrama de fase” que lembra o obtido na RHD. Vê-se assim que alguns aspectos gerais qualitativos do diagrama de fase do modelo de MSZ são bastante robustos, mostrando-se inclusive na rede apoloniana.

Este estudo do modelo MSZ em redes com invariância de escala é ainda um trabalho incipiente, que pode ser ampliado levando-se em consideração efeitos de diluição, aperiodicidade etc, e certamente devem fornecer outros *insights* sobre o modelo. O modelo MSZ é um modelo simples mas extremamente rico em características físicas e matemáticas, e deve ser estudado nas mais diversas situações ainda que idealizadas.

## Referências

- 1 MANDLE, R. J.; BEVIS, E.; GOODBY, J. W. Phase structures of nematic liquid crystals. In: \_\_\_\_\_. *Handbook of Liquid Crystals*. American Cancer Society, 2014. cap. 1, p. 1–27. ISBN 9783527671403. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527671403.hlc037>>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 23 e 26.
- 2 GENNES, P. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford New York: Clarendon Press Oxford University Press, 1993. ISBN 0198517858. Citado 7 vezes nas páginas 13, 23, 24, 27, 30, 58 e 63.
- 3 NETO, A. M. *The physics of lyotropic liquid crystals : phase transitions and structural properties*. New York: Oxford University Press, 2005. ISBN 978-0198525509. Citado 3 vezes nas páginas 13, 24 e 25.
- 4 YANG, F.; SAMBLES, J. R. Physical investigations of biaxial nematic liquid crystals. In: \_\_\_\_\_. *Handbook of Liquid Crystals*. American Cancer Society, 2014. cap. 13, p. 1–34. ISBN 9783527671403. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527671403.hlc052>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 26.
- 5 BOCCARA, N.; MEJDANI, R.; SEZE, L. D. Solvable model exhibiting a first-order phase transition. *Journal de Physique*, Société Française de Physique, v. 38, n. 2, p. 149–151, 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/jphys:01977003802014900>>. Citado 5 vezes nas páginas 13, 31, 32, 62 e 64.
- 6 LUCKHURST, G. R.; SLUCKIN, T. J. *Biaxial Nematic Liquid Crystals*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2015. ISBN 9780470871959. Citado 5 vezes nas páginas 13, 25, 26, 32 e 63.
- 7 YU, L. J.; SAUPE, A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 1000–1003, Sep 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.1000>>. Citado 5 vezes nas páginas 13, 25, 26, 32 e 33.
- 8 JR., E. N.; ANDRADE, R. F. S.; COUTINHO, S. Multifractal properties of aperiodic Ising model on hierarchical lattices: role of the geometric fluctuations. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, v. 23, p. 373–382, 2001. ISSN 1434-6028. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s100510170057>>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 34 e 35.
- 9 WEISSTEIN, E. W. "Apollonian Network." *From MathWorld—A Wolfram Web Resource*. <https://mathworld.wolfram.com/ApollonianNetwork.html>. Accessed: 26-01-2022. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 35.
- 10 SAUERWEIN, R. A.; OLIVEIRA, M. J. de. Lattice model for biaxial and uniaxial nematic liquid crystals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 144, n. 19, p. 194904, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4948627>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 31 e 55.

- 11 REINITZER, F. Contributions to the knowledge of cholesterol. *Liquid Crystals*, Taylor Francis, v. 5, n. 1, p. 7–18, 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02678298908026349>>. Citado na página 23.
- 12 LEHMANN, O. Über fließende Krystalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, v. 4U, n. 1, p. 462 – 472, 1889. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/journals/zpch/4U/1/article-p462.xml>>. Citado na página 23.
- 13 GRAY, G. W. Introduction and Historical Development. In: \_\_\_\_\_. *Handbook of Liquid Crystals Set*. John Wiley Sons, Ltd, 2008. cap. I, p. 1–16. ISBN 9783527619276. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527619276.ch1a>>. Citado na página 23.
- 14 GOODBY, J. W. Introduction and historical developments. In: \_\_\_\_\_. *Handbook of Liquid Crystals*. American Cancer Society, 2014. cap. 1, p. 1–23. ISBN 9783527671403. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527671403.hlc001>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- 15 Friedel, G. Les états mésomorphes de la matière. *Ann. Phys.*, v. 9, n. 18, p. 273–474, 1922. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/anphys/192209180273>>. Citado na página 24.
- 16 CASTELLANO, J. *Liquid gold : the story of liquid crystal displays and the creation of an industry*. Singapore Hackensack, NJ London: World Scientific, 2005. ISBN 981-238-956-3. Citado na página 24.
- 17 MAIER, W.; SAUPE, A. Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil ii. *Zeitschrift für Naturforschung A*, De Gruyter, Berlin, Boston, v. 15, n. 4, p. 287 – 292, 1960. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/journals/zna/15/4/article-p287.xml>>. Citado na página 24.
- 18 LUCKHURST, G. R.; ZANNONI, C. Why is the maier–saupe theory of nematic liquid crystals so successful? *Nature*, v. 267, n. 5610, p. 412–414, Jun 1977. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/267412b0>>. Citado na página 24.
- 19 DIERKING, I.; NETO, A. M. F. Novel trends in lyotropic liquid crystals. *Crystals*, v. 10, n. 7, 2020. ISSN 2073-4352. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4352/10/7/604>>. Citado na página 24.
- 20 FREISER, M. J. Ordered States of a Nematic Liquid. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 24, p. 1041–1043, May 1970. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.24.1041>>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 26 e 30.
- 21 LUCKHURST, G. R. A missing phase found at last? v. 430, p. 413–414, 2004. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/430413a>>. Citado na página 25.
- 22 MADSEN, L. A. et al. Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 145505, Apr 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.145505>>. Citado na página 25.

- 23 ACHARYA, B. R.; PRIMAK, A.; KUMAR, S. Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 145506, Apr 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.145506>>. Citado na página 25.
- 24 KIM, Y.-K. et al. Search for biaxiality in a shape-persistent bent-core nematic liquid crystal. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 8880–8890, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2SM26278A>>. Citado na página 25.
- 25 TO, T. B. T.; SLUCKIN, T. J.; LUCKHURST, G. R. Molecular field theory for polar, biaxial bent-core nematics. *Liquid Crystals*, Taylor Francis, v. 43, n. 10, p. 1448–1461, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1181214>>. Citado na página 25.
- 26 SINGH, S. Phase transitions in liquid crystals. *Physics Reports*, v. 324, n. 2, p. 107 – 269, 2000. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157399000496>>. Citado 3 vezes nas páginas 26, 30 e 64.
- 27 ANDRIENKO, D. Introduction to liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, v. 267, p. 520 – 541, 2018. ISSN 0167-7322. Special Issue Dedicated to the Memory of Professor Y. Reznikov. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773221735314X>>. Citado na página 27.
- 28 SELINGER, J. V. *Introduction to the Theory of Soft Matter*. Springer International Publishing, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-319-21054-4>>. Citado na página 27.
- 29 MAIER, W.; SAUPE, A. Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallin-flüssigen Phase. Teil II. *Zeitschrift für Naturforschung A*, De Gruyter, Berlin, Boston, v. 15, n. 4, p. 287 – 292, 1960. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/journals/zna/15/4/article-p287.xml>>. Citado na página 30.
- 30 CARMO, E. do; LIARTE, D. B.; SALINAS, S. R. Statistical models of mixtures with a biaxial nematic phase. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 81, p. 062701, Jun 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.81.062701>>. Citado na página 31.
- 31 CARMO, E. do; VIEIRA, A. P.; SALINAS, S. R. Phase diagram of a model for a binary mixture of nematic molecules on a Bethe lattice. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 83, p. 011701, Jan 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.83.011701>>. Citado 4 vezes nas páginas 31, 33, 36 e 64.
- 32 MARTÍNEZ-RATÓN, Y.; VARGA, S.; VELASCO, E. Biaxial nematic phases in fluids of hard board-like particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 13247–13254, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1CP20698B>>. Citado na página 31.
- 33 NASCIMENTO, E. S. et al. Maier-Saupe model for a mixture of uniaxial and biaxial molecules. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 92, p. 062503, Dec 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.92.062503>>. Citado 5 vezes nas páginas 31, 36, 53, 54 e 62.

- 34 NASCIMENTO, E. S.; VIEIRA, A. P.; SALINAS, S. R. Lattice Statistical Models for the Nematic Transitions in Liquid-Crystalline Systems. *Brazilian Journal of Physics*, v. 46, p. 664–671, 2016. ISSN 0103-9733. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s13538-016-0451-2>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 36.
- 35 SALINAS, S. R.; NASCIMENTO, E. S. Elementary lattice models for the nematic transitions in liquid-crystalline systems. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Taylor Francis, v. 657, n. 1, p. 27–33, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1402640>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 36.
- 36 PETRI, A.; SALINAS, S. R. Field-induced uniaxial and biaxial nematic phases in the Maier–Saupe–Zwanzig (MSZ) lattice model. *Liquid Crystals*, Taylor Francis, v. 45, n. 7, p. 980–992, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02678292.2017.1404151>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 36.
- 37 De Matteis, G.; GIGLIO, F.; MORO, A. Exact equations of state for nematics. *Annals of Physics*, v. 396, p. 386–396, 2018. ISSN 0003-4916. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003491618301878>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 58.
- 38 ZWANZIG, R. First-Order Phase Transition in a Gas of Long Thin Rods. *The Journal of Chemical Physics*, v. 39, n. 7, p. 1714–1721, 1963. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1734518>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 53.
- 39 OLIVEIRA, M. J. de; NETO, A. M. F. Reentrant isotropic-nematic transition in lyotropic liquid crystals. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 34, p. 3481–3482, Oct 1986. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.34.3481>>. Citado na página 31.
- 40 SHIH, C.; ALBEN, R. Lattice model for biaxial liquid crystals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 57, n. 8, p. 3055–3061, 1972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1678719>>. Citado na página 31.
- 41 STRALEY, J. P. Ordered phases of a liquid of biaxial particles. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 10, p. 1881–1887, Nov 1974. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.10.1881>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 64.
- 42 AKPINAR, E.; NETO, A. M. F. Experimental conditions for the stabilization of the lyotropic biaxial nematic mesophase. *Crystals*, v. 9, n. 3, 2019. ISSN 2073-4352. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4352/9/3/158>>. Citado na página 32.
- 43 LEBWOHL, P. A.; LASHER, G. Nematic-Liquid-Crystal Order—A Monte Carlo Calculation. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 6, p. 426–429, Jul 1972. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.6.426>>. Citado na página 32.
- 44 VUILLERMOT, P. A.; ROMERIO, M. V. Exact solution of the Maier-Saupe model for a nematic liquid crystal on a one-dimensional lattice. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 6, n. 20, p. 2922–2930, oct 1973. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3719/6/20/005>>. Citado na página 33.



- 45 SHUKLA, P.; SLUCKIN, T. J. Renormalisation group study of a lattice model of the isotropic-nematic transition. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 18, n. 1, p. 93–100, jan 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0305-4470/18/1/021>>. Citado na página 33.
- 46 ASHCROFT, N. *Solid state physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976. ISBN 978-0030839931. Citado na página 33.
- 47 SINGH, S. P. The ising model: Brief introduction and its application. In: SIVASANKARAN, S.; NAYAK, P. K.; GÜNAY, E. (Ed.). *Metastable, Spintronics Materials and Mechanics of Deformable Bodies*. Rijeka: IntechOpen, 2020. cap. 8. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/intechopen.90875>>. Citado na página 33.
- 48 WU, F. Y. The Potts model. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 54, p. 235–268, Jan 1982. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.54.235>>. Citado na página 33.
- 49 MANDELBROT, B. B. *Fractals. Form, chance and dimension*, WH Freeman, 1977. Citado na página 33.
- 50 MANDELBROT, B. B. *The Fractal Geometry of Nature*. [S.l.: s.n.], 1983. ISBN 9780716711865. Citado na página 33.
- 51 KADANOFF, L. P. Scaling laws for Ising models near  $T_c$ . *Physics Physique Fizika*, American Physical Society, v. 2, p. 263–272, Jun 1966. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysicsPhysiqueFizika.2.263>>. Citado na página 33.
- 52 WILSON, K. G. Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 4, p. 3174–3183, Nov 1971. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.4.3174>>. Citado na página 33.
- 53 SALINAS, S. R. *Introdução à Física Estatística*. Sao Paulo: EDUSP, 1999. ISBN 9788531403866. Citado na página 33.
- 54 KRAMERS, H. A.; WANNIER, G. H. Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 60, p. 252–262, Aug 1941. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.60.252>>. Citado na página 33.
- 55 KRAMERS, H. A.; WANNIER, G. H. Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part II. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 60, p. 263–276, Aug 1941. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.60.263>>. Citado na página 33.
- 56 GEFEN, Y.; MANDELBROT, B. B.; AHARONY, A. Critical Phenomena on Fractal Lattices. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 855–858, Sep 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.855>>. Citado na página 33.
- 57 GEFEN, Y.; AHARONY, A.; MANDELBROT, B. B. Phase transitions on fractals. I. Quasi-linear lattices. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 16, n. 6, p. 1267–1278, apr 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0305-4470/16/6/021>>. Citado na página 33.

- 58 GEFEN, Y. et al. Phase transitions on fractals. II. Sierpinski gaskets. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 17, n. 2, p. 435–444, feb 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0305-4470/17/2/028>>. Citado na página 33.
- 59 GEFEN, Y.; AHARONY, A.; MANDELROT, B. B. Phase transitions on fractals. III. Infinitely ramified lattices. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 17, n. 6, p. 1277–1289, apr 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0305-4470/17/6/024>>. Citado na página 33.
- 60 ANDRADE, R. F. S. Potts model on the Sierpinski gasket: A transfer-matrix approach. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 48, p. 16095–16098, Dec 1993. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.16095>>. Citado 3 vezes nas páginas 33, 36 e 39.
- 61 ANDRADE, R. Transfer matrix studies of branching fractals. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 193, n. 1, p. 29 – 47, 1993. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378437193902140>>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 36.
- 62 ANDRADE, R. F. S.; SALINAS, S. R. Transfer matrix solution of the Ising model on the Koch curve. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 17, n. 8, p. 1665–1670, jun 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0305-4470/17/8/022>>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 36.
- 63 PINHO, S. T. R.; HADDAD, T. A. S.; SALINAS, S. R. Critical behavior of the Ising model on a hierarchical lattice with aperiodic interactions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 257, n. 1, p. 515–520, 1998. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037843719800185X>>. Citado na página 33.
- 64 ANDRADE, J. S. et al. Apollonian Networks: Simultaneously Scale-Free, Small World, Euclidean, Space Filling, and with Matching Graphs. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 94, p. 018702, Jan 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.018702>>. Citado 3 vezes nas páginas 33, 35 e 75.
- 65 ANDRADE, R.; MIRANDA, J. Spectral properties of the Apollonian network. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 356, n. 1, p. 1–5, 2005. ISSN 0378-4371. Nonequilibrium Statistical Mechanics and Nonlinear Physics (MEDYFINOL'04). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437105004450>>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 75.
- 66 ANDRADE, R. F. S.; HERRMANN, H. J. Magnetic models on Apollonian networks. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 71, p. 056131, May 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.71.056131>>. Citado 4 vezes nas páginas 34, 35, 75 e 77.
- 67 SOUZA, A. M. C.; HERRMANN, H. Correlated electron systems on the Apollonian network. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 054412, Feb 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.054412>>. Citado na página 34.

- 68 ANDRADE, R. F. S.; ANDRADE, J. S.; HERRMANN, H. J. Ising model on the Apollonian network with node-dependent interactions. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 79, p. 036105, Mar 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.79.036105>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 75.
- 69 ARAÚJO, N. A. M.; ANDRADE, R. F. S.; HERRMANN, H. J.  $q$ -state Potts model on the Apollonian network. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 82, p. 046109, Oct 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.82.046109>>. Citado 5 vezes nas páginas 34, 35, 39, 75 e 79.
- 70 OLIVEIRA, R. S.; ANDRADE, R. F. S. Ferromagnetic model on the Apollonian packing. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 95, p. 012123, Jan 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.95.012123>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 75.
- 71 VIEIRA, A. P. et al. Analytical approach to directed sandpile models on the Apollonian network. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 76, p. 026111, Aug 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.76.026111>>. Citado na página 34.
- 72 PELLEGRINI, G. L. et al. Activity-dependent neural network model on scale-free networks. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 76, p. 016107, Jul 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.76.016107>>. Citado na página 34.
- 73 MENDES, G.; da Silva, L.; HERRMANN, H. Traffic gridlock on complex networks. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 391, n. 1, p. 362–370, 2012. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437111005954>>. Citado na página 34.
- 74 da Silva, L. et al. Critical properties of contact process on the Apollonian network. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 392, n. 6, p. 1532–1537, 2013. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437112009995>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 75.
- 75 BERKER, A. N.; OSTLUND, S. Renormalisation-group calculations of finite systems: order parameter and specific heat for epitaxial ordering. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 12, n. 22, p. 4961–4975, nov 1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3719%2F12%2F22%2F035>>. Citado na página 34.
- 76 KAUFMAN, M.; GRIFFITHS, R. B. Exactly soluble Ising models on hierarchical lattices. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 24, p. 496–498, Jul 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.496>>. Citado na página 34.
- 77 FISHER, M. E. Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 70, p. 653–681, Apr 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.70.653>>. Citado na página 34.
- 78 GRIFFITHS, R. B.; KAUFMAN, M. Spin systems on hierarchical lattices. Introduction and thermodynamic limit. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 26, p. 5022–5032, Nov 1982. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.26.5022>>. Citado na página 34.

- 79 YANG, Z. R. Family of diamond-type hierarchical lattices. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 38, p. 728–731, Jul 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.728>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 51.
- 80 KASNER, E.; SUPNICK, F. The Apollonian Packing of Circles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 29, n. 11, p. 378–384, 1943. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/29/11/378>>. Citado na página 34.
- 81 ANDRADE, R. Transfer matrix studies of branching fractals. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 193, n. 1, p. 29 – 47, 1993. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378437193902140>>. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 39.
- 82 ANDRADE, R. F. S.; NOGUEIRA, E.; COUTINHO, S. Ising spin glass by the transfer matrix approach. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 104523, Sep 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.104523>>. Citado na página 36.
- 83 ANDRADE, R. F. S.; PINHO, S. T. R. Tsallis scaling and the long-range Ising chain: A transfer matrix approach. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 71, p. 026126, Feb 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.71.026126>>. Citado na página 36.
- 84 SANTOS, D. O. C.; NOGUEIRA, E.; ANDRADE, R. F. S. Transfer matrix approach to the disordered Ising model on hierarchical lattices. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 174202, May 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.174202>>. Citado na página 36.
- 85 ANDRADE, R. F. S.; PINHO, S. T. R. Critical exponents for the long-range Ising chain using a transfer matrix approach. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, v. 50, n. 1, p. 33–37, mar. 2006. ISSN 1434-6036. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjb/e2006-00114-1>>. Citado na página 36.
- 86 ALMEIDA, A.; ANDRADE, R. Aperiodic magnetic models on the Wheatstone hierarchical lattice. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 357, n. 1, p. 181 – 186, 2005. ISSN 0378-4371. Physics Survey of Irregular Systems. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437105005145>>. Citado na página 39.
- 87 BAXTER, R. J. *Exactly solved models in statistical mechanics*. San Diego, CA: Academic Press, 1989. Citado na página 49.
- 88 YEOMANS, J. M. *Statistical mechanics of phase transitions*. Oxford, England: Clarendon Press, 1992. Citado na página 49.
- 89 COUTINHO, S. Tendências da Física Estatística no Brasil : homenagem ao professor Silvio Salinas no seu 60o. aniversário. In: \_\_\_\_\_. Sao Paulo: Editora Livraria da Física, 2003. cap. Modelo de Ising em redes hierárquicas: casos puro, vidro de spins e campo aleatório, p. 141–144. ISBN 978-8588325227. Citado na página 51.

- 90 TSALLIS, A. d. M. C. Pure and random Potts-like models: real-space renormalization-group approach. *Physics Reports*, v. 268, n. 5, p. 305 – 430, 1996. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037015739500064X>>. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 64.
- 91 SILVA, L. da et al. Criticality and multifractality of the Potts ferromagnetic model on fractal lattices. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 53, p. 6345–6354, Mar 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.6345>>. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 67.
- 92 FRISKEN, B. J.; BERGERSEN, B.; PALFFY-MUHORAY, P. Phase behaviour of nematics in the presence of electric and magnetic fields. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Informa UK Limited, v. 148, n. 1, p. 45–59, jul 1987. Citado na página 58.
- 93 YAMASHITA, M. Global phase diagram of maier–saupe model and inhomogeneity due to walls. *Journal of the Physical Society of Japan*, Physical Society of Japan, v. 72, n. 7, p. 1682–1688, jul 2003. Citado na página 58.
- 94 TROJANOWSKI, K. et al. Theory of phase transitions of a biaxial nematogen in an external field. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Informa UK Limited, v. 540, n. 1, p. 59–68, jun 2011. Citado na página 58.
- 95 GRAMSBERGEN, E. F.; LONGA, L.; de Jeu, W. H. Landau theory of the nematic-isotropic phase transition. *Physics Reports*, v. 135, n. 4, p. 195–257, 1986. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157386900074>>. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 64.
- 96 MORGADO, W.; COUTINHO, S.; CURADO, E. Multifractal magnetization on hierarchical lattices. *Journal of statistical physics*, Springer, v. 61, n. 3-4, p. 913–921, 1990. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2F01027311>>. Citado na página 67.
- 97 SILVA, V. S. T.; ANDRADE, R. F. S.; SALINAS, S. R. Annealed Ising model with site dilution on self-similar structures. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 90, p. 052112, Nov 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.90.052112>>. Citado 2 vezes nas páginas 75 e 88.
- 98 LIMA, F. W. S.; MOREIRA, A. A.; ARAÚJO, A. D. Nonequilibrium model on Apollonian networks. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 86, p. 056109, Nov 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.86.056109>>. Citado na página 75.
- 99 ALVES, G. et al. Consensus formation on Apollonian networks. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 561, p. 125267, 2021. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437120306695>>. Citado na página 75.
- 100 LIMA, F. et al. Non-equilibrium BCS model on Apollonian networks. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 571, p. 125834, 2021. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437121001060>>. Citado na página 75.



- 101 OLIVEIRA, I. N. de et al. Bose-Einstein condensation in the Apollonian complex network. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 81, p. 030104, Mar 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.81.030104>>. Citado na página 75.
- 102 OLIVEIRA, I. N. de et al. Critical behavior of the ideal-gas bose-einstein condensation in the apollonian network. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 88, p. 022139, Aug 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.88.022139>>. Citado na página 75.
- 103 SILVA, L. F. da et al. Critical properties of the SIS model dynamics on the Apollonian network. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, IOP Publishing, v. 2013, n. 05, p. P05003, may 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1742-5468/2013/05/p05003>>. Citado na página 75.
- 104 KAPLAN, C. N.; HINCZEWSKI, M.; BERKER, A. N. Infinitely robust order and local order-parameter tulips in Apollonian networks with quenched disorder. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 79, p. 061120, Jun 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.79.061120>>. Citado na página 75.
- 105 SERVA, M.; FULCO, U. L.; ALBUQUERQUE, E. L. Ising models on the regularized Apollonian network. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 88, p. 042823, Oct 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.88.042823>>. Citado na página 75.
- 106 ANDRADE, R. F. S.; HERRMANN, H. J. Magnetic models on Apollonian networks. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 71, p. 056131, May 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.71.056131>>. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 90.
- 107 ARAÚJO, N. A. M.; ANDRADE, R. F. S.; HERRMANN, H. J.  $q$ -state Potts model on the Apollonian network. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 82, p. 046109, Oct 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.82.046109>>. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 90.

# Apêndices





# APÊNDICE A – Mapas para a energia livre do modelo MSZ na RHD $d_f = 2$ com campo externo

Os mapas mostrados no capítulo 3 eram para a hamiltoniana de MSZ sem nenhum termo de campo externo. A adição de campo externo quebra a simetria da matriz de transferência fazendo com que o número de elementos a matriz, e por conseguinte, as relações de recorrência dos seus elementos, para sucessivas gerações da rede, aumentem consideravelmente. As matrizes que carregam a contribuição do campo externo nas direções  $x$  e  $y$ , e.g., já foram escritas, veja Eqs.(3.40) e (3.41). Lembrando que as matrizes auxiliares, em cada geração, são dadas pela Eq.(2.48) e que, a partir desta, obtém-se a MT da geração por meio de  $M_n = L_{n-1}L_{n-1}^T$  a MT na geração  $n$  assume a forma

$$\tilde{M}_n = \begin{pmatrix} \tilde{a}_n & \tilde{b}_n & \tilde{c}_n & \tilde{d}_n & \tilde{e}_n & \tilde{f}_n \\ \tilde{b}_n & \tilde{g}_n & \tilde{h}_n & \tilde{i}_n & \tilde{j}_n & \tilde{k}_n \\ \tilde{c}_n & \tilde{h}_n & \tilde{l}_n & \tilde{m}_n & \tilde{n}_n & \tilde{o}_n \\ \tilde{d}_n & \tilde{i}_n & \tilde{m}_n & \tilde{p}_n & \tilde{q}_n & \tilde{r}_n \\ \tilde{e}_n & \tilde{j}_n & \tilde{n}_n & \tilde{q}_n & \tilde{s}_n & \tilde{t}_n \\ \tilde{f}_n & \tilde{k}_n & \tilde{o}_n & \tilde{r}_n & \tilde{t}_n & \tilde{u}_n \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

que é obtida via matriz auxiliar  $\tilde{\mathbf{B}}$  por meio do produto  $\tilde{M}_{n+1} = \tilde{B}_n \tilde{B}_n^T$ . Assim, as vinte uma relações de recorrência para os elementos de  $\tilde{M}_n$  ficam

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{n+1} = & a_x^2 a_y^2 \tilde{a}_n^4 + 2\tilde{a}_n^2 \left( a_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n^2 + a_y^2 c_x^2 \tilde{f}_n^2 + b_x^2 b_y^2 \tilde{b}_n^2 + b_x^2 c_y^2 \tilde{d}_n^2 + b_y^2 c_x^2 \tilde{e}_n^2 \right) + a_x^2 \tilde{c}_n^4 f_y^2 + a_y^2 \tilde{f}_n^4 f_x^2 + \\ & 2\tilde{b}_n^2 \left( b_x^2 \tilde{c}_n^2 e_y^2 + b_y^2 e_x^2 \tilde{f}_n^2 + d_x^2 \tilde{d}_n^2 e_y^2 + d_y^2 e_x^2 \tilde{e}_n^2 \right) + 2b_x^2 \tilde{c}_n^2 \tilde{d}_n^2 f_y^2 + 2b_y^2 \tilde{e}_n^2 \tilde{f}_n^2 f_x^2 + \tilde{b}_n^4 d_x^2 d_y^2 + \\ & 2c_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n^2 \tilde{f}_n^2 + 2c_x^2 \tilde{c}_n^2 e_y^2 \tilde{e}_n^2 + 2c_y^2 \tilde{d}_n^2 e_x^2 \tilde{f}_n^2 + d_x^2 \tilde{d}_n^4 f_y^2 + d_y^2 \tilde{e}_n^4 f_x^2 + 2\tilde{d}_n^2 e_x^2 e_y^2 \tilde{e}_n^2 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \tilde{b}_{n+1} = & a_x^2 a_y^2 \tilde{a}_n^2 \tilde{b}_n^2 + 2\tilde{a}_n \tilde{b}_n \left( a_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{h}_n + a_y^2 c_x^2 \tilde{f}_n \tilde{k}_n + b_x^2 b_y^2 \tilde{b}_n \tilde{g}_n + b_x^2 c_y^2 \tilde{d}_n \tilde{i}_n + b_y^2 c_x^2 \tilde{e}_n \tilde{j}_n \right) + \\ & a_x^2 \tilde{c}_n^2 f_y^2 \tilde{h}_n^2 + a_y^2 \tilde{f}_n^2 f_x^2 \tilde{k}_n^2 + 2\tilde{b}_n \tilde{g}_n \left( b_x^2 \tilde{c}_n e_y^2 \tilde{h}_n + e_x^2 \left( b_y^2 \tilde{f}_n \tilde{k}_n + d_y^2 \tilde{e}_n \tilde{j}_n \right) + d_x^2 \tilde{d}_n e_y^2 \tilde{i}_n \right) + \\ & 2b_x^2 \tilde{c}_n \tilde{d}_n f_y^2 \tilde{h}_n \tilde{i}_n + 2b_y^2 \tilde{e}_n \tilde{f}_n f_x^2 \tilde{j}_n \tilde{k}_n + \tilde{b}_n^2 d_x^2 d_y^2 \tilde{g}_n^2 + 2c_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{f}_n \tilde{h}_n \tilde{k}_n + 2c_x^2 \tilde{c}_n e_y^2 \tilde{e}_n \tilde{h}_n \tilde{j}_n + \\ & 2c_y^2 \tilde{d}_n e_x^2 \tilde{f}_n \tilde{i}_n \tilde{k}_n + d_x^2 \tilde{d}_n^2 f_y^2 \tilde{i}_n^2 + d_y^2 \tilde{e}_n^2 f_x^2 \tilde{j}_n^2 + 2\tilde{d}_n e_x^2 e_y^2 \tilde{e}_n \tilde{i}_n \tilde{j}_n \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned}
\tilde{c}_{n+1} = & a_x^2 a_y^2 \tilde{a}_n^2 \tilde{c}_n^2 + 2\tilde{a}_n \tilde{c}_n \left( a_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{l}_n + a_y^2 c_x^2 \tilde{f}_n \tilde{o}_n + b_x^2 b_y^2 \tilde{b}_n \tilde{h}_n + b_x^2 c_y^2 \tilde{d}_n \tilde{m}_n + b_y^2 c_x^2 \tilde{e}_n \tilde{n}_n \right) + \\
& a_x^2 \tilde{c}_n^2 f_y^2 \tilde{l}_n^2 + a_y^2 \tilde{f}_n^2 f_x^2 \tilde{o}_n^2 + 2\tilde{b}_n \tilde{h}_n \left( b_x^2 \tilde{c}_n e_y^2 \tilde{l}_n + e_x^2 \left( b_y^2 \tilde{f}_n \tilde{o}_n + d_y^2 \tilde{e}_n \tilde{n}_n \right) + d_x^2 \tilde{d}_n e_y^2 \tilde{m}_n \right) + \\
& 2b_x^2 \tilde{c}_n \tilde{d}_n f_y^2 \tilde{m}_n \tilde{l}_n + 2b_y^2 \tilde{e}_n \tilde{f}_n f_x^2 \tilde{n}_n \tilde{o}_n + \tilde{b}_n^2 d_x^2 d_y^2 \tilde{h}_n^2 + 2c_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{f}_n \tilde{o}_n \tilde{l}_n + 2c_x^2 \tilde{c}_n e_y^2 \tilde{e}_n \tilde{n}_n \tilde{l}_n + \\
& 2c_y^2 \tilde{d}_n e_x^2 \tilde{f}_n \tilde{m}_n \tilde{o}_n + d_x^2 \tilde{d}_n^2 f_y^2 \tilde{m}_n^2 + d_y^2 \tilde{e}_n^2 f_x^2 \tilde{n}_n^2 + 2\tilde{d}_n e_x^2 e_y^2 \tilde{e}_n \tilde{m}_n \tilde{n}_n
\end{aligned} \tag{A.4}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{d}_{n+1} = & a_x^2 a_y^2 \tilde{a}_n^2 \tilde{d}_n^2 + 2\tilde{a}_n \tilde{d}_n \left( a_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{m}_n + a_y^2 c_x^2 \tilde{f}_n \tilde{r}_n + b_x^2 b_y^2 \tilde{b}_n \tilde{i}_n + b_x^2 c_y^2 \tilde{d}_n \tilde{p}_n + b_y^2 c_x^2 \tilde{e}_n \tilde{q}_n \right) + \\
& a_x^2 \tilde{c}_n^2 f_y^2 \tilde{m}_n^2 + a_y^2 \tilde{f}_n^2 f_x^2 \tilde{r}_n^2 + 2\tilde{b}_n \tilde{i}_n \left( b_x^2 \tilde{c}_n e_y^2 \tilde{m}_n + e_x^2 \left( b_y^2 \tilde{f}_n \tilde{r}_n + d_y^2 \tilde{e}_n \tilde{q}_n \right) + d_x^2 \tilde{d}_n e_y^2 \tilde{p}_n \right) + \\
& 2b_x^2 \tilde{c}_n \tilde{d}_n f_y^2 \tilde{m}_n \tilde{p}_n + 2b_y^2 \tilde{e}_n \tilde{f}_n f_x^2 \tilde{q}_n \tilde{r}_n + \tilde{b}_n^2 d_x^2 d_y^2 \tilde{i}_n^2 + 2c_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{f}_n \tilde{m}_n \tilde{r}_n + 2c_x^2 \tilde{c}_n e_y^2 \tilde{e}_n \tilde{m}_n \tilde{q}_n + \\
& 2c_y^2 \tilde{d}_n e_x^2 \tilde{f}_n \tilde{p}_n \tilde{r}_n + d_x^2 \tilde{d}_n^2 f_y^2 \tilde{p}_n^2 + d_y^2 \tilde{e}_n^2 f_x^2 \tilde{q}_n^2 + 2\tilde{d}_n e_x^2 e_y^2 \tilde{e}_n \tilde{p}_n \tilde{q}_n
\end{aligned} \tag{A.5}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{e}_{n+1} = & a_x^2 a_y^2 \tilde{a}_n^2 \tilde{e}_n^2 + 2\tilde{a}_n \tilde{e}_n \left( a_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{n}_n + a_y^2 c_x^2 \tilde{f}_n \tilde{t}_n + b_x^2 b_y^2 \tilde{b}_n \tilde{j}_n + b_x^2 c_y^2 \tilde{d}_n \tilde{q}_n + b_y^2 c_x^2 \tilde{e}_n \tilde{s}_n \right) + \\
& a_x^2 \tilde{c}_n^2 f_y^2 \tilde{n}_n^2 + a_y^2 \tilde{f}_n^2 f_x^2 \tilde{t}_n^2 + 2\tilde{b}_n \tilde{j}_n \left( b_x^2 \tilde{c}_n e_y^2 \tilde{n}_n + e_x^2 \left( b_y^2 \tilde{f}_n \tilde{t}_n + d_y^2 \tilde{e}_n \tilde{s}_n \right) + d_x^2 \tilde{d}_n e_y^2 \tilde{q}_n \right) + \\
& 2b_x^2 \tilde{c}_n \tilde{d}_n f_y^2 \tilde{n}_n \tilde{q}_n + 2b_y^2 \tilde{e}_n \tilde{f}_n f_x^2 \tilde{s}_n \tilde{t}_n + \tilde{b}_n^2 d_x^2 d_y^2 \tilde{j}_n^2 + 2c_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{f}_n \tilde{n}_n \tilde{t}_n + 2c_x^2 \tilde{c}_n e_y^2 \tilde{e}_n \tilde{n}_n \tilde{s}_n + \\
& 2c_y^2 \tilde{d}_n e_x^2 \tilde{f}_n \tilde{q}_n \tilde{t}_n + d_x^2 \tilde{d}_n^2 f_y^2 \tilde{q}_n^2 + d_y^2 \tilde{e}_n^2 f_x^2 \tilde{s}_n^2 + 2\tilde{d}_n e_x^2 e_y^2 \tilde{e}_n \tilde{q}_n \tilde{s}_n
\end{aligned} \tag{A.6}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{f}_{n+1} = & a_x^2 a_y^2 \tilde{a}_n^2 \tilde{f}_n^2 + 2\tilde{a}_n \tilde{f}_n \left( a_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{o}_n + a_y^2 c_x^2 \tilde{f}_n \tilde{u}_n + b_x^2 b_y^2 \tilde{b}_n \tilde{k}_n + b_x^2 c_y^2 \tilde{d}_n \tilde{r}_n + b_y^2 c_x^2 \tilde{e}_n \tilde{t}_n \right) + \\
& a_x^2 \tilde{c}_n^2 f_y^2 \tilde{o}_n^2 + a_y^2 \tilde{f}_n^2 f_x^2 \tilde{u}_n^2 + 2\tilde{b}_n \tilde{k}_n \left( b_x^2 \tilde{c}_n e_y^2 \tilde{o}_n + e_x^2 \left( b_y^2 \tilde{f}_n \tilde{u}_n + d_y^2 \tilde{e}_n \tilde{t}_n \right) + d_x^2 \tilde{d}_n e_y^2 \tilde{r}_n \right) + \\
& 2b_x^2 \tilde{c}_n \tilde{d}_n f_y^2 \tilde{o}_n \tilde{r}_n + 2b_y^2 \tilde{e}_n \tilde{f}_n f_x^2 \tilde{t}_n \tilde{u}_n + \tilde{b}_n^2 d_x^2 d_y^2 \tilde{k}_n^2 + 2c_x^2 c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{f}_n \tilde{o}_n \tilde{u}_n + 2c_x^2 \tilde{c}_n e_y^2 \tilde{e}_n \tilde{o}_n \tilde{t}_n + \\
& 2c_y^2 \tilde{d}_n e_x^2 \tilde{f}_n \tilde{r}_n \tilde{u}_n + d_x^2 \tilde{d}_n^2 f_y^2 \tilde{r}_n^2 + d_y^2 \tilde{e}_n^2 f_x^2 \tilde{t}_n^2 + 2\tilde{d}_n e_x^2 e_y^2 \tilde{e}_n \tilde{r}_n \tilde{t}_n
\end{aligned} \tag{A.7}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{g}_{n+1} = & a_x^2 \left( a_y^2 \tilde{b}_n^4 + 2\tilde{b}_n^2 c_y^2 \tilde{h}_n^2 + f_y^2 \tilde{h}_n^4 \right) + 2\tilde{b}_n^2 \left( c_x^2 \left( a_y^2 \tilde{k}_n^2 + b_y^2 \tilde{j}_n^2 \right) + b_x^2 \left( b_y^2 \tilde{g}_n^2 + c_y^2 \tilde{i}_n^2 \right) \right) + \\
& a_y^2 f_x^2 \tilde{k}_n^4 + 2b_x^2 e_y^2 \tilde{g}_n^2 \tilde{h}_n^2 + 2b_y^2 f_y^2 \tilde{h}_n^2 \tilde{i}_n^2 + 2b_y^2 e_x^2 \tilde{g}_n^2 \tilde{k}_n^2 + 2b_y^2 f_x^2 \tilde{j}_n^2 \tilde{k}_n^2 + 2c_x^2 c_y^2 \tilde{h}_n^2 \tilde{k}_n^2 + \\
& 2c_x^2 e_y^2 \tilde{h}_n^2 \tilde{j}_n^2 + 2c_y^2 e_x^2 \tilde{i}_n^2 \tilde{k}_n^2 + d_x^2 d_y^2 \tilde{g}_n^4 + 2d_x^2 e_y^2 \tilde{g}_n^2 \tilde{i}_n^2 + d_x^2 f_y^2 \tilde{i}_n^4 + 2d_y^2 e_x^2 \tilde{g}_n^2 \tilde{j}_n^2 + d_y^2 f_x^2 \tilde{j}_n^4 + \\
& 2e_x^2 e_y^2 \tilde{i}_n^2 \tilde{j}_n^2
\end{aligned} \tag{A.8}$$



$$\begin{aligned}
 \tilde{m}_{n+1} = & a_x^2 \left( a_y^2 \tilde{c}_n^2 \tilde{d}_n^2 + \tilde{m}_n \tilde{l}_n \left( 2c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{d}_n + f_y^2 \tilde{m}_n \tilde{l}_n \right) \right) + 2a_y^2 c_x^2 \tilde{c}_n \tilde{d}_n \tilde{o}_n \tilde{r}_n + a_y^2 f_x^2 \tilde{o}_n^2 \tilde{r}_n^2 + \\
 & 2b_x^2 \left( b_y^2 \tilde{c}_n \tilde{d}_n \tilde{h}_n \tilde{i}_n + \tilde{m}_n \left( c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{d}_n \tilde{p}_n + e_y^2 \tilde{h}_n \tilde{i}_n \tilde{l}_n + f_y^2 \tilde{m}_n \tilde{p}_n \tilde{l}_n \right) \right) + 2b_y^2 c_x^2 \tilde{c}_n \tilde{d}_n \tilde{n}_n \tilde{q}_n + \\
 & 2b_y^2 e_x^2 \tilde{h}_n \tilde{i}_n \tilde{o}_n \tilde{r}_n + 2b_y^2 f_x^2 \tilde{n}_n \tilde{o}_n \tilde{q}_n \tilde{r}_n + 2c_x^2 c_y^2 \tilde{m}_n \tilde{o}_n \tilde{r}_n \tilde{l}_n + 2c_x^2 e_y^2 \tilde{m}_n \tilde{n}_n \tilde{q}_n \tilde{l}_n + \\
 & 2c_y^2 e_x^2 \tilde{m}_n \tilde{o}_n \tilde{p}_n \tilde{r}_n + d_x^2 d_y^2 \tilde{h}_n^2 \tilde{i}_n^2 + 2d_x^2 e_y^2 \tilde{h}_n \tilde{i}_n \tilde{m}_n \tilde{p}_n + d_x^2 f_y^2 \tilde{m}_n^2 \tilde{p}_n^2 + 2d_y^2 e_x^2 \tilde{h}_n \tilde{i}_n \tilde{n}_n \tilde{q}_n + \\
 & d_y^2 f_x^2 \tilde{n}_n^2 \tilde{q}_n^2 + 2e_x^2 e_y^2 \tilde{m}_n \tilde{n}_n \tilde{p}_n \tilde{q}_n
 \end{aligned} \tag{A.14}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{n}_{n+1} = & a_x^2 \left( a_y^2 \tilde{c}_n^2 \tilde{e}_n^2 + \tilde{n}_n \tilde{l}_n \left( 2c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{e}_n + f_y^2 \tilde{n}_n \tilde{l}_n \right) \right) + 2a_y^2 c_x^2 \tilde{c}_n \tilde{e}_n \tilde{o}_n \tilde{t}_n + a_y^2 f_x^2 \tilde{o}_n^2 \tilde{t}_n^2 + \\
 & 2b_x^2 \left( b_y^2 \tilde{c}_n \tilde{e}_n \tilde{h}_n \tilde{j}_n + c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{e}_n \tilde{m}_n \tilde{q}_n + e_y^2 \tilde{h}_n \tilde{j}_n \tilde{n}_n \tilde{l}_n + f_y^2 \tilde{m}_n \tilde{n}_n \tilde{q}_n \tilde{l}_n \right) + 2b_y^2 c_x^2 \tilde{c}_n \tilde{e}_n \tilde{n}_n \tilde{s}_n + \\
 & 2b_y^2 e_x^2 \tilde{h}_n \tilde{j}_n \tilde{o}_n \tilde{t}_n + 2b_y^2 f_x^2 \tilde{n}_n \tilde{o}_n \tilde{s}_n \tilde{t}_n + 2c_x^2 c_y^2 \tilde{n}_n \tilde{o}_n \tilde{t}_n \tilde{l}_n + 2c_x^2 e_y^2 \tilde{n}_n^2 \tilde{s}_n \tilde{l}_n + 2c_y^2 e_x^2 \tilde{m}_n \tilde{o}_n \tilde{q}_n \tilde{t}_n + \\
 & d_x^2 d_y^2 \tilde{h}_n^2 \tilde{j}_n^2 + 2d_x^2 e_y^2 \tilde{h}_n \tilde{j}_n \tilde{m}_n \tilde{q}_n + d_x^2 f_y^2 \tilde{m}_n^2 \tilde{q}_n^2 + 2d_y^2 e_x^2 \tilde{h}_n \tilde{j}_n \tilde{n}_n \tilde{s}_n + \\
 & d_y^2 f_x^2 \tilde{n}_n^2 \tilde{s}_n^2 + 2e_x^2 e_y^2 \tilde{m}_n \tilde{n}_n \tilde{q}_n \tilde{s}_n
 \end{aligned} \tag{A.15}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{o}_{n+1} = & a_x^2 \left( a_y^2 \tilde{c}_n^2 \tilde{f}_n^2 + \tilde{o}_n \tilde{l}_n \left( 2c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{f}_n + f_y^2 \tilde{o}_n \tilde{l}_n \right) \right) + 2a_y^2 c_x^2 \tilde{c}_n \tilde{f}_n \tilde{o}_n \tilde{u}_n + a_y^2 f_x^2 \tilde{o}_n^2 \tilde{u}_n^2 + \\
 & 2b_x^2 \left( b_y^2 \tilde{c}_n \tilde{f}_n \tilde{h}_n \tilde{k}_n + c_y^2 \tilde{c}_n \tilde{f}_n \tilde{m}_n \tilde{r}_n + e_y^2 \tilde{h}_n \tilde{k}_n \tilde{o}_n \tilde{l}_n + f_y^2 \tilde{m}_n \tilde{o}_n \tilde{r}_n \tilde{l}_n \right) + 2b_y^2 c_x^2 \tilde{c}_n \tilde{f}_n \tilde{n}_n \tilde{t}_n + \\
 & 2b_y^2 e_x^2 \tilde{h}_n \tilde{k}_n \tilde{o}_n \tilde{u}_n + 2b_y^2 f_x^2 \tilde{n}_n \tilde{o}_n \tilde{t}_n \tilde{u}_n + 2c_x^2 c_y^2 \tilde{o}_n^2 \tilde{u}_n \tilde{l}_n + 2c_x^2 e_y^2 \tilde{n}_n \tilde{o}_n \tilde{t}_n \tilde{l}_n + 2c_y^2 e_x^2 \tilde{m}_n \tilde{o}_n \tilde{r}_n \tilde{u}_n + \\
 & d_x^2 d_y^2 \tilde{h}_n^2 \tilde{k}_n^2 + 2d_x^2 e_y^2 \tilde{h}_n \tilde{k}_n \tilde{m}_n \tilde{r}_n + d_x^2 f_y^2 \tilde{m}_n^2 \tilde{r}_n^2 + 2d_y^2 e_x^2 \tilde{h}_n \tilde{k}_n \tilde{n}_n \tilde{t}_n + \\
 & d_y^2 f_x^2 \tilde{n}_n^2 \tilde{t}_n^2 + 2e_x^2 e_y^2 \tilde{m}_n \tilde{n}_n \tilde{r}_n \tilde{t}_n
 \end{aligned} \tag{A.16}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{p}_{n+1} = & a_x^2 \left( a_y^2 \tilde{d}_n^4 + 2c_y^2 \tilde{d}_n^2 \tilde{m}_n^2 + f_y^2 \tilde{m}_n^4 \right) + 2a_y^2 c_x^2 \tilde{d}_n^2 \tilde{r}_n^2 + a_y^2 f_x^2 \tilde{r}_n^4 + \\
 & 2b_x^2 \left( b_y^2 \tilde{d}_n^2 \tilde{i}_n^2 + \tilde{p}_n^2 \left( c_y^2 \tilde{d}_n^2 + f_y^2 \tilde{m}_n^2 \right) + e_y^2 \tilde{i}_n^2 \tilde{m}_n^2 \right) + 2b_y^2 c_x^2 \tilde{d}_n^2 \tilde{q}_n^2 + 2b_y^2 e_x^2 \tilde{i}_n^2 \tilde{r}_n^2 + 2b_y^2 f_x^2 \tilde{q}_n^2 \tilde{r}_n^2 + \\
 & 2c_x^2 c_y^2 \tilde{m}_n^2 \tilde{r}_n^2 + 2c_x^2 e_y^2 \tilde{m}_n^2 \tilde{q}_n^2 + 2c_y^2 e_x^2 \tilde{p}_n^2 \tilde{r}_n^2 + d_x^2 d_y^2 \tilde{i}_n^4 + 2d_x^2 e_y^2 \tilde{i}_n^2 \tilde{p}_n^2 + d_x^2 f_y^2 \tilde{p}_n^4 + 2d_y^2 e_x^2 \tilde{i}_n^2 \tilde{q}_n^2 + \\
 & d_y^2 f_x^2 \tilde{q}_n^4 + 2e_x^2 e_y^2 \tilde{p}_n^2 \tilde{q}_n^2
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{q}_{n+1} = & a_x^2 \left( a_y^2 \tilde{d}_n^2 \tilde{e}_n^2 + \tilde{m}_n \tilde{n}_n \left( 2c_y^2 \tilde{d}_n \tilde{e}_n + f_y^2 \tilde{m}_n \tilde{n}_n \right) \right) + 2a_y^2 c_x^2 \tilde{d}_n \tilde{e}_n \tilde{r}_n \tilde{t}_n + a_y^2 f_x^2 \tilde{r}_n^2 \tilde{t}_n^2 + \\
 & 2b_x^2 \left( b_y^2 \tilde{d}_n \tilde{e}_n \tilde{i}_n \tilde{j}_n + c_y^2 \tilde{d}_n \tilde{e}_n \tilde{p}_n \tilde{q}_n + e_y^2 \tilde{i}_n \tilde{j}_n \tilde{m}_n \tilde{n}_n + f_y^2 \tilde{m}_n \tilde{n}_n \tilde{p}_n \tilde{q}_n \right) + 2b_y^2 c_x^2 \tilde{d}_n \tilde{e}_n \tilde{q}_n \tilde{s}_n + \\
 & 2b_y^2 e_x^2 \tilde{i}_n \tilde{j}_n \tilde{r}_n \tilde{t}_n + 2b_y^2 f_x^2 \tilde{q}_n \tilde{r}_n \tilde{s}_n \tilde{t}_n + 2c_x^2 c_y^2 \tilde{m}_n \tilde{n}_n \tilde{r}_n \tilde{t}_n + 2c_x^2 e_y^2 \tilde{m}_n \tilde{n}_n \tilde{q}_n \tilde{s}_n + \\
 & 2c_y^2 e_x^2 \tilde{p}_n \tilde{q}_n \tilde{r}_n \tilde{t}_n + d_x^2 d_y^2 \tilde{i}_n^2 \tilde{j}_n^2 + 2d_x^2 e_y^2 \tilde{i}_n \tilde{j}_n \tilde{p}_n \tilde{q}_n + d_x^2 f_y^2 \tilde{p}_n^2 \tilde{q}_n^2 + 2d_y^2 e_x^2 \tilde{i}_n \tilde{j}_n \tilde{q}_n \tilde{s}_n + \\
 & d_y^2 f_x^2 \tilde{q}_n^2 \tilde{s}_n^2 + 2e_x^2 e_y^2 \tilde{p}_n \tilde{q}_n \tilde{s}_n
 \end{aligned} \tag{A.18}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{r}_{n+1} = & \mathfrak{a}_x^2 \left( \mathfrak{a}_y^2 \tilde{d}_n^2 \tilde{f}_n^2 + \tilde{m}_n \tilde{o}_n \left( 2\mathfrak{c}_y^2 \tilde{d}_n \tilde{f}_n + \mathfrak{f}_y^2 \tilde{m}_n \tilde{o}_n \right) \right) + 2\mathfrak{a}_y^2 \mathfrak{c}_x^2 \tilde{d}_n \tilde{f}_n \tilde{r}_n \tilde{u}_n + \mathfrak{a}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{r}_n^2 \tilde{u}_n^2 + \\
& 2\mathfrak{b}_x^2 \left( \mathfrak{b}_y^2 \tilde{d}_n \tilde{f}_n \tilde{i}_n \tilde{k}_n + \mathfrak{c}_y^2 \tilde{d}_n \tilde{f}_n \tilde{p}_n \tilde{r}_n + \mathfrak{e}_y^2 \tilde{i}_n \tilde{k}_n \tilde{m}_n \tilde{o}_n + \mathfrak{f}_y^2 \tilde{m}_n \tilde{o}_n \tilde{p}_n \tilde{r}_n \right) + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{c}_x^2 \tilde{d}_n \tilde{f}_n \tilde{q}_n \tilde{t}_n + \\
& 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{i}_n \tilde{k}_n \tilde{r}_n \tilde{u}_n + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{q}_n \tilde{r}_n \tilde{t}_n \tilde{u}_n + 2\mathfrak{c}_x^2 \mathfrak{c}_y^2 \tilde{m}_n \tilde{o}_n \tilde{r}_n \tilde{u}_n + 2\mathfrak{c}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{m}_n \tilde{o}_n \tilde{q}_n \tilde{t}_n + 2\mathfrak{e}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{p}_n \tilde{r}_n^2 \tilde{u}_n + \\
& \mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{d}_y^2 \tilde{i}_n^2 \tilde{k}_n^2 + 2\mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{i}_n \tilde{k}_n \tilde{p}_n \tilde{r}_n + \mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{f}_y^2 \tilde{p}_n^2 \tilde{r}_n^2 + 2\mathfrak{d}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{i}_n \tilde{k}_n \tilde{q}_n \tilde{t}_n + \mathfrak{d}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{q}_n^2 \tilde{t}_n^2 + 2\mathfrak{e}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{p}_n \tilde{q}_n \tilde{r}_n \tilde{t}_n
\end{aligned} \tag{A.19}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{s}_{n+1} = & \mathfrak{a}_x^2 \left( \mathfrak{a}_y^2 \tilde{e}_n^4 + 2\mathfrak{c}_y^2 \tilde{e}_n^2 \tilde{n}_n^2 + \mathfrak{f}_y^2 \tilde{n}_n^4 \right) + 2\mathfrak{a}_y^2 \mathfrak{c}_x^2 \tilde{e}_n^2 \tilde{t}_n^2 + \mathfrak{a}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{t}_n^4 + \\
& 2\mathfrak{b}_x^2 \left( \mathfrak{b}_y^2 \tilde{e}_n^2 \tilde{j}_n^2 + \tilde{q}_n^2 \left( \mathfrak{c}_y^2 \tilde{e}_n^2 + \mathfrak{f}_y^2 \tilde{n}_n^2 \right) + \mathfrak{e}_y^2 \tilde{j}_n^2 \tilde{n}_n^2 \right) + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{c}_x^2 \tilde{e}_n^2 \tilde{s}_n^2 + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{j}_n^2 \tilde{t}_n^2 + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{s}_n^2 \tilde{t}_n^2 + \\
& 2\mathfrak{c}_x^2 \mathfrak{c}_y^2 \tilde{n}_n^2 \tilde{t}_n^2 + 2\mathfrak{c}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{n}_n^2 \tilde{s}_n^2 + 2\mathfrak{c}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{q}_n^2 \tilde{t}_n^2 + \mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{d}_y^2 \tilde{j}_n^4 + 2\mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{j}_n^2 \tilde{q}_n^2 + \mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{f}_y^2 \tilde{q}_n^4 + \\
& 2\mathfrak{d}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{j}_n^2 \tilde{s}_n^2 + \mathfrak{d}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{s}_n^4 + 2\mathfrak{e}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{q}_n^2 \tilde{s}_n^2
\end{aligned} \tag{A.20}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{t}_{n+1} = & \mathfrak{a}_x^2 \left( \mathfrak{a}_y^2 \tilde{e}_n^2 \tilde{f}_n^2 + \tilde{n}_n \tilde{o}_n \left( 2\mathfrak{c}_y^2 \tilde{e}_n \tilde{f}_n + \mathfrak{f}_y^2 \tilde{n}_n \tilde{o}_n \right) \right) + 2\mathfrak{a}_y^2 \mathfrak{c}_x^2 \tilde{e}_n \tilde{f}_n \tilde{t}_n \tilde{u}_n + \mathfrak{a}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{t}_n^2 \tilde{u}_n^2 + \\
& 2\mathfrak{b}_x^2 \left( \mathfrak{b}_y^2 \tilde{e}_n \tilde{f}_n \tilde{j}_n \tilde{k}_n + \mathfrak{c}_y^2 \tilde{e}_n \tilde{f}_n \tilde{q}_n \tilde{r}_n + \mathfrak{e}_y^2 \tilde{j}_n \tilde{k}_n \tilde{n}_n \tilde{o}_n + \mathfrak{f}_y^2 \tilde{n}_n \tilde{o}_n \tilde{q}_n \tilde{r}_n \right) + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{c}_x^2 \tilde{e}_n \tilde{f}_n \tilde{s}_n \tilde{t}_n + \\
& 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{j}_n \tilde{k}_n \tilde{t}_n \tilde{u}_n + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{s}_n \tilde{t}_n \tilde{u}_n + 2\mathfrak{c}_x^2 \mathfrak{c}_y^2 \tilde{n}_n \tilde{o}_n \tilde{t}_n \tilde{u}_n + 2\mathfrak{c}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{n}_n \tilde{o}_n \tilde{s}_n \tilde{t}_n + 2\mathfrak{c}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{q}_n \tilde{r}_n \tilde{t}_n \tilde{u}_n + \\
& \mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{d}_y^2 \tilde{j}_n^2 \tilde{k}_n^2 + 2\mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{j}_n \tilde{k}_n \tilde{q}_n \tilde{r}_n + \mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{f}_y^2 \tilde{q}_n^2 \tilde{r}_n^2 + 2\mathfrak{d}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{j}_n \tilde{k}_n \tilde{s}_n \tilde{t}_n + \mathfrak{d}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{s}_n^2 \tilde{t}_n^2 + 2\mathfrak{e}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{q}_n \tilde{r}_n \tilde{s}_n \tilde{t}_n
\end{aligned} \tag{A.21}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{u}_{n+1} = & \mathfrak{a}_x^2 \left( \mathfrak{a}_y^2 \tilde{f}_n^4 + 2\mathfrak{c}_y^2 \tilde{f}_n^2 \tilde{o}_n^2 + \mathfrak{f}_y^2 \tilde{o}_n^4 \right) + 2\mathfrak{a}_y^2 \mathfrak{c}_x^2 \tilde{f}_n^2 \tilde{u}_n^2 + \mathfrak{a}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{u}_n^4 + \\
& 2\mathfrak{b}_x^2 \left( \mathfrak{b}_y^2 \tilde{f}_n^2 \tilde{k}_n^2 + \tilde{r}_n^2 \left( \mathfrak{c}_y^2 \tilde{f}_n^2 + \mathfrak{f}_y^2 \tilde{o}_n^2 \right) + \mathfrak{e}_y^2 \tilde{k}_n^2 \tilde{o}_n^2 \right) + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{c}_x^2 \tilde{f}_n^2 \tilde{t}_n^2 + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{k}_n^2 \tilde{u}_n^2 + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{t}_n^2 \tilde{u}_n^2 + \\
& 2\mathfrak{c}_x^2 \mathfrak{c}_y^2 \tilde{o}_n^2 \tilde{u}_n^2 + 2\mathfrak{c}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{o}_n^2 \tilde{t}_n^2 + 2\mathfrak{c}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{r}_n^2 \tilde{u}_n^2 + \mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{d}_y^2 \tilde{k}_n^4 + 2\mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{k}_n^2 \tilde{r}_n^2 + \mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{f}_y^2 \tilde{r}_n^4 + \\
& 2\mathfrak{d}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{k}_n^2 \tilde{t}_n^2 + \mathfrak{d}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{t}_n^4 + 2\mathfrak{e}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{r}_n^2 \tilde{t}_n^2
\end{aligned} \tag{A.22}$$

Para obter os mapas para a energia livre usamos a definição alternativa  $\bar{f} = -kT \ln(\tilde{u}_n)/N_n$ , uma vez que  $\tilde{u}_n$  é o maior elemento de  $\tilde{M}_n$ , que no limite termodinâmico  $\bar{f}$  convergirá para  $f$ . Assim,

$$\bar{f}_{n+1} = \frac{4N_n}{N_{n+1}} \bar{f}_n - \frac{T}{N_{n+1}} \ln [\arg] \tag{A.23}$$

em que

$$\begin{aligned}
\arg = & \mathfrak{a}_x^2 \left( \mathfrak{a}_y^2 \tilde{\zeta}_n^4 + 2\mathfrak{c}_y^2 \tilde{\zeta}_n^2 \tilde{o}_n^2 + \mathfrak{f}_y^2 \tilde{o}_n^4 \right) + 2\mathfrak{a}_y^2 \mathfrak{c}_x^2 \tilde{\zeta}_n^2 + \mathfrak{a}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 + \\
& 2\mathfrak{b}_x^2 \left( \mathfrak{b}_y^2 \tilde{\zeta}_n^2 \tilde{\lambda}_n^2 + \tilde{\sigma}_n^2 \left( \mathfrak{c}_y^2 \tilde{\zeta}_n^2 + \mathfrak{f}_y^2 \tilde{o}_n^2 \right) + \mathfrak{e}_y^2 \tilde{\lambda}_n^2 \tilde{o}_n^2 \right) + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{c}_x^2 \tilde{\zeta}_n^2 \tilde{v}_n^2 + 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{\lambda}_n^2 + \\
& 2\mathfrak{b}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{v}_n^2 + 2\mathfrak{c}_x^2 \mathfrak{c}_y^2 \tilde{o}_n^2 + 2\mathfrak{c}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{o}_n^2 \tilde{v}_n^2 + 2\mathfrak{c}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{\sigma}_n^2 + \mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{d}_y^2 \tilde{\lambda}_n^4 + 2\mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{\lambda}_n^2 \tilde{\sigma}_n^2 + \\
& \mathfrak{d}_x^2 \mathfrak{f}_y^2 \tilde{\sigma}_n^4 + 2\mathfrak{d}_y^2 \mathfrak{e}_x^2 \tilde{\lambda}_n^2 \tilde{v}_n^2 + \mathfrak{d}_y^2 \mathfrak{f}_x^2 \tilde{v}_n^4 + 2\mathfrak{e}_x^2 \mathfrak{e}_y^2 \tilde{\sigma}_n^2 \tilde{v}_n^2
\end{aligned} \tag{A.24}$$

e onde definimos novas variáveis através das seguintes razões:

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_n &= \frac{\tilde{a}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\beta}_n = \frac{\tilde{b}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\gamma}_n = \frac{\tilde{c}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\delta}_n = \frac{\tilde{d}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\epsilon}_n = \frac{\tilde{e}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\zeta}_n = \frac{\tilde{f}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\eta}_n = \frac{\tilde{g}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\theta}_n = \frac{\tilde{h}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{l}_n = \frac{\tilde{i}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{k}_n = \frac{\tilde{j}_n}{\tilde{u}_n}, \\ \tilde{\lambda}_n &= \frac{\tilde{k}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\mu}_n = \frac{\tilde{l}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\nu}_n = \frac{\tilde{m}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\xi}_n = \frac{\tilde{n}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{o}_n = \frac{\tilde{p}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\pi}_n = \frac{\tilde{q}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\rho}_n = \frac{\tilde{r}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\sigma}_n = \frac{\tilde{s}_n}{\tilde{u}_n}, \tilde{\tau}_n = \frac{\tilde{t}_n}{\tilde{u}_n}, \\ \tilde{v}_n &= \frac{\tilde{t}_n}{\tilde{u}_n}. \end{aligned}$$

Assim, pode-se obter os mapas  $\tilde{\alpha}_{n+1} = \frac{\tilde{a}_{n+1}}{\tilde{u}_{n+1}}$ ,  $\tilde{\beta}_{n+1} = \frac{\tilde{b}_{n+1}}{\tilde{u}_{n+1}}$  ... usando as Eq.(A.2–A.22) e as definições acima. As derivadas da Eq.(A.23) e desses mapas com relação à temperatura fornecem a entropia, calor específico etc.

## APÊNDICE B – Tabelas com temperaturas e expoentes críticos para a RHD

Neste apêndice são apresentadas as tabelas contendo as temperaturas críticas para as duas transições de fase encontradas nas redes hierárquicas do diamante estudadas (com  $d_f = 2$  e  $d_f = 3$ ), bem como os expoentes críticos obtidos.

Cada temperatura crítica foi obtida usando o método da bisseção para o comprimento de correlação correspondente à transição de fase que descreve, até atingir  $10^{-15}$  na temperatura. Estas temperaturas estão em acordo com o obtido via grupo de renormalização no espaço real (vide artigo indicado no Anexo A) em até  $10^{-12}$ . Tal precisão se fez necessária para se obter melhores resultados para os expoentes críticos.

Na tabela (4) são dadas as temperaturas críticas  $T_{UI}$ , para a transição isotrópico-uniaxial, e  $T_{BU}$  para a transição uniaxial-biaxial, para valores progressivos do parâmetro de biaxialidade,  $\Delta$ , em intervalos de 0,1, na RHD com  $d_f = 2$ . Os dados dessa tabela foram usados para fazer o diagrama de fase mostrado na Fig.(22). E na tabela (6), vê-se o mesmo para a RHD com  $d_f = 3$ .

Na tabela (5), os expoentes críticos para o comprimento de correlação,  $\nu_U$  e  $\nu_B$ ; para o calor específico,  $\alpha_U$  e  $\alpha_B$ ; para os parâmetros de ordem,  $\beta_S$  e  $\beta_\eta$ ; e para a susceptibilidade,  $\gamma_U$  e  $\gamma_B$ ; para alguns valores representativos de  $\Delta$ . Esses expoentes possuem concordância entre si em pelo menos duas casas decimais, exceto para alguns valores de  $\alpha_B$ . Já na tabela (7), as mesmas informações para a RHD com  $d_f = 3$ .

Tabela 4 – Tabela com temperaturas críticas para diversos valores do parâmetro de biaxialidade, dentro da faixa de interesse  $0 < \Delta < 3$ . RHD com  $d_f = 2$ 

$\Delta$	$T_{UI}$ (isotrópico-uniaxial)	$T_{BU}$ (uniaxial-biaxial)
0.0	6.49212768400034	NÃO HÁ
0.1	6.48378322091414	0.03282036
0.2	6.4586116948286	0.13128143
0.3	6.41616232995278	0.29538323
0.4	6.35554829476054	0.52512574
0.5	6.27518064455836	0.82050914
0.6	6.17220500585429	1.18158907
0.7	6.04117420528481	1.60994643
0.8	5.87021328752744	2.11733502
0.9	5.62480917662536	2.75367099
0.95	5.43258782288513	3.18199238
0.98	5.2403033381258	3.55298324
0.99	5.12935641023977	3.74378689
1.0	4.5825800020604	A mesma temperatura
1.01	5.18005945248084	3.78250580
1.02	5.34382001592627	3.62764407
1.05	5.70129068537045	3.35616529
1.1	6.18466783097975	3.0755052
1.2	7.05785849089481	2.6871
1.3	7.90866874944608	2.3775
1.4	8.76742835393391	2.1015
1.5	9.64407032164732	1.84623293
1.6	10.5430118730529	1.6082
1.7	11.4665508964071	1.3867
1.8	12.4160039134296	1.1815
1.9	13.3921757922739	0.9928
2.0	14.3955817248671	0.82050897
2.1	15.4265626602	0.6646
2.2	16.4853497519017	0.5251
2.3	17.5721023591604	0.4020
2.4	18.6869314430289	0.2954
2.5	19.8299144864338	0.2051
2.6	21.0011052924382	0.1313
2.7	22.2005405829252	0.0738
2.8	23.4282445415493	0.0328
2.9	24.6842320035733	0.0082
3.0	25.9685107360014	NÃO HÁ





Tabela 6 – Tabela com temperaturas críticas para diversos valores do parâmetro de biaxialidade para RHD com  $d_f = 3$ .

$\Delta$	$T_{c_{UI}}$	$T_{c_{BU}}$
0.0	13.6400717093705	--
0.1	13.6423863780687	0.0766092207540193
0.2	13.649974984997	0.306436883016077
0.3	13.6648559619319	0.689482987956486
0.4	13.6907038561624	1.22579284107707
0.5	13.7334297495693	1.92090353660585
0.6	13.8022938400671	2.84002974935225
0.7	13.9120984878314	4.19985024030919
0.8	14.0879097898665	6.51594970752461
0.9	14.3770971833451	11.0468684118652
1.0	14.8966349461707	14.8966349461707
1.1	15.870603619931	12.4860495804306
1.5	21.5660841251048	4.43754648336289
2.0	30.7620342295007	1.91523078298543
3.0	54.5602868374819	--





# APÊNDICE C – Mapas para a energia livre do modelo MSZ na RA com campo externo

No capítulo (5) já foram indicados os passos para a obtenção dos mapas para a energia livre do modelo MSZ na RA com campo externo. Esses passos serão retomados aqui. Partindo da MT para dois sítios-raiz (Eq.(5.32))

$$M_{-1} = \begin{pmatrix} a & b & c & d & d & e \\ b & a & d & e & c & d \\ c & d & a & b & e & d \\ d & e & b & a & d & c \\ d & c & e & d & a & b \\ e & d & d & c & b & a \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

e renomeando seus elementos para (Eq.(5.41))

$$\tilde{M}_{-1} = \begin{pmatrix} \tilde{a} & \tilde{b} & \tilde{c} & \tilde{d} & \tilde{e} & \tilde{f} \\ \tilde{b} & \tilde{g} & \tilde{h} & \tilde{i} & \tilde{j} & \tilde{k} \\ \tilde{c} & \tilde{h} & \tilde{l} & \tilde{m} & \tilde{n} & \tilde{o} \\ \tilde{d} & \tilde{i} & \tilde{m} & \tilde{p} & \tilde{a}p & \tilde{b}p \\ \tilde{e} & \tilde{j} & \tilde{n} & \tilde{a}p & \tilde{c}p & \tilde{d}p \\ \tilde{f} & \tilde{k} & \tilde{o} & \tilde{b}p & \tilde{d}p & \tilde{e}p \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

por meio do método de MT para a RA (Eqs. (5.19) – (5.25)):

$$\langle i|M_{g+1}|j\rangle = \sum_k \sum_l \langle i|L_g|kl\rangle \langle i|L_g|jl\rangle \langle j|L_g|kl\rangle \quad (\text{C.3})$$

$$\langle i|L_{g+1}|jk\rangle = \sum_l \langle i|L_g|kl\rangle \langle i|L_g|jl\rangle \langle j|L_g|kl\rangle \langle 1|M_{\text{campo}}|l\rangle \quad g > 0 \quad (\text{C.4})$$

em que (ver Eq.(5.23))

$$\langle i|M_{\text{campo}}|l\rangle = e^{\beta h \sigma_l} \quad (\text{C.5})$$

obtém-se a MT (Eq.(5.42))

$$\tilde{M}_g = \begin{pmatrix} \tilde{a}_g & \tilde{b}_g & \tilde{c}_g & \tilde{d}_g & \tilde{e}_g & \tilde{f}_g \\ \tilde{b}_g & \tilde{g}_g & \tilde{h}_g & \tilde{i}_g & \tilde{j}_g & \tilde{k}_g \\ \tilde{c}_g & \tilde{h}_g & \tilde{l}_g & \tilde{m}_g & \tilde{n}_g & \tilde{o}_g \\ \tilde{d}_g & \tilde{i}_g & \tilde{m}_g & \tilde{p}_g & \tilde{a}p_g & \tilde{b}p_g \\ \tilde{e}_g & \tilde{j}_g & \tilde{n}_g & \tilde{a}p_g & \tilde{c}p_g & \tilde{d}p_g \\ \tilde{f}_g & \tilde{k}_g & \tilde{o}_g & \tilde{b}p_g & \tilde{d}p_g & \tilde{e}p_g \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

cujos elementos possuem as seguintes relações de recorrência (Eq.(5.43))

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \tilde{a}_g = \tilde{q}_g + \tilde{r}_g + \tilde{s}_g + \tilde{t}_g + \tilde{u}_g + \tilde{v}_g \\
 \tilde{b}_g = \tilde{a}z_g + \tilde{r}_g + \tilde{w}_g + \tilde{x}_g + \tilde{y}_g + \tilde{z}_g \\
 \tilde{c}_g = \tilde{b}z_g + \tilde{c}z_g + \tilde{d}z_g + \tilde{e}z_g + \tilde{s}_g + \tilde{x}_g \\
 \tilde{d}_g = \tilde{c}z_g + \tilde{f}z_g + \tilde{g}z_g + \tilde{h}z_g + \tilde{t}_g + \tilde{y}_g \\
 \tilde{e}_g = \tilde{d}z_g + \tilde{g}z_g + \tilde{i}z_g + \tilde{j}z_g + \tilde{u}_g + \tilde{z}_g \\
 \tilde{f}_g = \tilde{a}z_g + \tilde{e}z_g + \tilde{h}z_g + \tilde{j}z_g + \tilde{k}z_g + \tilde{v}_g \\
 \tilde{g}_g = \tilde{l}z_g + \tilde{m}z_g + \tilde{n}z_g + \tilde{o}z_g + \tilde{p}z_g + \tilde{w}_g \\
 \tilde{h}_g = \tilde{m}z_g + \tilde{q}z_g + \tilde{r}z_g + \tilde{s}z_g + \tilde{t}z_g + \tilde{x}_g \\
 \tilde{i}_g = \tilde{n}z_g + \tilde{r}z_g + \tilde{u}z_g + \tilde{v}z_g + \tilde{w}z_g + \tilde{y}_g \\
 \tilde{j}_g = \tilde{o}z_g + \tilde{s}z_g + \tilde{v}z_g + \tilde{x}z_g + \tilde{y}z_g + \tilde{z}_g \\
 \tilde{k}_g = \tilde{a}z_g + \tilde{p}z_g + \tilde{t}z_g + \tilde{w}z_g + \tilde{y}z_g + \tilde{z}z_g \\
 \tilde{l}_g = \tilde{a}z_gz_g + \tilde{b}z_g + \tilde{b}z_gz_g + \tilde{c}z_gz_g + \tilde{d}z_gz_g + \tilde{q}z_g \\
 \tilde{m}_g = \tilde{b}z_gz_g + \tilde{c}z_g + \tilde{e}z_gz_g + \tilde{f}z_gz_g + \tilde{g}z_gz_g + \tilde{r}z_g \\
 \tilde{n}_g = \tilde{c}z_gz_g + \tilde{d}z_g + \tilde{f}z_gz_g + \tilde{h}z_gz_g + \tilde{i}z_gz_g + \tilde{s}z_g \\
 \tilde{o}_g = \tilde{d}z_gz_g + \tilde{e}z_g + \tilde{g}z_gz_g + \tilde{i}z_gz_g + \tilde{j}z_gz_g + \tilde{t}z_g \\
 \tilde{p}_g = \tilde{e}z_gz_g + \tilde{f}z_g + \tilde{k}z_gz_g + \tilde{l}z_gz_g + \tilde{m}z_gz_g + \tilde{u}z_g \\
 \tilde{a}p_g = \tilde{f}z_gz_g + \tilde{g}z_g + \tilde{l}z_gz_g + \tilde{n}z_gz_g + \tilde{o}z_gz_g + \tilde{v}z_g \\
 \tilde{b}p_g = \tilde{g}z_gz_g + \tilde{h}z_g + \tilde{m}z_gz_g + \tilde{o}z_gz_g + \tilde{p}z_gz_g + \tilde{w}z_g \\
 \tilde{c}p_g = \tilde{h}z_gz_g + \tilde{i}z_g + \tilde{n}z_gz_g + \tilde{q}z_gz_g + \tilde{r}z_gz_g + \tilde{x}z_g \\
 \tilde{d}p_g = \tilde{i}z_gz_g + \tilde{j}z_g + \tilde{o}z_gz_g + \tilde{r}z_gz_g + \tilde{s}z_gz_g + \tilde{y}z_g \\
 \tilde{e}p_g = \tilde{j}z_gz_g + \tilde{k}z_g + \tilde{p}z_gz_g + \tilde{s}z_gz_g + \tilde{t}z_gz_g + \tilde{z}z_g
 \end{array} \right. \quad (C.7)$$

Como, em cada geração, a MT  $M_g$  é construída através da matriz auxiliar  $L_g$ , como passo intermediário, cada um dos elementos de  $M_g$  pode ser escrita em termos dos elementos da

matriz auxiliar da geração anterior  $L_{g-1}$  (ver Eq.(5.44))

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \tilde{q}_{g+1} = a_x a_y \tilde{q}_g^3 + a_x c_y \tilde{s}_g^3 + a_y c_x \tilde{v}_g^3 + b_x b_y \tilde{r}_g^3 + b_x c_y \tilde{t}_g^3 + b_y c_x \tilde{u}_g^3 \\
 \tilde{r}_{g+1} = a_x a_y \tilde{q}_g \tilde{r}_g^2 + a_x c_y \tilde{s}_g \tilde{x}_g^2 + a_y \tilde{a} z_g^2 c_x \tilde{v}_g + b_x b_y \tilde{r}_g \tilde{w}_g^2 + b_x c_y \tilde{t}_g \tilde{y}_g^2 + b_y c_x \tilde{u}_g \tilde{z}_g^2 \\
 \tilde{s}_{g+1} = a_x a_y \tilde{q}_g \tilde{s}_g^2 + a_x \tilde{b} z_g^2 c_y \tilde{s}_g + a_y c_x \tilde{e} z_g^2 \tilde{v}_g + b_x b_y \tilde{r}_g \tilde{x}_g^2 + b_x c_y \tilde{c} z_g^2 \tilde{t}_g + b_y c_x \tilde{d} z_g^2 \tilde{u}_g \\
 \tilde{t}_{g+1} = a_x a_y \tilde{q}_g \tilde{t}_g^2 + a_x c_y \tilde{c} z_g^2 \tilde{s}_g + a_y c_x \tilde{h} z_g^2 \tilde{v}_g + b_x b_y \tilde{r}_g \tilde{y}_g^2 + b_x c_y \tilde{f} z_g^2 \tilde{t}_g + b_y c_x \tilde{g} z_g^2 \tilde{u}_g \\
 \tilde{u}_{g+1} = a_x a_y \tilde{q}_g \tilde{u}_g^2 + a_x c_y \tilde{d} z_g^2 \tilde{s}_g + a_y c_x \tilde{j} z_g^2 \tilde{v}_g + b_x b_y \tilde{r}_g \tilde{z}_g^2 + b_x c_y \tilde{g} z_g^2 \tilde{t}_g + b_y c_x \tilde{i} z_g^2 \tilde{u}_g \\
 \tilde{v}_{g+1} = a_x a_y \tilde{q}_g \tilde{v}_g^2 + a_x c_y \tilde{e} z_g^2 \tilde{s}_g + a_y c_x \tilde{k} z_g^2 \tilde{v}_g + \tilde{a} z_g^2 b_x b_y \tilde{r}_g + b_x c_y \tilde{h} z_g^2 \tilde{t}_g + b_y c_x \tilde{j} z_g^2 \tilde{u}_g \\
 \tilde{w}_{g+1} = a_x a_y \tilde{r}_g^2 \tilde{w}_g + a_x c_y \tilde{m} z_g \tilde{x}_g^2 + a_y \tilde{a} z_g^2 c_x \tilde{p} z_g + b_x b_y \tilde{l} z_g \tilde{w}_g^2 + b_x c_y \tilde{n} z_g \tilde{y}_g^2 + b_y c_x \tilde{o} z_g \tilde{z}_g^2 \\
 \tilde{x}_{g+1} = a_x a_y \tilde{r}_g \tilde{s}_g \tilde{x}_g + a_x \tilde{b} z_g c_y \tilde{q} z_g \tilde{x}_g + a_y \tilde{a} z_g c_x \tilde{e} z_g \tilde{t} z_g + b_x b_y \tilde{m} z_g \tilde{w}_g \tilde{x}_g + b_x c_y \tilde{c} z_g \tilde{r} z_g \tilde{y}_g + \\
 \quad b_y c_x \tilde{d} z_g \tilde{s} z_g \tilde{z}_g \\
 \tilde{y}_{g+1} = a_x a_y \tilde{r}_g \tilde{t}_g \tilde{y}_g + a_x c_y \tilde{c} z_g \tilde{r} z_g \tilde{x}_g + a_y \tilde{a} z_g c_x \tilde{h} z_g \tilde{w} z_g + b_x b_y \tilde{n} z_g \tilde{w}_g \tilde{y}_g + b_x c_y \tilde{f} z_g \tilde{u} z_g \tilde{y}_g + \\
 \quad b_y c_x \tilde{g} z_g \tilde{v} z_g \tilde{z}_g \\
 \tilde{z}_{g+1} = a_x a_y \tilde{r}_g \tilde{u}_g \tilde{z}_g + a_x c_y \tilde{d} z_g \tilde{s} z_g \tilde{x}_g + a_y \tilde{a} z_g c_x \tilde{j} z_g \tilde{y} z_g + b_x b_y \tilde{o} z_g \tilde{w}_g \tilde{z}_g + b_x c_y \tilde{g} z_g \tilde{v} z_g \tilde{y}_g + \\
 \quad b_y c_x \tilde{i} z_g \tilde{x} z_g \tilde{z}_g \\
 \tilde{a} z_{g+1} = a_x a_y \tilde{a} z_g \tilde{r}_g \tilde{v}_g + a_x c_y \tilde{e} z_g \tilde{t} z_g \tilde{x}_g + a_y \tilde{a} z_g c_x \tilde{k} z_g \tilde{z} z_g + \tilde{a} z_g b_x b_y \tilde{p} z_g \tilde{w}_g + b_x c_y \tilde{h} z_g \tilde{w} z_g \tilde{y}_g + \\
 \quad b_y c_x \tilde{j} z_g \tilde{y} z_g \tilde{z}_g \\
 \tilde{b} z_{g+1} = a_x a_y \tilde{b} z_g \tilde{s}_g^2 + a_x \tilde{a} z_g \tilde{b} z_g^2 c_y + a_y c_x \tilde{d} z_g \tilde{e} z_g^2 + b_x b_y \tilde{q} z_g \tilde{x}_g^2 + b_x \tilde{b} z_g c_y \tilde{c} z_g^2 + \\
 \quad b_y c_x \tilde{c} z_g \tilde{d} z_g^2 \\
 \tilde{c} z_{g+1} = a_x a_y \tilde{c} z_g \tilde{s}_g \tilde{t}_g + a_x \tilde{b} z_g \tilde{b} z_g c_y \tilde{c} z_g + a_y c_x \tilde{e} z_g \tilde{g} z_g \tilde{h} z_g + b_x b_y \tilde{r} z_g \tilde{x}_g \tilde{y}_g + \\
 \quad b_x c_y \tilde{c} z_g \tilde{e} z_g \tilde{f} z_g + b_y c_x \tilde{d} z_g \tilde{f} z_g \tilde{g} z_g \\
 \tilde{d} z_{g+1} = a_x a_y \tilde{d} z_g \tilde{s}_g \tilde{u}_g + a_x \tilde{b} z_g c_y \tilde{c} z_g \tilde{d} z_g + a_y c_x \tilde{e} z_g \tilde{i} z_g \tilde{j} z_g + b_x b_y \tilde{s} z_g \tilde{x}_g \tilde{z}_g + \\
 \quad b_x c_y \tilde{c} z_g \tilde{f} z_g \tilde{g} z_g + b_y c_x \tilde{d} z_g \tilde{h} z_g \tilde{i} z_g \\
 \tilde{e} z_{g+1} = a_x a_y \tilde{e} z_g \tilde{s}_g \tilde{v}_g + a_x \tilde{b} z_g c_y \tilde{d} z_g \tilde{e} z_g + a_y c_x \tilde{e} z_g \tilde{j} z_g \tilde{k} z_g + \tilde{a} z_g b_x b_y \tilde{t} z_g \tilde{x}_g + \\
 \quad b_x c_y \tilde{c} z_g \tilde{g} z_g \tilde{h} z_g + b_y c_x \tilde{d} z_g \tilde{i} z_g \tilde{j} z_g \\
 \tilde{f} z_{g+1} = a_x a_y \tilde{f} z_g \tilde{t}_g^2 + a_x c_y \tilde{c} z_g^2 \tilde{e} z_g + a_y c_x \tilde{h} z_g^2 \tilde{m} z_g + b_x b_y \tilde{u} z_g \tilde{y}_g^2 + b_x c_y \tilde{f} z_g^2 \tilde{k} z_g + \\
 \quad b_y c_x \tilde{g} z_g^2 \tilde{l} z_g \\
 \tilde{g} z_{g+1} = a_x a_y \tilde{g} z_g \tilde{t}_g \tilde{u}_g + a_x c_y \tilde{c} z_g \tilde{d} z_g \tilde{f} z_g + a_y c_x \tilde{h} z_g \tilde{j} z_g \tilde{o} z_g + b_x b_y \tilde{v} z_g \tilde{y}_g \tilde{z}_g + \\
 \quad b_x c_y \tilde{f} z_g \tilde{g} z_g \tilde{l} z_g + b_y c_x \tilde{g} z_g \tilde{i} z_g \tilde{n} z_g \\
 \tilde{h} z_{g+1} = a_x a_y \tilde{h} z_g \tilde{t}_g \tilde{v}_g + a_x c_y \tilde{c} z_g \tilde{e} z_g \tilde{g} z_g + a_y c_x \tilde{h} z_g \tilde{k} z_g \tilde{p} z_g + \tilde{a} z_g b_x b_y \tilde{w} z_g \tilde{y}_g + \\
 \quad b_x c_y \tilde{f} z_g \tilde{h} z_g \tilde{m} z_g + b_y c_x \tilde{g} z_g \tilde{j} z_g \tilde{o} z_g \\
 \tilde{i} z_{g+1} = a_x a_y \tilde{i} z_g \tilde{u}_g^2 + a_x c_y \tilde{d} z_g^2 \tilde{h} z_g + a_y c_x \tilde{j} z_g^2 \tilde{r} z_g + b_x b_y \tilde{x} z_g \tilde{z}_g^2 + b_x c_y \tilde{g} z_g^2 \tilde{n} z_g + \\
 \quad b_y c_x \tilde{i} z_g^2 \tilde{q} z_g
 \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
\tilde{j}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{j}z_g \tilde{u}_g \tilde{v}_g + a_x c_y \tilde{d}z_g \tilde{e}z_g \tilde{i}z_z z_g + a_y c_x \tilde{j}z_g \tilde{k}z_g \tilde{s}z_z z_g + \tilde{a}z_g b_x b_y \tilde{y}z_g \tilde{z}_g + \\
&\quad b_x c_y \tilde{g}z_g \tilde{h}z_g \tilde{o}z_z z_g + b_y c_x \tilde{i}z_g \tilde{j}z_g \tilde{r}z_z z_g \\
\tilde{k}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{k}z_g \tilde{v}_g^2 + a_x c_y \tilde{e}z_g^2 \tilde{j}z_z z_g + a_y c_x \tilde{k}z_g^2 \tilde{t}z_z z_g + \tilde{a}z_g^2 b_x b_y \tilde{z}z_g + b_x c_y \tilde{h}z_g^2 \tilde{p}z_z z_g \\
&\quad + b_y c_x \tilde{j}z_g^2 \tilde{s}z_z z_g \\
\tilde{l}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{w}_g^3 + a_x c_y \tilde{m}z_g^3 + a_y c_x \tilde{p}z_g^3 + b_x b_y \tilde{l}z_g^3 + b_x c_y \tilde{n}z_g^3 + b_y c_x \tilde{o}z_g^3 \\
\tilde{m}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{w}_g \tilde{x}_g^2 + a_x c_y \tilde{m}z_g \tilde{q}z_g^2 + a_y c_x \tilde{p}z_g \tilde{t}z_g^2 + b_x b_y \tilde{l}z_g \tilde{m}z_g^2 + b_x c_y \tilde{n}z_g \tilde{r}z_g^2 + b_y c_x \tilde{o}z_g \tilde{s}z_g^2 \\
\tilde{n}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{w}_g \tilde{y}_g^2 + a_x c_y \tilde{m}z_g \tilde{r}z_g^2 + a_y c_x \tilde{p}z_g \tilde{w}z_g^2 + b_x b_y \tilde{l}z_g \tilde{n}z_g^2 + b_x c_y \tilde{n}z_g \tilde{u}z_g^2 + b_y c_x \tilde{o}z_g \tilde{v}z_g^2 \\
\tilde{o}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{w}_g \tilde{z}_g^2 + a_x c_y \tilde{m}z_g \tilde{s}z_g^2 + a_y c_x \tilde{p}z_g \tilde{y}z_g^2 + b_x b_y \tilde{l}z_g \tilde{o}z_g^2 + b_x c_y \tilde{n}z_g \tilde{v}z_g^2 + b_y c_x \tilde{o}z_g \tilde{x}z_g^2 \\
\tilde{p}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{a}z_g^2 \tilde{w}_g + a_x c_y \tilde{m}z_g \tilde{t}z_g^2 + a_y c_x \tilde{p}z_g \tilde{z}z_g^2 + b_x b_y \tilde{l}z_g \tilde{p}z_g^2 + b_x c_y \tilde{n}z_g \tilde{w}z_g^2 + b_y c_x \tilde{o}z_g \tilde{y}z_g^2 \\
\tilde{q}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{b}z_g \tilde{x}_g^2 + a_x \tilde{a}z_z z_g c_y \tilde{q}z_g^2 + a_y c_x \tilde{d}z_z z_g \tilde{t}z_g^2 + b_x b_y \tilde{m}z_g^2 \tilde{q}z_g + b_x \tilde{b}z_z z_g c_y \tilde{r}z_g^2 + b_y c_x \tilde{c}z_z z_g \tilde{s}z_g^2 \\
\tilde{r}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{c}z_g \tilde{x}_g \tilde{y}_g + a_x \tilde{b}z_z z_g c_y \tilde{q}z_g \tilde{r}z_g + a_y c_x \tilde{g}z_z z_g \tilde{t}z_g \tilde{w}z_g + b_x b_y \tilde{m}z_g \tilde{n}z_g \tilde{r}z_g + b_x c_y \tilde{e}z_z z_g \tilde{r}z_g \tilde{u}z_g + \\
&\quad b_y c_x \tilde{f}z_z z_g \tilde{s}z_g \tilde{v}z_g \\
\tilde{s}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{d}z_g \tilde{x}_g \tilde{z}_g + a_x c_y \tilde{c}z_z z_g \tilde{q}z_g \tilde{s}z_g + a_y c_x \tilde{i}z_z z_g \tilde{t}z_g \tilde{y}z_g + b_x b_y \tilde{m}z_g \tilde{o}z_g \tilde{s}z_g + b_x c_y \tilde{f}z_z z_g \tilde{r}z_g \tilde{v}z_g + \\
&\quad b_y c_x \tilde{h}z_z z_g \tilde{s}z_g \tilde{x}z_g \\
\tilde{t}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{a}z_g \tilde{e}z_g \tilde{x}_g + a_x c_y \tilde{d}z_z z_g \tilde{q}z_g \tilde{t}z_g + a_y c_x \tilde{j}z_z z_g \tilde{t}z_g \tilde{z}z_g + b_x b_y \tilde{m}z_g \tilde{p}z_g \tilde{t}z_g + b_x c_y \tilde{g}z_z z_g \tilde{r}z_g \tilde{w}z_g + \\
&\quad b_y c_x \tilde{i}z_z z_g \tilde{s}z_g \tilde{y}z_g \\
\tilde{u}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{f}z_g \tilde{y}_g^2 + a_x c_y \tilde{e}z_z z_g \tilde{r}z_g^2 + a_y c_x \tilde{m}z_z z_g \tilde{w}z_g^2 + b_x b_y \tilde{n}z_g^2 \tilde{u}z_g + b_x c_y \tilde{k}z_z z_g \tilde{u}z_g^2 + b_y c_x \tilde{l}z_z z_g \tilde{v}z_g^2 \\
\tilde{v}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{g}z_g \tilde{y}_g \tilde{z}_g + a_x c_y \tilde{f}z_z z_g \tilde{r}z_g \tilde{s}z_g + a_y c_x \tilde{o}z_z z_g \tilde{w}z_g \tilde{y}z_g + b_x b_y \tilde{n}z_g \tilde{o}z_g \tilde{v}z_g + b_x c_y \tilde{l}z_z z_g \tilde{u}z_g \tilde{v}z_g + \\
&\quad b_y c_x \tilde{n}z_z z_g \tilde{v}z_g \tilde{x}z_g \\
\tilde{w}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{a}z_g \tilde{h}z_g \tilde{y}_g + a_x c_y \tilde{g}z_z z_g \tilde{r}z_g \tilde{t}z_g + a_y c_x \tilde{p}z_z z_g \tilde{w}z_g \tilde{z}z_g + b_x b_y \tilde{n}z_g \tilde{p}z_g \tilde{w}z_g + \\
&\quad b_x c_y \tilde{m}z_z z_g \tilde{u}z_g \tilde{w}z_g + b_y c_x \tilde{o}z_z z_g \tilde{v}z_g \tilde{y}z_g \\
\tilde{x}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{i}z_g \tilde{z}_g^2 + a_x c_y \tilde{h}z_z z_g \tilde{s}z_g^2 + a_y c_x \tilde{r}z_z z_g \tilde{y}z_g^2 + b_x b_y \tilde{o}z_g^2 \tilde{x}z_g + b_x c_y \tilde{n}z_z z_g \tilde{v}z_g^2 + b_y c_x \tilde{q}z_z z_g \tilde{x}z_g^2 \\
\tilde{y}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{a}z_g \tilde{j}z_g \tilde{z}_g + a_x c_y \tilde{i}z_z z_g \tilde{s}z_g \tilde{t}z_g + a_y c_x \tilde{s}z_z z_g \tilde{y}z_g \tilde{z}z_g + b_x b_y \tilde{o}z_g \tilde{p}z_g \tilde{y}z_g + b_x c_y \tilde{o}z_z z_g \tilde{v}z_g \tilde{w}z_g + \\
&\quad b_y c_x \tilde{r}z_z z_g \tilde{x}z_g \tilde{y}z_g \\
\tilde{z}z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{a}z_g^2 \tilde{k}z_g + a_x c_y \tilde{j}z_z z_g \tilde{t}z_g^2 + a_y c_x \tilde{t}z_z z_g \tilde{z}z_g^2 + b_x b_y \tilde{p}z_g^2 \tilde{z}z_g + b_x c_y \tilde{p}z_z z_g \tilde{w}z_g^2 + b_y c_x \tilde{s}z_z z_g \tilde{y}z_g^2 \\
\tilde{a}z_z z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{b}z_g^3 + a_x \tilde{a}z_z z_g^3 c_y + a_y c_x \tilde{d}z_z z_g^3 + b_x b_y \tilde{q}z_g^3 + b_x \tilde{b}z_z z_g^3 c_y + b_y c_x \tilde{c}z_z z_g^3 \\
\tilde{b}z_z z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{b}z_g \tilde{c}z_g^2 + a_x \tilde{a}z_z z_g \tilde{b}z_z z_g^2 c_y + a_y c_x \tilde{d}z_z z_g \tilde{g}z_z z_g^2 + b_x b_y \tilde{q}z_g \tilde{r}z_g^2 + b_x \tilde{b}z_z z_g c_y \tilde{e}z_z z_g^2 + \\
&\quad b_y c_x \tilde{c}z_z z_g \tilde{f}z_z z_g^2 \\
\tilde{c}z_z z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{b}z_g \tilde{d}z_g^2 + a_x \tilde{a}z_z z_g c_y \tilde{c}z_z z_g^2 + a_y c_x \tilde{d}z_z z_g \tilde{i}z_z z_g^2 + b_x b_y \tilde{q}z_g \tilde{s}z_g^2 + b_x \tilde{b}z_z z_g c_y \tilde{f}z_z z_g^2 + \\
&\quad b_y c_x \tilde{c}z_z z_g \tilde{h}z_z z_g^2 \\
\tilde{d}z_z z_{g+1} &= a_x a_y \tilde{b}z_g \tilde{e}z_g^2 + a_x \tilde{a}z_z z_g c_y \tilde{d}z_z z_g^2 + a_y c_x \tilde{d}z_z z_g \tilde{j}z_z z_g^2 + b_x b_y \tilde{q}z_g \tilde{t}z_g^2 + b_x \tilde{b}z_z z_g c_y \tilde{g}z_z z_g^2 + \\
&\quad b_y c_x \tilde{c}z_z z_g \tilde{i}z_z z_g^2
\end{aligned}$$



$$\left\{ \begin{aligned}
e\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{c}z_g^2 \tilde{f}z_g + a_x b\tilde{z}_g^2 c_y e\tilde{z}z_g + a_y c_x g\tilde{z}_g^2 m\tilde{z}z_g + b_x b_y \tilde{r}z_g^2 \tilde{u}z_g + b_x c_y e\tilde{z}z_g^2 k\tilde{z}z_g + \\
&\quad b_y c_x f\tilde{z}_g^2 l\tilde{z}z_g \\
f\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{c}z_g \tilde{d}z_g \tilde{g}z_g + a_x b\tilde{z}_g c_y c\tilde{z}z_g f\tilde{z}z_g + a_y c_x g\tilde{z}_g i\tilde{z}z_g o\tilde{z}z_g + b_x b_y \tilde{r}z_g s\tilde{z}_g \tilde{v}z_g + \\
&\quad b_x c_y e\tilde{z}z_g f\tilde{z}z_g l\tilde{z}z_g + b_y c_x f\tilde{z}z_g h\tilde{z}z_g n\tilde{z}z_g \\
g\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{c}z_g \tilde{e}z_g \tilde{h}z_g + a_x b\tilde{z}_g c_y \tilde{d}z_g g\tilde{z}z_g + a_y c_x g\tilde{z}_g j\tilde{z}z_g p\tilde{z}z_g + b_x b_y \tilde{r}z_g \tilde{t}z_g \tilde{w}z_g + \\
&\quad b_x c_y e\tilde{z}z_g g\tilde{z}z_g m\tilde{z}z_g + b_y c_x f\tilde{z}z_g i\tilde{z}z_g o\tilde{z}z_g \\
h\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{d}z_g^2 i\tilde{z}_g + a_x c_y c\tilde{z}z_g^2 h\tilde{z}z_g + a_y c_x i\tilde{z}z_g^2 r\tilde{z}z_g + b_x b_y s\tilde{z}_g^2 \tilde{x}z_g + b_x c_y f\tilde{z}z_g^2 n\tilde{z}z_g + \\
&\quad b_y c_x h\tilde{z}_g^2 q\tilde{z}z_g \\
i\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{d}z_g \tilde{e}z_g \tilde{j}z_g + a_x c_y c\tilde{z}z_g \tilde{d}z_g i\tilde{z}z_g + a_y c_x i\tilde{z}z_g j\tilde{z}z_g s\tilde{z}z_g + b_x b_y s\tilde{z}_g \tilde{t}z_g \tilde{y}z_g + \\
&\quad b_x c_y f\tilde{z}z_g g\tilde{z}z_g o\tilde{z}z_g + b_y c_x h\tilde{z}z_g i\tilde{z}z_g r\tilde{z}z_g \\
j\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{e}z_g^2 k\tilde{z}_g + a_x c_y \tilde{d}z_g^2 j\tilde{z}z_g + a_y c_x j\tilde{z}z_g^2 \tilde{t}z_z + b_x b_y \tilde{t}z_g^2 \tilde{z}z_g + b_x c_y g\tilde{z}_g^2 p\tilde{z}z_g + \\
&\quad b_y c_x i\tilde{z}_g^2 s\tilde{z}z_g \\
k\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{f}z_g^3 + a_x c_y e\tilde{z}z_g^3 + a_y c_x m\tilde{z}z_g^3 + b_x b_y \tilde{u}z_g^3 + b_x c_y k\tilde{z}z_g^3 + b_y c_x l\tilde{z}z_g^3 \\
l\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{f}z_g \tilde{g}z_g^2 + a_x c_y e\tilde{z}z_g f\tilde{z}z_g^2 + a_y c_x m\tilde{z}z_g o\tilde{z}z_g^2 + b_x b_y \tilde{u}z_g \tilde{v}z_g^2 + b_x c_y k\tilde{z}z_g l\tilde{z}z_g^2 + \\
&\quad b_y c_x l\tilde{z}z_g n\tilde{z}z_g^2 \\
m\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{f}z_g \tilde{h}z_g^2 + a_x c_y e\tilde{z}z_g g\tilde{z}z_g^2 + a_y c_x m\tilde{z}z_g p\tilde{z}z_g^2 + b_x b_y \tilde{u}z_g \tilde{w}z_g^2 + b_x c_y k\tilde{z}z_g m\tilde{z}z_g^2 + \\
&\quad b_y c_x l\tilde{z}z_g o\tilde{z}z_g^2 \\
n\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{g}z_g^2 i\tilde{z}_g + a_x c_y f\tilde{z}z_g^2 h\tilde{z}z_g + a_y c_x o\tilde{z}z_g^2 r\tilde{z}z_g + b_x b_y \tilde{v}z_g^2 \tilde{x}z_g + b_x c_y l\tilde{z}z_g^2 n\tilde{z}z_g + \\
&\quad b_y c_x n\tilde{z}z_g^2 q\tilde{z}z_g \\
o\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{g}z_g \tilde{h}z_g \tilde{j}z_g + a_x c_y f\tilde{z}z_g g\tilde{z}z_g i\tilde{z}z_g + a_y c_x o\tilde{z}z_g p\tilde{z}z_g s\tilde{z}z_g + b_x b_y \tilde{v}z_g \tilde{w}z_g \tilde{y}z_g + \\
&\quad b_x c_y l\tilde{z}z_g m\tilde{z}z_g o\tilde{z}z_g + b_y c_x n\tilde{z}z_g o\tilde{z}z_g r\tilde{z}z_g \\
p\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{h}z_g^2 k\tilde{z}_g + a_x c_y g\tilde{z}z_g^2 j\tilde{z}z_g + a_y c_x p\tilde{z}z_g^2 \tilde{t}z_z + b_x b_y \tilde{w}z_g^2 \tilde{z}z_g + b_x c_y m\tilde{z}z_g^2 p\tilde{z}z_g + \\
&\quad b_y c_x o\tilde{z}z_g^2 s\tilde{z}z_g \\
q\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{i}z_g^3 + a_x c_y h\tilde{z}z_g^3 + a_y c_x r\tilde{z}z_g^3 + b_x b_y \tilde{x}z_g^3 + b_x c_y n\tilde{z}z_g^3 + b_y c_x q\tilde{z}z_g^3 \\
r\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{i}z_g \tilde{j}z_g^2 + a_x c_y h\tilde{z}z_g i\tilde{z}z_g^2 + a_y c_x r\tilde{z}z_g s\tilde{z}z_g^2 + b_x b_y \tilde{x}z_g \tilde{y}z_g^2 + b_x c_y n\tilde{z}z_g o\tilde{z}z_g^2 + \\
&\quad b_y c_x q\tilde{z}z_g r\tilde{z}z_g^2 \\
s\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{j}z_g^2 k\tilde{z}_g + a_x c_y i\tilde{z}z_g^2 j\tilde{z}z_g + a_y c_x s\tilde{z}z_g^2 \tilde{t}z_z + b_x b_y \tilde{y}z_g^2 \tilde{z}z_g + b_x c_y o\tilde{z}z_g^2 p\tilde{z}z_g + \\
&\quad b_y c_x r\tilde{z}z_g^2 s\tilde{z}z_g \\
t\tilde{z}_{g+1} &= a_x a_y \tilde{k}z_g^3 + a_x c_y j\tilde{z}z_g^3 + a_y c_x \tilde{t}z_z^3 + b_x b_y \tilde{z}z_g^3 + b_x c_y p\tilde{z}z_g^3 + b_y c_x s\tilde{z}z_g^3
\end{aligned} \right. \quad (C.8)$$

cujos elementos  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $b_x$ ,  $b_y$ , ... surgem da contribuição do campo externo:

$$M_{campo}^x = \begin{pmatrix} a_x & b_x & a_x & b_x & c_x & c_x \end{pmatrix} \quad (C.9)$$

$$M_{campo}^y = \begin{pmatrix} a_y & b_y & c_y & c_y & b_y & a_y \end{pmatrix} \quad (C.10)$$

Os elementos iniciais da matriz auxiliar, i.e., da matriz  $L_0$ , são:  $\tilde{q}_0 = \tilde{a}^3$ ,  $\tilde{r}_0 = \tilde{a} \tilde{b}^2$ ,  $\tilde{s}_0 = \tilde{a} \tilde{c}^2$ ,  $\tilde{t}_0 = \tilde{a} \tilde{d}^2$ ,  $\tilde{u}_0 = a e^2$ ,  $\tilde{v}_0 = a f^2$ ,  $\tilde{w}_0 = b^2 g$ ,  $\tilde{x}_0 = b c h$ ,  $\tilde{y}_0 = \tilde{b} \tilde{d} \tilde{i}$ ,  $\tilde{z}_0 = \tilde{b} \tilde{e} \tilde{j}$ ,  $\tilde{a}z_0 = \tilde{b} \tilde{f} \tilde{k}$ ,  $\tilde{b}z_0 = \tilde{c}^2 \tilde{l}$ ,  $\tilde{c}z_0 = \tilde{c} \tilde{d} \tilde{m}$ ,  $\tilde{d}z_0 = \tilde{c} \tilde{e} \tilde{n}$ ,  $\tilde{e}z_0 = \tilde{c} \tilde{f} \tilde{o}$ ,  $\tilde{f}z_0 = \tilde{d}^2 \tilde{p}$ ,  $\tilde{g}z_0 = \tilde{a} \tilde{p} \tilde{d} \tilde{e}$ ,  $\tilde{h}z_0 = \tilde{b} \tilde{p} \tilde{d} \tilde{f}$ ,  $\tilde{i}z_0 = \tilde{c} \tilde{p} \tilde{e}^2$ ,  $\tilde{j}z_0 = \tilde{d} \tilde{p} \tilde{e} \tilde{f}$ ,  $\tilde{k}z_0 = \tilde{e} \tilde{p} \tilde{f}^2$ ,  $\tilde{l}z_0 = \tilde{g}^3$ ,  $\tilde{m}z_0 = \tilde{g} \tilde{h}^2$ ,  $\tilde{n}z_0 = \tilde{g} \tilde{i}^2$ ,  $\tilde{o}z_0 = \tilde{g} \tilde{j}^2$ ,  $\tilde{p}z_0 = \tilde{g} \tilde{k}^2$ ,  $\tilde{q}z_0 = \tilde{h}^2 \tilde{l}$ ,  $\tilde{r}z_0 = \tilde{h} \tilde{i} \tilde{m}$ ,  $\tilde{s}z_0 = \tilde{h} \tilde{j} \tilde{n}$ ,  $\tilde{t}z_0 = \tilde{h} \tilde{k} \tilde{o}$ ,  $\tilde{u}z_0 = \tilde{i}^2 \tilde{p}$ ,  $\tilde{v}z_0 = \tilde{a} \tilde{p} \tilde{i} \tilde{j}$ ,  $\tilde{w}z_0 = \tilde{b} \tilde{p} \tilde{i} \tilde{k}$ ,  $\tilde{x}z_0 = \tilde{c} \tilde{p} \tilde{j}^2$ ,  $\tilde{y}z_0 = \tilde{d} \tilde{p} \tilde{j} \tilde{k}$ ,  $\tilde{z}z_0 = \tilde{e} \tilde{p} \tilde{k}^2$ ,  $\tilde{a}z_0 = \tilde{l}^3$ ,  $\tilde{b}z_0 = \tilde{l} \tilde{m}^2$ ,  $\tilde{c}z_0 = \tilde{l} \tilde{n}^2$ ,  $\tilde{d}z_0 = \tilde{l} \tilde{o}^2$ ,  $\tilde{e}z_0 = \tilde{m}^2 \tilde{p}$ ,  $\tilde{f}z_0 = \tilde{a} \tilde{p} \tilde{m} \tilde{n}$ ,  $\tilde{g}z_0 = \tilde{b} \tilde{p} \tilde{m} \tilde{o}$ ,  $\tilde{h}z_0 = \tilde{c} \tilde{p} \tilde{n}^2$ ,  $\tilde{i}z_0 = \tilde{d} \tilde{p} \tilde{n} \tilde{o}$ ,  $\tilde{j}z_0 = \tilde{e} \tilde{p} \tilde{o}^2$ ,  $\tilde{k}z_0 = \tilde{p}^3$ ,  $\tilde{l}z_0 = \tilde{a} \tilde{p}^2 \tilde{p}$ ,  $\tilde{m}z_0 = \tilde{b} \tilde{p}^2 \tilde{p}$ ,  $\tilde{n}z_0 = \tilde{a} \tilde{p}^2 \tilde{c} \tilde{p}$ ,  $\tilde{o}z_0 = \tilde{a} \tilde{p} \tilde{b} \tilde{p} \tilde{d} \tilde{p}$ ,  $\tilde{p}z_0 = \tilde{b} \tilde{p}^2 \tilde{e} \tilde{p}$ ,  $\tilde{q}z_0 = \tilde{c} \tilde{p}^3$ ,  $\tilde{r}z_0 = \tilde{c} \tilde{p} \tilde{d} \tilde{p}^2$ ,  $\tilde{s}z_0 = \tilde{d} \tilde{p}^2 \tilde{e} \tilde{p}$ ,  $\tilde{t}z_0 = \tilde{h} \tilde{i} \tilde{m}$ ,  $\tilde{t}z_0 = \tilde{e} \tilde{p}^3$ .

A energia livre de Helmholtz pode ser escrita como  $f_g = -T \ln[\Lambda_g]/N_g$ . Assumindo uma definição alternativa,  $\bar{f}_g = -T \ln[tz_0]/N_g$  – levando em conta que  $tz_0$  é a variável com crescimento exponencial mais rápido –, pode-se calcular os mapas para  $\bar{f}_g$ , já que, no limite para  $g \rightarrow \infty$ ,  $f_g$  e  $\bar{f}_g$  tornam-se idênticos. Assim,

$$\begin{aligned} \bar{f}_{g+1} &= -T \frac{\ln(tz_{g+1})}{N_{g+1}} \\ &= -\frac{T \log \left( a_x a_y k z_g^3 + a_x c_y j z z_g^3 + a_y c_x t z z_g^3 + b_x b_y z z z_g^3 + b_x c_y p z z_g^3 + b_y c_x s z z_g^3 \right)}{N_{g+1}} \\ &= \frac{3N_g \bar{f}_g}{N_{g+1}} - \frac{T \ln \left( a_x a_y \phi_g^3 + a_x c_y \chi \omega_g^3 + a_y c_x + b_x b_y \mu \omega_g^3 + b_x c_y \delta \omega \omega_g^3 + b_y c_x \eta \omega \omega_g^3 \right)}{N_{g+1}} \end{aligned} \quad (C.11)$$

que pode ser iterada até qualquer geração  $g$  que se queira mediante as seguintes definições para os mapas dos elementos de  $L_g$ :  $\alpha_g = \tilde{q}_g/tz_0$ ;  $\beta_g = \tilde{r}_g/tz_0$ ;  $\gamma_g = \tilde{s}_g/tz_0$ ; ...;  $\omega_g = \tilde{n}z_0/tz_0$ ;  $\alpha\omega_g = \tilde{o}z_0/tz_0$ ; ...;  $\omega\omega_g = \tilde{l}z_0/tz_0$ ;  $\alpha\omega\omega_g = \tilde{m}z_0/tz_0$ ; ...

# Anexos



# ANEXO A – Artigo publicado sobre o modelo MSZ na RHD

PHYSICAL REVIEW E **103**, 032111 (2021)

## Real-space renormalization-group treatment of the Maier-Saupe-Zwanzig model for biaxial nematic structures


Cícero T. G. dos Santos<sup>1,2</sup>, André P. Vieira<sup>3</sup>, Silvio R. Salinas<sup>3</sup>, and Roberto F. S. Andrade<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador, Brazil

<sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, 56302-100 Petrolina, Brazil

<sup>3</sup>Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Rua do Matao, 1371, 05508-090 São Paulo, SP, Brazil

<sup>4</sup>Centre for Data and Knowledge Integration for Health (CIDACS), Instituto Gonçalo Moniz, Fundação Oswaldo Cruz, 41745-715 Salvador, Brazil

 (Received 6 October 2020; revised 17 November 2020; accepted 11 February 2021; published 10 March 2021)

The Maier-Saupe-Zwanzig model for the nematic phase transitions in liquid crystals is investigated in a diamond hierarchical lattice. The model takes into account a parameter to describe the biaxiality of the microscopic units. Also, a suitably chosen external field is added to the Hamiltonian to allow the determination of critical parameters associated with the nematic phase transitions. Using the transfer-matrix technique, the free energy and its derivatives are obtained in terms of recursion relations between successive generations of the hierarchical lattice. In addition, a real-space renormalization-group approach is developed to obtain the critical parameters of the same model system. Results of both methods are in excellent agreement. There are indications of two continuous phase transitions. One of them corresponds to a uniaxial-isotropic transition, in the class of universality of the three-state Potts model on the diamond hierarchical lattice. The transition between the biaxial and the uniaxial phases is in the universality class of the Ising model on the same lattice.

DOI: [10.1103/PhysRevE.103.032111](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.103.032111)

### I. INTRODUCTION

Liquid crystals are intermediate phases of matter with rich macroscopic patterns associated with orientational order [1]. Nematic liquid crystals are perhaps the best known and investigated class of these systems. From a microscopic point of view, these nematic systems consist of anisotropic molecular or micellar structures, which we call nematogens, and which are associated with microscopic directors. This general term refers to the microscopic components of a large class of systems with quite different properties, including thermotropic and lyotropic (or colloidal) liquid crystals. In a simple uniaxial nematic phase, on the average these microscopic directors are aligned along a preferred direction. As we increase the temperature, there may be a usually weak and discontinuous transition to a disordered structure, which is perhaps the best studied phase transition phenomenon in liquid crystalline systems [2]. A macroscopic rotational symmetry breaking around a preferred nematic direction can lead to a nematic phase with three independent directions, which is known as the biaxial nematic phase [3]. In general, cylindrical or ellipsoidal nematogens give rise to uniaxial phases only, but biaxial nematic structures cannot be ruled out. These biaxial nematic structures have been predicted theoretically by Freiser a long time ago [4], have been initially found in micellar systems [5], and seem nowadays to have been characterized in some anisotropic board-shaped nematogens [6], more specifically in those with a significant degree of size dispersivity [7]. Following a possible but still somewhat controversial experimental identification of thermotropic biaxial nematic liquid crystals

[8–12], a large number of experimental, computational, and theoretical investigations have found a new stimulus [13].

The transition from a uniaxial nematic to an isotropic liquid crystalline phase can be accounted for by the mean-field Maier-Saupe theory [14], which plays a prominent role among the theoretical descriptions of liquid crystalline transitions. This theory also leads to the well-known form of the Landau-de Gennes expansion of the free energy in terms of a tensor order parameter, with the cubic term that guarantees the first-order character of the transition between uniaxial nematic and disordered phases [1]. On the basis of this approach, we can devise a bona fide lattice statistical model, with quadrupolar variables on the lattice sites, and with the energy restricted to pair interactions. A fully connected version of this model, which we call the Maier-Saupe (MS) model, and which is analogous of the Curie-Weiss model of magnetism, leads to the known results of the nematic mean-field theory. Also, according to the work of Freiser, it is possible to introduce biaxial elements in the Maier-Saupe theory, which lead to stable biaxial structures at low temperatures, and to a second-order biaxial-uniaxial phase transition.

The Maier-Saupe approach can be combined with an assumption of discrete orientations of the microscopic directors associated with the nematogens. This approximation was originally proposed by Zwanzig [15] in the context of a work with the hard cylinder model of Onsager for the nematic transition, and has been later adopted by a number of authors [16–23]. Although it may not be adequate to account for the properties of systems with hard boardlike particles [24–26], it has been used to obtain a number of equilibrium features of



# ANEXO B – Artigo publicado sobre o modelo MSZ na RA

Brazilian Journal of Physics (2023) 53:98  
<https://doi.org/10.1007/s13538-023-01297-7>



STATISTICAL



## Investigation of the Maier–Saupe–Zwanzig Model in the Apollonian Network

Cícero T. G. dos Santos<sup>1,2</sup> · André P. Vieira<sup>3</sup> · Silvio R. Salinas<sup>3</sup> · Roberto F. S. Andrade<sup>1</sup>

Received: 1 March 2023 / Accepted: 5 April 2023  
 © The Author(s) under exclusive licence to Sociedade Brasileira de Física 2023

### Abstract

We analyze the thermodynamic behavior of a discrete version of the Maier–Saupe model for the nematic phase transitions in liquid crystals in the Apollonian network. This simple model, which we call Maier–Saupe–Zwanzig (MSZ) model, has been investigated in a variety of situations and geometric substrates. In terms of a single energy parameter, it has been shown to account for the well-known transition between uniaxially ordered and disordered phases in nematic liquid crystals. We consider a special Apollonian lattice, and use an exact transfer matrix approach, to investigate the occurrence of these phase transitions. We obtain numerical precise results for the free energy and its derivatives, as well as for the correlation lengths, which come from the iterations of recursion relations for the transfer matrix elements of successive generations of the lattice. Results are compared with similar findings on a diamond hierarchical lattice. In contrast with the diamond lattice, and in agreement with similar analyses for the Ising model, we find some special thermodynamic features, including peculiar behavior of the correlations functions, but no singular behavior of the free energy.

**Keywords** Nematic crystal · Mayer–Saupe–Zwanzig model · Apollonian network · Transfer matrix

### 1 Introduction

Nematic structures, which are very commonly displayed by liquid crystalline systems, are usually formed by microscopic anisotropic nematogenic elements of either molecular

or micellar nature. The orientation of the Cartesian directors of these microscopic nematogens gives rise to ordered and disordered phases. In general, these systems display very rich phase diagrams, with the presence of distinct orientational phases [1]. In the disordered phase, there is no average orientation of the nematic directors. In the ordered phase, the average microscopic nematic directors are along a given direction. Phase transitions can be controlled by changing the temperature [2]. A more complex arrangement can be found when the nematogens are characterized by anisotropic shapes [3], which may be combined or not with size dispersity [4]. The presence of a biaxial nematic phase suggested long ago [5–7] is still questioned by some authors based on experimental details of the X-ray scattering technique [8–10]. In contrast, some evidences suggest the stabilization of a biaxial phase in thermotropic liquid crystals, where its presence has been reported even in the cases of ellipsoidal nematogens [11–15].

A first principles theoretical approach to describe all the details of the phase diagrams of nematic liquid crystals is a long-standing open quest. Among the most successful attempts to explain the transitions, we include the phenomenological mean-field proposal of Maier and Saupe [16]. Its main assumptions may be conveniently expressed in terms

This article is part of the Topical Collection on *From Equilibrium Statistical Physics to Complex Systems: A Special Issue in Honor of Silvio R. Salinas*

✉ Cícero T. G. dos Santos  
 ciceroth.ifsertao@gmail.com

André P. Vieira  
 apvieira@if.usp.br

Silvio R. Salinas  
 srasalinas@gmail.com

Roberto F. S. Andrade  
 randrade@ufba.br

<sup>1</sup> Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador 40170-115, Bahia, Brazil

<sup>2</sup> Instituto Federal do Sertão Pernambucano, Petrolina 56302-100, Pernambuco, Brazil

<sup>3</sup> Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Rua do Matao, 1371, São Paulo 05508-090, São Paulo, Brazil