

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Carolina Paz Barateiro Vignoto

### Modelagem teórica de monocamadas anfifílicas: gás de rede de Doniach em redes tripartidas na aproximação de pares

#### Theoretical modelling of amphiphilic monolayers: the Doniach lattice gas on tripartite lattices in the pair approximation

CAMPINAS 2024



#### UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

#### Instituto de Física Gleb Wataghin

#### CAROLINA PAZ BARATEIRO VIGNOTO

### Modelagem teórica de monocamadas anfifílicas: gás de rede de Doniach em redes tripartidas na aproximação de pares

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Ciências, na Área de Física.

#### Orientador: Mário Noboru Tamashiro

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pela aluna Carolina Paz Barateiro Vignoto, e orientada pelo Prof. Dr. Mário Noboru Tamashiro.

> CAMPINAS 2024

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

 Vignoto, Carolina Paz Barateiro, 1996-Modelagem teórica de monocamadas anfifílicas : gás de rede de Doniach em redes tripartidas na aproximação de pares / Carolina Paz Barateiro Vignoto. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.
 Orientador: Mário Noboru Tamashiro. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.
 1. Física estatística. 2. Transição de fase. 3. Modelos de rede (Física). I. Tamashiro, Mário Noboru, 1965-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

#### Informações Complementares

Título em outro idioma: Theoretical modelling of amphiphilic monolayers : the Doniach lattice gas on tripartite lattices in the pair approximation Palavras-chave em inglês: Statistical physics Phase transition Lattice models (Physics) Área de concentração: Física Titulação: Doutora em Ciências Banca examinadora: Mário Noboru Tamashiro [Orientador] Eduardo Miranda Guilhermo Gerardo Cabrera Oyarzún Vera Bohomoletz Henriques Silvio Roberto de Azevedo Salinas Data de defesa: 22-04-2024 Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a) - ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0002-1459-7229

- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/5111186631587438



MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DA ALUNA CAROLINA PAZ BARATEIRO VIGNOTO – RA 211792 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22/04/2024.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Mario Noboru Tamashiro Presidente e Orientador (IFGW/ UNICAMP)
- Prof. Dr. Eduardo Miranda (IFGW/ UNICAMP)
- Prof. Dr. Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzún (IFGW/ UNICAMP)
- Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques (Instituto de Física, Universidade de São Paulo)
- Prof. Dr. Silvio Roberto de Azevedo Salinas (Instituto de Física da USP)

**OBS.**: Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

CAMPINAS 2024

## Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus. Ele é a minha fortaleza e sem Ele eu não teria forças de chegar até aqui.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior — Brasil (CAPES) — Código de Financiamento 001.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mário Noboru Tamashiro, pela oportunidade, confiança, ensinamentos e, principalmente, paciência.

Agradeço a todos os amigos que ganhei ao longo desta etapa. Em especial os amigos da sala 34 com quem dividi a maioria dos meus dias, os bons e os ruins. Agradeço também os meus amigos de longa data, sem citar nomes para não esquecer ninguém, que sempre acreditaram em mim.

Agradeço meu esposo, meu companheiro nesta jornada Maicon Sartori Hespanha, por todo amor e dedicação nos dias felizes e difíceis.

Agradeço de coração a todos os professores que passaram ao longo da minha caminhada até aqui. A inspiração e a certeza de que estou no caminho certo vieram de vocês.

Por último, mas não menos importante, agradeço a minha família, meus pais, Celso Ademilson Vignoto e Maria Rosa Paz Barateiro Vignoto, pelo privilégio que me deram de fazer uma graduação, um mestrado, e agora o doutorado com 100% de dedicação, por trabalharem duro a vida toda para que um dia eu chegasse até aqui e pudesse ir além. Estendo a gratidão a todos os outros familiares que sempre torceram muito por mim nesta etapa da vida.

## Resumo

Neste trabalho investigamos o modelo de gás de rede de Doniach (Doniach lattice gas: DLG) numa rede triangular, considerando a geometria subjacente do cacto de Husimi tripartido, através da aproximação de pares. O gás de rede de Doniach consiste num modelo estatístico mapeável num modelo de Ising de spin-1 com estados de sítio único altamente degenerados e a inclusão — utilizando a nomenclatura do modelo análogo magnético — de interações dipolo-quadrupolo, além das interações usuais dipolo-dipolo, de campo cristalino e de efeito Zeeman. A sua formulação foi motivada visando o estudo de transições de fase em estruturas supramoleculares de fosfolipídios zwitteriônicos, em particular, para permitir a introdução de flutuações de densidade no sistema, não incorporada, até então, em propostas anteriores. Esta análise do modelo em redes tripartidas expandiu a investigação das fases alternadas, inicialmente observadas para este modelo nas aproximações de campo médio e de pares em redes bipartidas. Como o estado ordenado do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 — limite assintótico em que as fases alternadas do modelo DLG ocorrem — numa rede triangular (z = 6), na presença de um campo magnético, é não trivial devido à frustração geométrica da rede, não podemos simplesmente descrevê-lo por uma fase alternada numa rede bipartida. Assim, a análise apropriada numa rede triangular tripartida permitiu uma melhor compreensão sobre a fase alternada, onde o lóbulo único da fase alternada foi substituído por uma estrutura de lóbulo duplo, em analogia à topologia do diagrama de fases do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 em uma rede triangular na presença de um campo magnético. Para complementar nossa análise, foi realizado um estudo comparativo entre medidas experimentais para os fosfolipídios zwitteriônicos: dimiristoilfosfatidilcolina (DMPC) e dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) e os resultados teóricos obtidos pelo modelo na aproximação de pares no cacto de Husimi.

Palavras-chave: Física estatística, transições de fase, modelos na rede.

## Abstract

In this work, we investigate the Doniach lattice-gas (DLG) model on a triangular lattice, considering the underlying geometry of a tripartite Husimi cactus, at the pair approximation. The DLG consists of a statistical model that can be mapped into a spin-1 Ising model with highly degenerate single-site states and the inclusion — using the nomenclature of the analogous magnetic model — of dipole-quadrupole interactions, besides the usual dipole-dipole, crystal-field and Zeeman-effect interactions. Its formulation was motivated aiming at the study of phase transitions in supramolecular structures of zwitterionic phospholipids, in particular, to allow the introduction of density fluctuations in the system, not considered so far in previous proposals. This analysis of the model on tripartite lattices expanded the investigation of the staggered phases, initially observed for this model on bipartite lattices in the mean-field and pair approximations. As the ordered state of the Ising antiferromagnetic spin-1/2 model — asymptotic limit in which the staggered phases of the DLG model occur — on a triangular lattice (z = 6), in the presence of a magnetic field, is non-trivial due to the geometric frustration of the lattice, we cannot simply describe it by a staggered phase on a bipartite lattice. Thus, the appropriate analysis on a triangular tripartite lattice allowed a better understanding of the staggered phase, where the single lobule of the staggered phase was replaced by a double-lobule structure, in analogy to the phase-diagram topology of the spin-1/2 antiferromagnetic Ising model on a triangular lattice in the presence of a magnetic field. To complement our analysis, a comparative study was carried out between experimental measurements for the zwitterionic phospholipids: dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) and dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) and theoretical results obtained by the model in the pair approximation on the Husimi cactus.

Keywords: Statistical physics, phase transitions, lattice models.

# Sumário

1	Intr	rodução	10
	1.1	Moléculas anfifílicas, membranas celulares e transições de fase $\hdots$	10
	1.2	Modelos teóricos	19
2	Mo	delo DLG na aproximação de pares: cacto de Husimi tripartido	<b>27</b>
	2.1	Construções simétrica e sequencial do cacto de Husimi $\hdots\dots\dots\dots\dots\dots$	30
	2.2	Física estatística do modelo DLG no cacto de Husimi sequencial $\ \ldots \ \ldots$	35
	2.3	Condições para pontos críticos de transições descontínuas entre fases ho-	
		mogêneas	38
3	Aná	ilise e resultados	40
	3.1	Diagramas de fases obtidos em MFA e BPA	40
	3.2	Análise assintótica do modelo DLG em modelos de Ising de spin-1/2 $\ .$ .	43
	3.3	Diagrama $\bar{k}\times\bar{\ell}$ com fronteiras reais e novas topologias $t/z\times\bar{\mu}/z$ obtidas	
		em HCA	48
	3.4	Modelo teórico versus dados experimentais	53
		3.4.1 DMPC	56
		3.4.2 DPPC	62
4	Con	siderações finais	66
R	eferê	ncias	68
$\mathbf{A}$	pênd	ice A — Modelo de Ising antiferromagnético, spin- $1/2$ : HCA simé-	
	tric	a e sequencial	77
	A.1	Relações de recorrência: caso simétrico e caso sequencial	77
	A.2	Energia livre de Gibbs nos casos simétrico e sequencial	80
	A.3	Magnetização pela derivada da energia livre de Gibbs	82

Apêndice B — Limites de estabilidade: pontos espinodais	86
Apêndice C — Modelo DLG em HCA: condições críticas envolvendo fases	
homogêneas	89
Anexo I — The Doniach lattice gas on bipartite lattices in the mean-field	
approximation	92

# 1

## Introdução

## 1.1 Moléculas anfifílicas, membranas celulares e transições de fase

As moléculas anfifílicas são substâncias que apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas compostas, geralmente, por um grupo funcional polar e/ou ionizável (cabeça), como uma carboxila, junto a uma cadeia hidrocarbônica apolar. Dentre a diversidade de moléculas anfifílicas, algumas apresentadas na Figura 1.1, encontramos classes com estruturas mais simples, como ácidos graxos; fosfolipídios (FLs) naturais e sintéticos; galactolipídios; glicosídios; detergentes, copolímeros e até proteínas, mais complexas, de tamanho comparativamente maior, com diversos sítios e/ou regiões hidrofóbicas/hidrofílicas.



Figura 1.1: Representação esquemática de algumas moléculas anfifílicas: (a) ácido graxo; (b) metil éster graxo; (c) diacilfosfatidiletolamina; (d) diacilfosfatidilcolina; (e) diacilfosfatidilcolina; (e) diacilfosfatidilcolina com ramo alifático. Figura extraída da Ref. [1].

Devido ao comportamento antagônico dos seus componentes, a presença de

moléculas anfifílicas em um determinado solvente, por exemplo em água, pode gerar comportamentos coletivos complexos, possibilitando a formação de diferentes estruturas supramoleculares, estáveis ou metaestáveis, no interior do meio aquaso ou em sua superfície. A Figura 1.2 mostra algumas possíveis estruturas formadas, que dependem das propriedades das moléculas, como o tamanho das partes hidrofílicas e hidrofóbicas, interação destas moléculas com o solvente ou outras substâncias presentes. Além disso, temos a influência do pH (acidez), da concentração de moléculas do soluto e também da possibilidade de dissociação iônica das cabeças polares, implicando em dependência da força iônica [2–6].



Figura 1.2: Representação esquemática de algumas estruturas supramoleculares formadas por moléculas anfifílicas em solução aquosa.

Entre todas as estruturas supramoleculares, as membranas celulares são, com certeza, as mais importantes para todos os organismos vivos. Estas são formadas, em uma primeira aproximação, por uma estrutura auto-organizada de bicamadas semifluidas compostas essencialmente por moléculas anfifílicas imersas num meio aquoso. O "modelo do mosaico fluido" [7], apesar da visão simplificada, ainda é uma representação genérica de uma membrana celular (Figura 1.3) muito utilizada na literatura. Nas membranas celulares animais encontramos, em maior abundância, moléculas anfifílicas do tipo FLs<sup>\*</sup>, mas também encontramos glicolipídios e colesterol fazendo parte da sua composição. Os FLs (Figura 1.4) são moléculas compostas por uma cabeça polar e uma cauda apolar formada por duas cadeias hidrocarbônicas com comprimento geralmente entre 14 e 24

<sup>\*</sup>Em membranas celulares vegetais a composição é de galactolipídios, que se comportam de maneira análoga aos FLs. Neste trabalho o foco serão os FLs.

carbonos.



Figura 1.3: Representação da secção transversal esquemática de uma membrana celular biológica segundo o modelo de mosaico fluido com os seus componentes.



Figura 1.4: Representação esquemática de um FL com a identificação de suas duas partes principais, a cabeça polar (hidrofílica) e as caudas hidrocarbônicas apolares (hidrofóbicas).

Devido à baixa polaridade da cauda, temos uma interação fraca com as moléculas de água comparada com a interação entre elas mesmas, através das forças de van der Waals e exclusão volumétrica. Isso faz com que as caudas fiquem voltadas para o interior da bicamada evitando a interação água-caudas. Por outro lado, a interação água e cabeças é atrativa, fazendo com que fiquem voltadas para os meios intra e extracelulares. A região estreita formada pelas caudas hidrofóbicas, da ordem de dezenas de nanômetros, é capaz de impedir a difusão de diversas substâncias entre os dois meios. A função biológica de realização do transporte ativo seletivo de substâncias entre os meios externo e interno da célula fica sob a responsabilidade das proteínas, que podem ser encontradas totalmente ou parcialmente inseridas na membrana. Para sistemas de bicamadas em solução aquosa, a existência de diferentes fases estáveis e metaestáveis, assim como as transições entre elas, são características intrínsicas a cada substância. Ocorrendo em intervalos de temperaturas fixas para cada tipo de FL, as possíveis fases e transições, partindo de baixas temperaturas e aquecendo o sistema, são: estado análogo ao sólido denominado sub-gel ( $L_c$ ); transição de fase (sub-transição) para um estado gel ( $L'_{\beta}$ ); para um estado *ripple* ( $P'_{\beta}$ ) em uma "pré-transição"; para um estado fluido bidimensional ( $L_{\alpha}$ ) em uma transição principal [8–10]. Uma das formas de estudar qualitativamente as transições de fases em bicamadas é por meio de analogias feitas com os sistemas de monocamadas. Em 1925, os primeiros indícios de que as membranas celulares eram delimitadas por uma estrutura de bicamada fosfolipídica começaram a aparecer na literatura [11]. Os resultados deste trabalho mostram que, com a extração das frações de glóbulos vermelhos, tanto de sangue humano quanto de diferentes animais, quando espalhados na forma de monocamada, a área total estimada para células é metade da área ocupada pelo sistema em monocamada.

Diferente das bicamadas, que se formam no interior do meio aquoso, as monocamadas se formam na superfície, mais comumente por moléculas anfifilicas na interface água-ar, que se organizam com as cabeças polares direcionadas para o meio aquoso, enquanto as caudas hidrofóbicas apontam para a interface com o ar [1]. Devido à formação das monocamadas na interface, além da temperatura, é possível controlar a área de espalhamento das moléculas através de uma pressão lateral externa aplicada ao sistema (Figura 1.5).



Figura 1.5: Representação esquemática do corte lateral de uma cuba de Langmuir com uma monocamada fosfolipídica limitada por uma barreira sobre um meio aquoso. A pressão lateral formada por  $\pi_{int} + \pi_{hyd}$ , respectivamente, pressão oriunda da interação entre as cadeias hidrocarbônicas e hidratação das cabeças polares, é compensada por uma pressão externa  $\Pi_{ext}$  exercida pela barreira móvel, mantendo a área constante. Esta pressão é compreendida como consequência da diferença entre as tensões superficiais reduzida ( $\sigma$ ) e da subfase aquosa pura sem a monocamada ( $\sigma_0$ ). Figura extraída da Ref. [12].

Dos mais clássicos exemplos de monocamadas, temos as películas finas de óleo em água parada, cujos primeiros relatos sobre sua formação remontam aos tempos da antiga Babilônia [13–15]. Ao final do século XIX, a cientista ítalo-germânica autodidata Agnes Pockels fez as primeiras observações sobre o controle de uma mancha de óleo, formada em uma pia cheia de água, com um bastão de madeira, precursor das balanças de tensão superficial. Catalogou durante anos a resposta de diferentes óleos, notando uma variação abrupta de compressibilidade, indicando a ocorrência de transições internas de estado no filme de óleo. Apesar de todas as implicações sociais da época, Pockels teve os seus resultados publicados na prestigiada Nature, em formato de carta que escreveu a Lord Rayleigh [16], que a ajudou com a publicação e repetiu os experimentos constatando que a razão para tal comportamento descrito era devido à organização do filme de óleo em uma camada compacta monomolecular na superfície da água. Irvin Langmuir, com base nesses trabalhos anteriores, apresentou uma descrição avançada sobre os fenômenos de absorção e sua relação com a tensão superficial dos líquidos [17], ficando estes filmes superficiais conhecidos como monocamadas de Langmuir. Katharine Blodgett deu continuidade aos estudos de monocamadas, melhorando equipamentos e realizando as primeiras decomposições sucessivas de monocamadas sobre vidro, técnica que permitiu a fabricação dos primeiros vidros antirreflexo [18].

As transições de fase em monocamadas de Langmuir mais frequentemente observadas experimentalmente e propostas teoricamente são esquematizadas na Figura 1.6 através de uma curva isoterma típica (abaixo da temperatura crítica). Ao comprimir o filme isotermicamente são observadas, em geral, duas transições comumente chamadas de gás-líquido expandido (G-LE) e líquido expandido-líquido condensado (LE-LC), em analogia com as transições gás-líquido em fluidos simples tridimensionais [1, 19]. Uma maior compressão leva o sistema a sofrer uma transição de fase de segunda ordem entre as fases líquido condensado-sólido (LC-S), que não faz parte deste trabalho. É evidente que, para pressões superficiais muito elevadas, o filme de monocamadas sofre uma expansão para a terceira dimensão e se rompe (representação não inclusa na Figura 1.6). Com o aumento da temperatura, as transições G-LE e LE-LC terminam em um ponto crítico caracterizado por uma temperatura crítica  $T_c$ , uma pressão crítica  $\Pi_c$  e uma área crítica por molécula  $a_c$ , como representado no esboço das isotermas na Figura 1.7.



Figura 1.6: Na parte superior, temos uma representação esquemática de uma monocamada de Langmuir na interface ar-água sendo comprimida por uma barreira móvel. Na parte inferior, temos propostas qualitativas de uma isoterma típica de pressão superficial  $\Pi \times a$  (área por molécula) para uma monocamada anfifilica abaixo de sua temperatura crítica. Para áreas por molécula menores, observam-se as fases *tilted condensed* e *untilted condensed*, também denominadas, respectivamente, de fase líquida condensada (LC) e sólida (S). Para áreas por molécula maiores, observamos as fases líquida expandida (LE) e gasosa (G) na ampliação. Imagem extraída da Ref. [1].



Figura 1.7: Representação esquemática de isotermas típicas de pressão lateral × área por lipídio. Indicações de áreas correspondentes à área mínima por FL  $(a_0)$ , área da fase ordenada  $(a_{ord})$  e da fase desordenada  $(a_d)$  à temperatura T, e à variação de pressão  $\Delta \Pi$ associada a uma variação de temperatura  $\Delta T$  em torno de uma transição. Além dessas, temos a isoterma crítica com indicações de temperatura  $(T_c)$ , pressão  $(\Pi_c)$  e área  $(a_c)$ críticas. A região abaixo à linha tracejada indica a região de coexistência entre as duas fases. Imagem adaptada da Ref. [20].

Devido a um comportamento não-ergódico das monocamadas, uma série de dificuldades experimentais referentes à reprodutibilidade dos experimentos levantaram durante anos discussões acerca da natureza das transições de fase G-LE e LE-LC, que atualmente são reconhecidas como sendo transições descontínuas [1, 19, 21–24]. Os problemas com os experimentos é que eles apresentavam propriedades diferentes de uma transição de primeira ordem, mas alguns resultados sugeriam que isso acontecesse em decorrência de fatores como impurezas e fenômenos dinâmicos, relacionados à taxa de compressão da monocamada [25–28]. Em experimentos dinâmicos com medidas estáticas [23] e em compressões extremamente lentas [22] fica evidente que as isotermas são verdadeiramente horizontais, indicando transições descontínuas (Figura 1.8).

Acompanhando as discussões experimentais sobre a natureza das transições de fase, na tentativa de explicar as isotermas experimentais que não possuíam características de primeira ordem, algumas propostas teóricas envolvendo modelos de spin-1 apareceram na literatura [20, 29–33]. Nesses modelos as transições de fases são previstas como de segunda ordem (Figura 1.9) e não relacionam as transições como consequência da mudança de configuração das caudas hidrocarbônicas. À medida que experimentos mais cautelosos e detalhados foram apontando que as transições de fases seriam de fato de primeira ordem, essas propostas de modelamento foram abandonadas.

Em membranas lipídicas, a transição principal ocorre por efeitos estéricos, consequência da desorganização cooperativa das caudas hidrocarbônicas, de maneira que a variação da temperatura da transição principal é indiferente à estrutura da cabeça polar dos FLs (Figura 1.10), e está intrinsecamente relacionada com a variação do tamanho das caudas hidrocarbônicas [34]. Para realizar a analogia de estudo entre bicamadas e monocamadas, é possível associar uma pressão lateral equivalente entre os dois sistemas, onde a bicamada é tratada como um estado de pressão lateral específico da monocamada de uma mesma substância [12]. Dessa forma, podemos relacionar a transição de fase LE-LC em monocamadas de Langmuir com a transição principal (gel-fluido) em bicamadas, onde em ambas as transições as cadeias hidrocarbônicas passam de uma configuração compacta ordenada (*all-trans*) a uma configuração desordenada, altamente degenerada, com maior entropia e maior área de ocupação dos FLs. A Figura 1.11 apresenta os estados abaixo e acima da temperatura da transição principal gel e fluido em bicamadas, respectivamente associados aos estados LC e LE em monocamadas.



Figura 1.8: A Figura (a), extraída da Ref. [22], mostra as isotermas de pressão superficial por área por molécula de FLs da família DPPC em diferentes temperaturas. Os dados foram obtidos utilizando o método de compressão lenta e contínua. A Figura (b), adaptada da Ref. [23], mostra a isoterma de pressão superficial por área por molécula da monocamada de DPPC em  $T = 25^{\circ}$ C. A curva contínua foi obtida pela compressão constante da barreira com uma velocidade de 10 cm<sup>2</sup>/min. As diferentes fases são denotadas por LE (líquido-expandida), LC (líquido-condensada), e a região de coexistência das duas fases por LE/LC. Os círculos ( $\circ$ ) correspondem a um único dado isolado obtido em condições estáticas de equilíbrio, isto é, cada ponto representa uma medida independente. Ampliação: Imagens de texturas na região de coexistência da monocamada em 25°C.



Figura 1.9: A Figura à esquerda, extraída da Ref. [29], mostra isotermas  $\Pi \times a$ , sendo  $\Pi$ a pressão superficial e *a* a área por molécula, obtidos utilizando a aproximação de Bragg-Williams, sendo a temperatura das curvas T = 280K (a), 300K (b), 320K (c), 340K (d). A Figura à direita, extraída da Ref. [32], mostra isotermas de  $\Pi \times \sigma$ , sendo  $\Pi$  a pressão superficial e  $\sigma$  a área por molécula. Nela temos a comparação do resultado teórico obtido pelo método variacional de *cluster* (linha tracejada) com três resultados experimentais medidos para T = 293,15K: triângulos [35], símbolo de adição [36], linha contínua [37].



Figura 1.10: Gráfico da temperatura da transição principal em bicamadas formadas por FLs com cinco tipos diferentes de cabeça polar em função do número de carbonos presentes nas duas caudas hidrocarbônicas saturadas idênticas. Os tipos de cabeça polar são: fosfatidilcolina (PC:  $\blacksquare$ ); fosfatidilglicerol (PG:  $\triangle$ ); fosfatidiletanolamina (PE:  $\bullet$ ); ácido fosfatídico (PA:  $\nabla$ ); fosfatidilserina (PS:  $\blacktriangle$ ). As linhas contínuas de transição são obtidas através de um modelo fenomenológico descrito na Ref. [34], da qual a imagem foi extraída.



Figura 1.11: Resultados de simulação de dinâmica molecular de uma bicamada formada por 1-palmitoil-2-oleoil-sn-glicero-3-fosfatidilcolina (POPC), composto por uma cabeça do tipo PC e duas caudas distintas, sendo uma palmítica, saturada, composta por 16 carbonos e outra oléica, com 18 carbonos e uma insaturação (ligação dupla) entre o nono e o décimo carbonos. À esquerda temos a bicamada no estado gel (baixas temperaturas) e à direita no estado fluido (altas temperaturas). Note que a espessura da bicamada é maior no estado gel. Imagem extraída da Ref. [38].

#### 1.2 Modelos teóricos

O avanço dos resultados experimentais em monocamadas e bicamadas fosfolipídicas foi acompanhado por diferentes propostas teóricas a fim de modelar os sistemas, na tentativa de melhor esclarecer a conexão entre a física e a bioquímica dos organismos vivos e acrescentar novas ideias à visão geral, mesmo que simplificada, do funcionamento das estruturas biológicas. O marco inicial em modelagem teórica das transições de fase em sistemas fosfolipídicos é o trabalho de John Nagle [39], publicado em 1973. Motivado por sistemas simples de bicamadas fosfolipídicas, onde somente interações entre as cadeias hidrocarbônicas foram consideradas, Nagle apresentou uma descrição detalhada sobre a entropia destas, atribuindo a transição principal em bicamadas ao aumento de entropia das caudas hidrocarbônicas, além do custo energético de reacomodação da própria cauda, gerando uma transição cooperativa na qual todas as caudas se reorganizam simultaneamente. A proposta do seu trabalho reduziu o problema estatístico a dois modelos de dímeros exatamente solúveis, um mais simplificado e outro mais realista, que previa uma transição do tipo ordem-desordem para uma temperatura da mesma ordem de grandeza da temperatura de transição observada experimentalmente.

O trabalho de Nagle serviu de base para diversos outros modelos na rede (*lattice models*) na tentativa de descrever transições em monocamadas anfifilicas [40–44]. Podemos destacar o trabalho de Doniach [40], proposto como um modelo de ligas binárias, onde a entropia das caudas do estado desordenado é tratada através de um parâmetro de degenerescência  $\omega$  fixo. O modelo em si consiste em uma rede bidimensional com dois estados e interação entre primeiros vizinhos (Figura 1.12), onde os estados considerados são: o estado ordenado com configuração estendida (all-trans) e lateralmente compacta e o estado desordenado, onde as ligações de carbono nas caudas podem apresentar diferentes formas, sendo essas possíveis diferentes rotações consideradas no modelo através do fator de degenerescência  $\omega \gg 1$ , que representa, assim, uma média sobre toda a densidade de estados excitados.

Baseado em um modelo de gás de rede de dois estados, o hamiltoniano que descreve o sistema pode ser mapeado no modelo de Ising de spin-1/2,

$$-\mathscr{H} = J \sum_{(i,j)} s_i s_j + H' \sum_i s_i, \qquad s_i = \pm 1,$$
(1.1)



Figura 1.12: Representação esquemática dos estados considerados no modelo de Doniach: (a) FL no estado ordenado; (b) conjunto de estados desordenados com degenerescência  $\omega$ . Energias de interação possíveis: (c) energia de interação  $\epsilon_{oo}$  entre dois vizinhos em estados ordenados; (d) energia de interação  $\epsilon_{od}$  entre dois vizinhos, um em estado ordenado e outro em estado desordenado; (e) energia de interação  $\epsilon_{dd}$  entre dois vizinhos em estados desordenados. Figura extraída da Ref. [45].

com os parâmetros

$$J = \frac{1}{4}(\epsilon_{\rm dd} - 2\epsilon_{\rm od} + \epsilon_{\rm oo}), \qquad H' = \frac{1}{4}(2\epsilon_{\rm o} - 2\epsilon_{\rm d} + \epsilon_{\rm dd} - \epsilon_{\rm oo}). \tag{1.2}$$

A área total do sistema é dada por  $A_t = a_{ord}N_{ord} + a_dN_d$ , onde é associado de forma arbitrária uma área mínima  $a_{ord}$  ocupada por cada lipídio no estado ordenado e uma área fixa  $a_d$  para o estado desordenado. O cálculo é realizado no *ensemble* das pressões, para contornar o problema do vínculo de área constante do *ensemble* canônico. Dessa forma, o sistema é descrito por um hamiltoniano efetivo do tipo Ising com um campo efetivo  $\tilde{H}(\Pi, T)$  dependente da pressão lateral e da temperatura,

$$-\mathscr{H}_{ef} = J \sum_{(i,j)} s_i s_j + \tilde{H}(\Pi, T) \sum_i s_i = J \sum_{(i,j)} s_i s_j + \left[ H' - \frac{1}{2} k_B T \ln \omega + \frac{\Pi}{2} (a_{ord} - a_d) \right] \sum_i s_i.$$
(1.3)

O diagrama de fases para este modelo (Figura 1.13) no plano  $\tilde{H} \times T$  é idêntico ao do modelo de Ising ferromagnético bidimensional de spin-1/2, exibindo uma transição de primeira ordem entre as fases de lipídios ordenados e desordenados ao cruzar a linha de campo nulo  $\tilde{H} = 0$ . Para uma dada pressão  $\Pi_1$ , temos uma temperatura  $T_1 = T_{f1}$  associada a campo efetivo nulo  $\tilde{H}(\Pi_1, T_1 = T_{f1}) = 0$ , que pode ser obtida a partir da solução



Figura 1.13: Diagrama de fases de campo efetivo  $\tilde{H}$  por temperatura T do modelo de Doniach mapeado no modelo de Ising ferromagnético bidimensional de spin-1/2. As quantidades  $\Pi_1 \in \Pi_2$  estão associadas às linhas isobáricas, que cruzam a linha de transição de primeira ordem nas temperaturas  $T_{f1} \in T_{f2}$ , respectivamente. A temperatura crítica  $T^*$ indica o final da linha de transição de fase de primeira ordem e está associada a uma pressão crítica  $\Pi^*$  (não indicada). LE corresponde à fase  $\beta$  ( $\tilde{H} > 0$ ), enquanto LC à fase  $\alpha$  ( $\tilde{H} < 0$ ). Figura extraída da Ref. [40].

exata de Onsager do modelo de Ising bidimensional [46–50]. Apesar do modelo de Doniach apresentar um resultado semelhante ao do sistema de monocamadas, ele ainda possui algumas limitações importantes. O modelo não descreve as flutuações nos parâmetros de ordem de maneira independente, uma vez que estes estão diretamente relacionados com a variação da área total e, consequentemente, das áreas  $a_{ord}$  e  $a_d$  atribuídas arbitrariamente para cada configuração lipídica. Ainda que experimentalmente a área por lipídio no estado ordenado seja praticamente constante, a área média de ocupação do lipídio desordenado varia bastante com a temperatura. Além disso, o modelo é limitado a descrever somente a transição LE-LC, não permitindo a descrição da transição G-LE. A fim de suprir estas limitações foi introduzido na literatura a sua expansão natural, o modelo de gás de rede de Doniach (DLG) [45].

O modelo de gás de rede de Doniach [45] (*Doniach Lattice Gas*: DLG) é uma generalização do modelo de Doniach [40], que além dos dois estados lipídicos  $s_i = \pm 1$ , sendo o estado +1 a representação do estado ordenado (com as caudas hidrocarbônicas dos lipídios estendidas), e o estado -1, a representação do estado desordenado (com as caudas hidrocarbônicas dos lipídios apresentando torções), temos um estado de spin adicional 0 que representa a introdução de sítios vacantes/vazios ao modelo<sup>‡</sup>. Assim como no modelo de Doniach, o estado desordenado é descrito por um multipleto de degenerescência  $\omega \gg 1$ , que representa uma média sobre toda a densidade de estados excitados, ou seja, sobre todas as possíveis configurações (torções) que as cadeias hidrocarbônicas podem assumir, enquanto o estado ordenado é descrito por um singleto que representa a configuração única estendida (*all-trans*) das caudas hidrocarbônicas.

A principal vantagem do modelo DLG em relação ao modelo de Doniach está em como a área total da rede é tratada. No modelo DLG a área total da rede é fixa, de forma que a área de ocupação dos sítios é igualmente fixada em termos de um parâmetro de rede  $\sim \sqrt{a_0}$ . Isto permite a introdução de flutuações de densidade no sistema, que não estão presentes no modelo de Doniach original, uma vez que a área total da rede no modelo de Doniach era atribuída de maneira arbitrária conforme as áreas de ocupação distintas e independentes para os dois estados lipídicos. Na rede do modelo DLG, a adição do terceiro estado (vacante) permite que a densidade da rede seja controlada pela quantidade de sítios vacantes presentes, ou de outra forma, pela quantidade de sítios ocupados por lipídios. A comparação entre os dois modelos é apresentada na Figura 1.14.



Figura 1.14: Para a coordenação da rede z = 4 (rede quadrada), comparação entre: (a) rede do modelo de Doniach; (b) rede do modelo DLG. Círculos brancos representam sítios com lipídios no estado ordenado, círculos hachurados representam sítios com lipídios no estado desordenado e sítios vazios, na Figura (b), representam sítios ocupados por moléculas de água. Figura extraída da Ref. [45].

 $<sup>^{\</sup>bigstar}$  De acordo com a nossa motivação, consideramos os sítios vacantes/vazios ocupados por uma molécula de água, ao invés de uma molécula lipídica.

O modelo DLG é mapeado numa versão estendida do modelo de Blume-Emery-Griffiths [51] (BEG) com interações dipolo-quadrupolo [52–56] e campos dependentes da temperatura, sem simetria por permutação de estados. O hamiltoniano de spin-1  $(s_i = 0, \pm 1)$  que descreve o modelo é

$$-\mathscr{H} = E_0 + J \sum_{(i,j)} s_i s_j + K \sum_{(i,j)} s_i^2 s_j^2 + \frac{L}{2} \sum_{(i,j)} s_i s_j (s_i + s_j) - D \sum_i s_i^2 + H \sum_i s_i, \quad (1.4)$$

onde os parâmetros numa rede de coordenação z são dados por

$$E_0 = N\left(\frac{z}{2}\epsilon_{\rm ww} + \epsilon_{\rm w}\right),\tag{1.5}$$

$$J = \frac{1}{4} (\epsilon_{\rm dd} + \epsilon_{\rm oo} - 2\epsilon_{\rm od}), \tag{1.6}$$

$$K = \frac{1}{4} [\epsilon_{\rm dd} + \epsilon_{\rm oo} + 2\epsilon_{\rm od} - 4(\epsilon_{\rm wd} + \epsilon_{\rm wo} - \epsilon_{\rm ww})], \qquad (1.7)$$

$$L = \frac{1}{2}(\epsilon_{\rm oo} - \epsilon_{\rm dd} + 2\epsilon_{\rm wd} - 2\epsilon_{\rm wo}), \qquad (1.8)$$

$$D = \frac{1}{2} [2\epsilon_{\rm w} - \epsilon_{\rm d} - \epsilon_{\rm o} + z(2\epsilon_{\rm ww} - \epsilon_{\rm wd} - \epsilon_{\rm wo})], \qquad (1.9)$$

$$H = \frac{1}{2} [\epsilon_{\rm o} - \epsilon_{\rm d} + z(\epsilon_{\rm wo} - \epsilon_{\rm wd})], \qquad (1.10)$$

onde N é o número total de sítios da rede,  $N = N_{\rm lip} + N_{\rm w}$ , sendo  $N_{\rm lip}$  o número de sítios ocupados por lipídios e  $N_{\rm w}$  o número de sítios vacantes (ocupados por água). Os estados  $s_i$ podem ser +1 (lipídio no estado ordenado), 0 (sítio vazio: água) ou -1 (lipídio no estado desordenado). Os somatórios associados aos termos  $J, K \in L$  contém termos de interação dos z primeiros vizinhos, enquanto os somatórios simples os termos de interação de sítio único com campos. O efeito dos parâmetros do hamiltoniano pode ser compreendido individualmente como: o termo de acoplamento bilinear J > 0 favorece a presença dos dois estados ocupados, desde que os pares de spins vizinhos sejam alinhados na mesma configuração, ou seja, todos  $s_i = +1$  ou  $s_i = -1$ ; o termo biquadrático K favorece que os sítios estejam ocupados por spins não-nulos, independendo das suas configurações  $s_i = +1$  ou  $s_i = -1$ ; o termo cúbico L favorece o estado de spin  $s_i = +1$  (estado ordenado) a baixas temperaturas. O parâmetro D é um campo cristalino e H o campo externo conjugado (efeito Zeeman). Consideraremos que a energia de sítio único dos diferentes estados lipídicos é a mesma, assim como a energia de interação água-lipídios é a mesma, independente do estado das caudas, sendo a diferença entre os estados puramente entrópica.

Como agora a área total do modelo é fixa e dada por  $A_t = a_0 N$ , mas o número de lipídios  $N_{\text{lip}} = N_{\text{ord}} + N_{\text{d}}$  varia dentro da rede, — sendo  $N_{\text{ord}}$  o número de lipídios com caudas ordenadas e  $N_{\text{d}}$  com caudas desordenadas — é interessante utilizar o formalismo do *ensemble* grande-canônico, onde a função de partição grande-canônica é dada por:

$$\Xi(T, A_{\rm t}, H, \mu_{\rm lip}, \mu_{\rm w}) = \operatorname{Tr} \omega^{N_{\rm d}} \exp\left[-\beta \left(\mathscr{H} - \mu_{\rm lip} N_{\rm lip} - \mu_{\rm w} N_{\rm w}\right)\right] = \operatorname{Tr} \omega^{N_{\rm d}} \exp\left(-\beta \tilde{\mathscr{H}}\right),$$
(1.11)

onde  $\omega \gg 1$  é a degenerescência do estado desordenado,  $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$ , e

$$\tilde{\mathscr{H}} = \mathscr{H} - \mu_{\rm lip} N_{\rm lip} - \mu_{\rm w} N_{\rm w}.$$
(1.12)

Expressando as quantidades  $N_{\rm d}$ ,  $N_{\rm lip} \in N_{\rm w}$  na forma:

$$N_{\rm d} = \frac{1}{2} \sum_{i} s_i(s_i - 1), \qquad N_{\rm lip} = \sum_{i} s_i^2, \qquad N_{\rm w} = \sum_{i} (1 - s_i^2), \qquad (1.13)$$

o hamiltoniano efetivo no formalismo grande-canônico pode ser escrito como:

$$-\tilde{\mathscr{H}} = E'_0 + J \sum_{(i,j)} s_i s_j + K \sum_{(i,j)} s_i^2 s_j^2 + \frac{L}{2} \sum_{(i,j)} s_i s_j (s_i + s_j) + \mu_{\text{eff}} \sum_i s_i^2 + H \sum_i s_i, \quad (1.14)$$

onde

$$E'_{0} = N\left(\frac{z\epsilon_{\rm ww}}{2} + \epsilon_{\rm w} + \mu_{\rm w}\right), \qquad \mu_{\rm eff} = \mu_{\rm lip} - \mu_{\rm w} - D. \tag{1.15}$$

Os parâmetros de ordem do sistema são expressos em termos dos momentos de dipolo e quadrupolo das variáveis de spin do sistema magnético associado,

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i} \langle s_i \rangle = \frac{\langle M \rangle}{N}, \qquad q = \frac{1}{N} \sum_{i} \langle s_i^2 \rangle = \frac{\langle N_{\rm lip} \rangle}{N} = \frac{a_0}{a}, \qquad a \equiv \frac{A_t}{\langle N_{\rm lip} \rangle}, \tag{1.16}$$

onde  $\langle \cdots \rangle$  representa a média no *ensemble* grande-canônico e  $a_0$  a área associada ao parâmetro de rede. O parâmetro de ordem m representa a magnetização por sítio, onde (m > 0) está associado à ordem e (m < 0) à desordem das caudas hidrocarbônicas dos lipídios. O parâmetro q representa a densidade superficial adimensional, relacionada com a área média de ocupação a por lipídio. Os pares (m, q) que representam as configurações saturadas típicas das fases líquido condensada (LC), líquido expandida (LE) e gás (G) são, respectivamente, (+1,1), (-1,1) e (0,0). Evidentemente que os valores saturados dos parâmetros de ordem podem ser alterados por efeitos do potencial químico ou da agitação térmica. Um exemplo, a fase LE saturada (-1,1) descrita acima deve ocorrer somente no limite assintótico  $\mu \to \infty$ , pois tipicamente a fase LE é menos densa do que a fase LC,  $q_{\rm LE} < q_{\rm LC}$ , podendo estar associada a densidades substancialmente menores do que o valor saturado q = 1 — verificar, por exemplo, os perfis da fase LE ao longo da linha de coexistência (transição de primeira ordem) LE-LC nas Figuras 3.12 e 3.15 nesta tese. Vale ressaltar que as propostas teóricas apresentadas não consideram a existência de interações eletrostáticas, e dessa forma, se aplicam apenas aos FLs zwitteriônicos, que possuem cabeças polares que não se ionizam em solução aquosa. Há um modelo semelhante aos apresentados, que trata a possibilidade de dissociação iônica das cabeças dos FLs [57, 58], apesar de não incluir sítios vazios no tratamento estatístico, ou seja, trata-se de uma extensão do modelo de Doniach para lipídios iônicos.

O primeiro trabalho do modelo DLG aborda sua solução no contexto de campo médio [45]. A aproximação de campo médio (mean-field approximation: MFA) considera um sistema em que todos os spins do sistema interagem entre si através de acoplamentos renormalizados, de forma a desprezar as flutuações das funções de correlação (aproximação de Bragg-Williams [59]), o que representa um problema nas proximidades de pontos críticos, devido à divergência do comprimento de correlação e comportamento pronunciadamente coletivo dos sistemas. Nesse primeiro momento, MFA foi analisada numa rede uniforme e num intervalo de parâmetros do hamiltoniano onde o sistema apresenta somente fases uniformes. Ainda, foi realizada uma análise assintótica do modelo DLG baseada no modelo de Ising ferromagnético de spin-1/2, relacionando os parâmetros do hamiltoniano a condições de presença das fases e suas transições. Em uma segunda proposta, o modelo DLG foi analisado na aproximação de pares em redes bipartidas, onde as equações foram obtidas através das relações de recorrência na árvore de Cayley [2, 60, 61]. Neste trabalho, foi constatada a existência de uma fase alternada (*staggered*: Stg) para uma determinada combinação de parâmetros e também foram realizados ajustes entre isotermas experimentais dos FLs dimiristoilfosfatidilcolina (DMPC) e dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) com os resultados do modelo em aproximação de pares.

Recentemente, o modelo DLG foi reavaliado em MFA [62], considerando a rede subdividida em duas. Nesse novo tratamento, foi possível confirmar a presença da fase alternada (Stg), que havia passada despercebida na primeira análise [45], uma vez que a investigação foi realizada somente em redes uniformes com análises assintóticas baseadas no modelo de Ising ferromagnético de spin-1/2. Para observar diagramas de fase com fases alternadas em MFA é necessário a divisão do sistema em duas sub-redes, já que, no limite em que esses casos ocorrem, a análise assintótica deveria ser realizada através do modelo de Ising *antiferromagnético* de spin-1/2. Além disso, foi possível complementar o ajuste experimental do lipídio DMPC com os resultados do modelo DLG em MFA, mostrando que a aproximação de pares, como já é esperado, é mais refinada e fornece resultados melhores. Por fim, este trabalho mostrou algumas peculiaridades ao se trabalhar em MFA. Uma série de resultados espúrios intrínsecos à MFA foram observados ao construir o diagrama  $\bar{k} \times \bar{\ell}$ , que sumariza os possíveis tipos de diagramas de fases  $\bar{\mu}/z \times t/z$ , como mostra a Figura 1 da Ref. [63]. Estes resultados correspondem a estudos posteriores aos realizados durante o mestrado [62] e resultaram no artigo incluído como anexo [63].

Para investigar em maior detalhe a fase Stg que surge nos cálculos teóricos, iremos na sequência desse trabalho realizar uma análise do modelo DLG em uma rede triangular tripartida, como no grafo hierárquico conhecido como cacto de Husimi. Esta nova proposta é motivada pelo empacotamento hexagonal (z = 6) dos lipídios na fase LC em monocamadas reais [1]. Assim, pelo fato da fase Stg ocorrer no limite assintótico do modelo de Ising *antiferromagnético* de spin-1/2, que possui um estado ordenado não trivial na presença de um campo magnético em uma rede triangular (z = 6), devido à frustração geométrica da rede, não podemos descrevê-la em uma rede bipartida como nos trabalhos anteriores.

# 2

# Modelo DLG na aproximação de pares: cacto de Husimi tripartido

O estudo de modelos estatísticos em árvores hierárquicas (Figura 2.1) nos permite um tratamento que leve em conta algumas correlações de curto alcance, sendo uma alternativa para ir além dos resultados de campo médio tradicionais. Na abordagem recursiva em uma árvore hierárquica infinita as propriedades termodinâmicas são calculadas no interior desta<sup> $\diamond$ </sup>, que pela construção auto-similar, são descritas por relações de recorrência envolvendo as quantidades como densidade, magnetização ou função de partição parcial normalizada em gerações sucessivas. Dessa forma, no limite termodinâmico, esperamos obter os atratores (pontos fixos ou ciclos-2, ou seja, soluções numericamente estáveis) de um mapeamento dinâmico escrito em termos de quantidades apropriadas. O trabalho do modelo DLG na aproximação de pares [2, 60, 61] foi realizado em uma árvore de Cayley (Figura 2.1.(a)) de forma recursiva, onde os resultados obtidos são *exatos* para a rede de Bethe (região central de uma árvore de Cayley infinita) e equivalentes à aproximação de pares de Bethe-Peierls (*Bethe-Peierls approximation*: BPA) na rede de *Bravais* [64, 66–70].

Como mencionamos anteriormente, o estado ordenado do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 em uma rede triangular (z = 6), na presença de um campo magnético, é não trivial devido à frustração geométrica da rede, e não pode ser descrito simplesmente por uma fase Stg numa rede bipartida [72–85]. Nesse modelo a frustração geométrica está associada à acomodação dos spins na rede de forma a minimizar, em baixas temperaturas, a energia de interação antiferromagnética de primeiros vizinhos. Como ilustrado na Figura 2.2, dois dos spins vizinhos podem ser dispostos no triângulo na con-

<sup>&</sup>lt;sup> $\diamond$ </sup> Introduzida por Hans Bethe [64], de maneira simplificada, definimos por "rede de Bethe" o interior de uma árvore infinita que não possui superfície [65].



Figura 2.1: Exemplos de árvores hierárquicas: (a) árvore de Cayley de coordenação z = 3 e M = 5 gerações, sendo a geração do spin central denotada por n = 0 e a última geração, da superfície, por n = M = 5, adaptada da Ref. [60]; (b) Cacto de Husimi com a célula base quadrada e coordenação z = 4, extraída da Ref. [71] e (c) Cacto de Husimi com célula base triangular e coordenação z = 6, extraída da Ref. [65].



Figura 2.2: Estado fundamental do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 em uma rede triangular. Na Figura (a), temos a ilustração da frustração geométrica na rede triangular, onde os três spins vizinhos de uma célula triangular não podem satisfazer simultaneamente todas as interações antiferromagnéticas. Nas Figuras (b,c) temos as possíveis configurações de estado fundamental em que cada triângulo tem duas ligações satisfeitas e uma ligação frustrada. Na configuração (b) temos faixas em zigue-zague geradas pelo empilhamento de linhas de partículas alternadas de spin "up" e "down" com deslocamentos laterais aleatórios que, apesar de não serem regulares, apresentam uma ordem não periódica: as faixas permanecem sempre paralelas, com todas as partículas tendo exatamente 2 vizinhos frustrados. Na configuração (c) as partículas estão desordenadas, sendo possível 0, 1, 2 ou 3 vizinhos frustrados. Imagem extraída da Ref. [72].

figuração antiparalela para minimizar a energia de interação. Entretanto, o terceiro spin é frustrado, pois não pode ser antiparalelo aos dois vizinhos simultaneamente, levando a diversos estados frustrados degenerados, associados a uma grande entropia residual [72– 74, 79, 80, 84, 85]. Em 1950, Wannier [73] demonstrou a inexistência de transição de fase a campo nulo<sup>\*</sup>. No entanto, na presença de um campo magnético, há conjecturas teóricas para essa fase ordenada não trivial [75–78]. Em tais conjecturas, a linha crítica no plano (H, T), que no formalismo de redes bipartidas apresentava uma estrutura de lóbulo único no regime antiferromagnético [86] (Figura 2.3-(a)), é substituído agora por uma estrutura de lóbulo duplo de linhas *críticas* [75–78], espelhadas em relação ao eixo H = 0 (Figura 2.3-(b)).



Figura 2.3: Na Figura (a) temos o diagrama completo (H, T) para o modelo de Ising de spin-1/2 em MFA em redes bipartidas. A linha tracejada indica transição de primeira ordem, a linha contínua transição de segunda ordem, (•) ponto crítico e (O) ponto tricrítico. Em  $T^* > 0$  temos o caso ferromagnético e em  $T^* < 0$  antiferromagnético, com  $T^* = k_B T/Jz$  e  $H^* = H/Jz$ , onde z é a coordenação da rede. Em parênteses são indicadas as configurações típicas dos parâmetros de ordem  $(m, m_s)$ , onde  $m_s$  é a magnetização alternada (*staggered*). Imagem extraída da Ref. [86]. Na Figura (b) temos o diagrama esquemático (H, T) para o caso antiferromagnético do modelo de Ising de spin-1/2 em uma rede triangular. O sistema é termodinamicamente invariante pela troca  $H \to -H$ , sendo simétrico em H = 0. As setas representam a configuração do estado fundamental numa célula triangular. Imagem adaptada da Ref. [78].

Embora o procedimento para se obter as relações de recorrência em árvores hierárquicas seja bem estabelecido [65, 79], nem sempre conseguimos atingir os pontos fixos. Este problema ocorre quando o sistema apresenta algum tipo de frustração, fazendo

<sup>\*</sup>Após duas décadas, Wannier publicou uma errata [74] sobre seus resultados numéricos, entretanto tais correções não alteraram suas principais conclusões.

com que as interações favoráveis não possam se realizar, como no caso específico do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 na rede triangular [87–91]. Neste caso, podemos encontrar estados estacionários que representam ciclos periódicos, por exemplo, um ciclo-2, associado a pontos fixos das relações de recorrência iteradas duas vezes, ou seja, soluções que ficam oscilando entre dois valores distintos, não representando uma solução uniforme. Uma solução para o problema numérico de se alcançar os pontos fixos foi proposta por Monroe [90], que consiste em alterar como as árvores hierárquicas, por exemplo, o cacto de Husimi, são construídas.

## 2.1 Construções simétrica e sequencial do cacto de Husimi

Para uma árvore hierárquica simétrica com conectividade  $\gamma$ , os ramos são construídos a partir de uma célula base adicionando  $\gamma - 1$  novas células a cada sítio externo dessas células de maneira simultânea, com esse procedimento sendo repetido pelas M gerações presentes na árvore. A exemplo, temos o cacto de Husimi apresentado na Figura 2.4-(a), onde a célula base é triangular e a conectividade  $\gamma = 3$ , para que a coordenação da rede seja z = 6, igual da rede triangular. Já a construção sequencial do cacto, como a própria denominação expressa, consiste em crescer as gerações da árvore hierárquica em uma sequência específica das sub-redes. Na Figura 2.4-(b), a geração zero (triângulo central) cresce do sítio da sub-rede a. A primeira geração de triângulos cresce do sítio da sub-rede b, enquanto a segunda geração cresce dos sítios da sub-rede c. Por sua vez, a terceira geração cresce dos sítios da sub-rede a e, por último, a quarta geração cresce dos sítios da sub-rede b. Em nossa investigação pretendemos adotar a ordem sequencial  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$ .

A justificativa para usarmos a construção sequencial para implementar a aproximação de pares ao modelo DLG no cacto de Husimi (*Husimi cactus approximation*: HCA), passa pela discussão da inexistência de pontos fixos para as relações de recorrência que descrevem o modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 no cacto de Husimi simétrico, em baixas temperaturas e campos magnéticos. Em geral, o cenário observado para o modelo de Ising antiferromagnético não se altera com a adição do estado vacante (vazio) nos modelos de spin-1 do tipo BEG<sup>\*</sup> [51, 56, 92, 94]. A diferença entre as relações

<sup>&</sup>lt;sup>®</sup>Numa versão desses modelos aplicada a transições da água [92, 93], também não se observa, depen-



Figura 2.4: Cacto de Husimi com coordenação z = 6 e célula base triangular, com  $\gamma = 3$  (três) triângulos conectados a um mesmo sítio. Cada sítio de símbolo diferente está associado a uma distinta sub-rede do sistema, que serão denotadas por: (•) sub-rede a, (•) sub-rede b e (°) sub-rede c. Na Figura (a) temos a construção simétrica com M = 2 gerações, onde geração n = 0: triângulo central; geração n = 1: (seis) triângulos médios; geração n = 2: (vinte e quatro) triângulos menores. Na Figura (b) temos a construção sequencial com ordem de crescimento  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$ , cujos sítios geradores produzem, respectivamente, ramos de gerações  $0,1,2,3,4,\cdots$ , onde apresentamos apenas os triângulos até a quarta geração. A identificação de algumas sub-redes nos triângulos mais externos não foi apresentada devido a sua crescente complexidade.

de recorrência nos dois tipos de construção do cacto para o modelo de Ising antiferromagnético são apresentadas no apêndice A. No que tange à discussão, as soluções dos cactos simétrico e sequencial deveriam ser as mesmas no ponto fixo. Entretanto, quando iteramos as relações de recorrência do caso simétrico, estas não convergem para um ponto fixo, mas para um ciclo-2 no limite de baixas temperaturas e campo magnético pequeno. As soluções uniformes só são obtidas para valores altos de temperatura e campo magnético, o que não está de acordo com a solução exata do modelo de Ising antiferromagnético na rede triangular obtida por Wannier [73, 74]. A construção sequencial das relações de recorrência corrige este problema, e permite encontrar corretamente os pontos fixos compatíveis com o resultado exato.

A Figura 2.5-(a) apresenta o diagrama de fases obtido por diferentes métodos teóricos [91], que indicam a *coexistência* entre as fases paramagnética (desordenada) e antiferromagnética (ordenada) que ocorre a campos não nulos, implicando uma transição

dendo da construção do cacto, a ocorrência de pontos fixos para as relações de recorrência em baixas temperaturas e pressões.

*descontínua* entre estas fases. Entretanto, existem algumas controvérsias sobre o diagrama de fases deste modelo [79, 81–83, 90], e caberia uma investigação mais detalhada e cautelosa, já que as conjecturas teóricas iniciais [75–80] e outros métodos, como de matriz de transferência e simulações de Monte Carlo [81, 84, 85], apontam para a ocorrência de uma transição *contínua* (Figura 2.5-(b)). Tal estudo, no entanto, está além do escopo da presente investigação.



Figura 2.5: (a) Diagrama de fases do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 na rede triangular, indicando a transição entre as fases paramagnética e ordenada antiferromagnética (+ + -) prevista por várias aproximações. A linha sólida representa os resultados obtidos com o método variacional de cluster [80], enquanto a linha tracejada indica os resultados com o cálculo de Bethe no cacto de Husimi sequencial [91]. Para este último cálculo não está claro se a linha tracejada refere-se à linha espinodal, obtida pelo limite de estabilidade numérico da solução correspondente à fase ordenada — no apêndice B a etimologia desta nomenclatura é apresentada, bem como sua conexão tradicional com soluções metaestáveis aproximadas — ou à linha binodal, obtida comparando-se as energias livres das duas fases coexistentes. Os quadrados indicam a localização da transição de acordo com simulações de Monte Carlo [81] e as linhas ligando os quadrados foram incluídas apenas para facilitar a visualização. Figura extraída da Ref. [91]. (b) Diagrama de fases esquemático do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 na rede triangular com a linha crítica obtida por algoritmo Corner transfer matrix renormalization group (CTMRG) com simetria  $C_3$  [85]. A transição da fase ordenada ocorre através de uma transição de Potts de três estados. A inclinação da linha crítica perto da magnetização m = 1 é determinada por um mapeamento no modelo de hard hexagon e (V.S.) se refere ao ponto Villain-Stephenson [85]. Figura extraída da Ref. [85].

A Figura 2.6 mostra uma comparação entre os resultados obtidos em HCA das magnetizações para as construções simétrica e sequencial [93]. As Figuras 2.6-(a) e (c) são referentes ao caso simétrico, e mostram que, para baixas temperaturas, Figura 2.6-(a), e para valores baixos de campo magnético, Figura 2.6-(c), embora as soluções das subredes tenham os mesmos valores, a solução simétrica leva a um resultado incorreto, pois as relações de recorrência nesse caso forneceriam uma solução do tipo ciclo-2, enquanto que as magnetizações, utilizadas para a confecção dos gráficos, são calculadas no ponto fixo. Essa bifurcação nas relações de recorrência indicaria uma divisão do sistema em duas sub-redes, ao invés de três. No entanto, não é possível rearranjar o cacto com a divisão em apenas duas sub-redes, de forma que a solução ciclo-2 é inconsistente com a geometria do cacto. Entretanto, para valores de temperatura e campos mais altos, os resultados são consistentes (pontos fixos simples) e coincidem com o sequencial.



Figura 2.6: Perfil da magnetização do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 em cactos de Husimi tripartidos simétrico (esquerda) e sequencial (direita) em função da temperatura a campo nulo, (a) e (b), e pelo campo magnético com temperatura fixa em  $k_BT/|J| = 1,0$ , (c) e (d). As linhas tracejadas correspondem aos dois ramos da solução incorreta de ciclo-2, enquanto as linhas sólidas representam os valores das soluções corretas de ponto fixo, numericamente estáveis, que podem ser termodinamicamente estáveis (linhas espessas) ou metaestáveis (linhas delgadas). As linhas pontilhadas representam soluções instáveis, tanto numericamente, como termodinamicamente. Figura recalculada de acordo com Ref. [93].

Por outro lado, as Figuras 2.6-(b) e (d) são referentes ao caso sequencial. Na condição de campo nulo, Figura 2.6-(b), a magnetização é nula para qualquer valor de

temperatura nas três sub-redes, em concordância com o resultado exato obtido por Wannier a campo nulo [73, 74]. Para valores de campos magnéticos não nulos, Figura 2.6-(d), são obtidas diferentes soluções, entre elas uma paramagnética (estável numericamente), com mesmo valor da magnetização em todos os sítios, e duas soluções antiferromagnéticas distintas, sendo uma delas numericamente estável e outra instável. Estas duas soluções distintas caracterizam-se por possuírem, em geral, valores de m diferentes nas três subredes. Na verdade, os valores de m para cada solução são degenerados em duas sub-redes, sendo distinto do valor degenerado na terceira sub-rede (Figura 2.6-(d)). Os valores de m degenerados correspondem a estados com spins paralelos ao campo externo em duas sub-redes, enquanto o valor único não degenerado da terceira sub-rede representa um spin antiparalelo ao campo externo. A diferença entre estas duas soluções antiferromagnéticas reside em que, enquanto os valores de m correspondentes à solução numericamente estável podem ser obtidos a partir da iteração do mapa dinâmico, para a solução instável os valores de m só podem ser obtidos resolvendo-se numericamente as relações de recorrência, mas sem utilizar a iteração do mapa.



Figura 2.7: Perfil da energia livre de Gibbs g para  $k_{\rm B}T/|J| = 1,0$  em função do parâmetro de campo H/|J| para o modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2. A linha pontilhada representa o ramo instável, as linhas sólidas delgadas os ramos metaestáveis e as espessas os ramos termodinamicamente estáveis, que possuem sempre o menor valor de g. Em (b) é possível ver a ampliação dos intervalos  $1,7 \leq H/|J| \leq 2,35$  e  $3,75 \leq H/|J| \leq 4,6$ em que ocorrem as transições de fase descontínuas entre as fases paramagnética e antiferromagnética indicadas pela seta, e os pontos espinodais ( $\triangleleft e \triangleright$ ) – discussão apresentada no apêndice B.

No intervalo  $1.8 \lesssim H/|J| \lesssim 4.4$ , é possível notar a presença dos dois tipos de fase (numericamente estáveis), paramagnética e antiferromagnética, entretanto a fase

paramagnética passa a ser metaestável em relação à fase antiferromagnética, e para determinar a localização exata da transição entre as duas fases é necessário realizar a comparação entre as energias livres associadas a cada uma das fases (Figura 2.7). Desta forma, a construção sequencial fornece resultados mais coerentes e compatíveis com a solução exata de Wannier a campo nulo [73, 74].

## 2.2 Física estatística do modelo DLG no cacto de Husimi sequencial

As relações de recorrência, assim como a obtenção dos parâmetros de ordem em cada sub-rede e a densidade do potencial grande-canônico  $\psi$  do modelo DLG em HCA, serão apresentadas de forma ligeiramente diferente das equações análogas apresentadas no apêndice A, referentes ao modelo de Ising de spin-1/2 antiferromagnético. O formalismo adotado permitirá obter com mais facilidade as condições de criticalidade do sistema, que são apresentadas no apêndice C.

O modelo DLG utilizado para descrever transições de fases em sistemas como monocamadas de Langmuir [45, 60–62] é descrito pelo hamiltoniano efetivo de spin-1 em uma rede tripartida sob a forma

$$\mathscr{H}(s_{a}, s_{b}, s_{c}) = \mathscr{H}_{abc}(s_{a}, s_{b}, s_{c}) + \sum_{k=a,b,c} \mathscr{H}_{k}(s_{k}),$$
(2.1)  
$$\mathscr{H}_{abc}(s_{a}, s_{b}, s_{c}) = -J(s_{a}s_{b} + s_{b}s_{c} + s_{a}s_{c}) - K(s_{a}^{2}s_{b}^{2} + s_{b}^{2}s_{c}^{2} + s_{a}^{2}s_{c}^{2})$$

$$-\frac{L}{2}\left[s_a s_b(s_a+s_b)+s_b s_c(s_b+s_c)+s_a s_c(s_a+s_c)\right],\qquad(2.2)$$

$$\mathscr{H}_{k}(s_{k}) = -\mu_{\text{eff}}^{k} s_{k}^{2} - H_{k} s_{k} - \frac{1}{2\beta} s_{k}(s_{k} - 1) \ln \omega, \qquad (2.3)$$

onde separamos as contribuições de interações de primeiros vizinhos  $\mathscr{H}_{abc}$  e as contribuições de sítio único  $\mathscr{H}_k$  associados à sub-rede k. Apesar de definirmos  $\{\mu_{\text{eff}}^k\}$  e  $\{H_k\}$  distintos, ao final do cálculo tomamos  $\mu_{\text{eff}}^a = \mu_{\text{eff}}^b = \mu_{\text{eff}}^c$  e  $H_a = H_b = H_c$ . A função de partição do cacto, considerando o traço sobre o triângulo central, é dada por

$$\Xi_{0,1,2}^{M} = e^{\beta(J+3L)} \sum_{s_a, s_b, s_c} e^{-\beta \mathscr{H}_{abc}(s_a, s_b, s_c)} Q_0(a, s_a) Q_1(b, s_b) Q_2(c, s_c),$$
(2.4)

sendo M o número de gerações do cacto completo e as relações de recorrência das funções

de partição parciais  $\{Q_n\}$  associadas à geração n definidas por

$$Q_n(a,s_a) = \omega^{\frac{1}{2}s_a(s_a-1)} e^{\mu_a s_a^2 + h_a s_a} \Big[ e^{\beta(J+3L)} \sum_{s_b,s_c} e^{-\beta \mathscr{H}_{abc}(s_a,s_b,s_c)} Q_{n+1}(b,s_b) Q_{n+2}(c,s_c) \Big]^{\gamma-1}, \quad (2.5)$$

$$Q_n(b,s_b) = \omega^{\frac{1}{2}s_b(s_b-1)} e^{\mu_b s_b^2 + h_b s_b} \left[ e^{\beta(J+3L)} \sum_{s_c,s_a} e^{-\beta \mathscr{H}_{abc}(s_a,s_b,s_c)} Q_{n+1}(c,s_c) Q_{n+2}(a,s_a) \right]^{\gamma-1}, \quad (2.6)$$

$$Q_n(c,s_c) = \omega^{\frac{1}{2}s_c(s_c-1)} e^{\mu_c s_c^2 + h_c s_c} \left[ e^{\beta(J+3L)} \sum_{s_a,s_b} e^{-\beta \mathscr{H}_{abc}(s_a,s_b,s_c)} Q_{n+1}(a,s_a) Q_{n+2}(b,s_b) \right]^{\gamma-1}.$$
 (2.7)

onde o fator  $e^{\beta(J+3L)}$  é introduzido por conveniência, para permitir posteriormente uma notação mais simples. Introduzindo os parâmetros

$$u \equiv e^{\beta J}, \quad \kappa \equiv e^{\beta K}, \quad p \equiv e^{\beta L}, \quad v_k \equiv e^{\beta H_k} = e^{h_k}, \quad r_k \equiv e^{\beta \mu_{\text{eff}}^k} = e^{\mu_k}, \quad (2.8)$$

podemos definir as funções auxiliares normalizadas como

$$x_n(k) \equiv \frac{Q_n(k,+)}{Q_n(k,0)}, \qquad y_n(k) \equiv \frac{Q_n(k,-)}{Q_n(k,0)}.$$
 (2.9)

No ponto fixo, as equações do modelo DLG no cacto de Husimi tripartido se simplificam,

$$x_k(x_i, y_i, x_j, y_j) = r_k v_k X_k^2(x_i, y_i, x_j, y_j), \qquad y_k(x_i, y_i, x_j, y_j) = \frac{r_k \omega}{v_k} Y_k^2(x_i, y_i, x_j, y_j), \tag{2.10}$$

$$X_k(x_i, y_i, x_j, y_j) = \frac{\hat{z}_+^k(x_i, y_i, x_j, y_j)}{\hat{z}_0^k(x_i, y_i, x_j, y_j)}, \qquad Y_k(x_i, y_i, x_j, y_j) = \frac{\hat{z}_-^k(x_i, y_i, x_j, y_j)}{\hat{z}_0^k(x_i, y_i, x_j, y_j)},$$
(2.11)

$$\hat{z}_{+}^{k}(x_{i}, y_{i}, x_{j}, y_{j}) = p^{2} \left\{ pu + \kappa p \left[ pu^{2}(x_{i} + x_{j}) + y_{i} + y_{j} \right] + \kappa^{3} \left[ p^{4}u^{4}x_{i}x_{j} + y_{i}y_{j} + p^{2}(x_{j}y_{i} + x_{i}y_{j}) \right] \right\},$$
(2.12)

$$\hat{z}_{-}^{k}(x_{i}, y_{i}, x_{j}, y_{j}) = p^{3}u + \kappa p^{2} \left[ p(x_{i} + x_{j}) + u^{2}(y_{i} + y_{j}) \right] + \kappa^{3} \left[ p^{4}x_{i}x_{j} + u^{4}y_{i}y_{j} + p^{2}(x_{j}y_{i} + x_{i}y_{j}) \right],$$
(2.13)

$$\hat{z}_0^k(x_i, y_i, x_j, y_j) = p^2 \left\{ pu(1 + x_i + x_j + y_i + y_j) + \kappa \left[ px_j(pu^2x_i + y_i) + (px_i + u^2y_i)y_j \right] \right\},$$
(2.14)

onde (i, j) representam as duas sub-redes complementares a k, ou seja, (i, j, k) representam permutações cíclicas dos índices de sub-redes (a, b, c). As magnetizações e densidades no centro do cacto no ponto fixo podem ser obtidas pelas médias térmicas calculadas pelos traços

$$m_k \equiv \langle s_k \rangle = \frac{1}{\Xi_{0,1,2}^M} e^{\beta(J+3L)} \sum_{s_a, s_b, s_c} s_k e^{-\beta \mathscr{H}_{abc}(s_a, s_b, s_c)} Q_0(a, s_a) Q_1(b, s_b) Q_2(c, s_c), \quad (2.15)$$

$$q_k \equiv \langle s_k^2 \rangle = \frac{1}{\Xi_{0,1,2}^M} e^{\beta(J+3L)} \sum_{s_a, s_b, s_c} s_k^2 e^{-\beta \mathscr{H}_{abc}(s_a, s_b, s_c)} Q_0(a, s_a) Q_1(b, s_b) Q_2(c, s_c), \quad (2.16)$$
com a função de partição do cacto, definida pela Eq. (2.4) no ponto fixo, assumindo a forma

$$\Xi_{0} = p^{3}u(1 + x_{a} + x_{b} + x_{c} + y_{a} + y_{b} + y_{c}) + \kappa p^{2} \Big\{ p^{2}u^{2} \Big[ x_{b}x_{c} + x_{a}(x_{b} + x_{c}) \Big] + p \Big[ x_{c}(y_{a} + y_{b}) + x_{b}(y_{a} + y_{c}) + x_{a}(y_{b} + y_{c}) \Big] + u^{2} \Big[ y_{b}y_{c} + y_{a}(y_{b} + y_{c}) \Big] \Big\} + \kappa^{3} \Big[ p^{6}u^{4}x_{a}x_{b}x_{c} + u^{4}y_{a}y_{b}y_{c} + p^{4}(x_{b}x_{c}y_{a} + x_{a}x_{c}y_{b} + x_{a}x_{b}y_{c}) + p^{2}(x_{c}y_{a}y_{b} + x_{b}y_{a}y_{c} + x_{a}y_{b}y_{c}) \Big].$$

$$(2.17)$$

Para o potencial grande-canônico adimensional por sítio  $\psi \equiv \beta \Psi/N$ , aplicamos o método de Gujrati [65] para o cacto de Husimi tripartido de maneira análoga à realizada para o modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 apresentada no apêndice A. A forma final de  $\psi$  para o modelo DLG em HCA é dada por

$$\psi = \ln(p^{3}u) - \ln\Xi_{0} + \frac{2}{3} \Big\{ \ln\Big[1 + x_{a}X_{a}(x_{b}, y_{b}, x_{c}, y_{c}) + y_{a}Y_{a}(x_{b}, y_{b}, x_{c}, y_{c})\Big] + \ln\Big[1 + x_{b}X_{b}(x_{a}, y_{a}, x_{c}, y_{c}) + y_{b}Y_{b}(x_{a}, y_{a}, x_{c}, y_{c})\Big] + \ln\Big[1 + x_{c}X_{c}(x_{a}, y_{a}, x_{b}, y_{b}) + y_{c}Y_{c}(x_{a}, y_{a}, x_{b}, y_{b})\Big]\Big\}.$$
(2.18)

Ainda, as expressões das magnetizações e densidades podem ser reobtidas pelas derivadas parciais do potencial grande-canônico (via determinantes jacobianos  $6 \times 6$ ),

$$\bar{m}_{k} = -3v_{k} \frac{\partial(\psi, r_{k}, v_{i}, r_{i}, v_{j}, r_{j})}{\partial(x_{k}, x_{i}, x_{j}, y_{k}, y_{i}, y_{j})} / \frac{\partial(v_{k}, r_{k}, v_{i}, r_{i}, v_{j}, r_{j})}{\partial(x_{k}, x_{i}, x_{j}, y_{k}, y_{i}, y_{j})} = \frac{x_{k}X_{k}(x_{i}, y_{i}, x_{j}, y_{j}) - y_{k}Y_{k}(x_{i}, y_{i}, x_{j}, y_{j})}{1 + x_{k}X_{k}(x_{i}, y_{i}, x_{j}, y_{j}) + y_{k}Y_{k}(x_{i}, y_{i}, x_{j}, y_{j})}$$

$$\bar{q}_{k} = 3r_{k} \frac{\partial(\psi, v_{k}, v_{i}, r_{i}, v_{j}, r_{j})}{\partial(x_{k}, x_{i}, x_{j}, y_{k}, y_{i}, y_{j})} / \frac{\partial(v_{k}, r_{k}, v_{i}, r_{i}, v_{j}, r_{j})}{\partial(x_{k}, x_{i}, x_{j}, y_{k}, y_{i}, y_{j})} = \frac{x_{k}X_{k}(x_{i}, y_{i}, x_{j}, y_{j}) + y_{k}Y_{k}(x_{i}, y_{i}, x_{j}, y_{j})}{1 + x_{k}X_{k}(x_{i}, y_{i}, x_{j}, y_{j}) + y_{k}Y_{k}(x_{i}, y_{i}, x_{j}, y_{j})},$$

$$(2.20)$$

$$v_k \equiv e^{h_k} = \frac{\sqrt{x_k \omega/y_k} Y_k(x_i, y_i, x_j, y_j)}{X_k(x_i, y_i, x_j, y_j)}, \qquad r_k \equiv e^{\mu_k} = \frac{\sqrt{x_k y_k/\omega}}{X_k(x_i, y_i, x_j, y_j)Y_k(x_i, y_i, x_j, y_j)},$$
(2.21)

onde o lado direito das últimas expressões de  $\{\bar{m}_k, \bar{q}_k\}$  correspondem às Eqs. (2.15–2.16), que denominamos anteriormente  $\{m_k, q_k\}$ . Para o caso com quebra de simetria parcial  $(a \neq b = c)$ , foi possível verificar de forma analítica, utilizando manipulação algébrica computacional, que, de fato,  $\bar{m}_a = m_a$ ,  $\bar{q}_a = q_a$ ,  $\bar{m}_b = m_b$  e  $\bar{q}_b = q_b$ , onde consideramos  $(m_b, q_b) = (m_c, q_c)$ .

Sabemos que para um dado conjunto fixo de parâmetros do hamiltoniano as equações do mapa dinâmico descrito acima podem apresentar mais de uma solução numérica, das quais as que são termodinamicamente estáveis e satisfazem, portanto, a condição de equilíbrio termodinâmico, são aquelas que minimizam o potencial (2.18). Dependendo das escolhas feitas para o conjunto de parâmetros do hamiltoniano, podemos ter diferentes soluções numéricas correspondentes a fases termodinâmicas distintas e diagramas de fase associados, com transições contínuas e descontínuas, e pontos especiais, como pontos multicríticos e terminais.

## 2.3 Condições para pontos críticos de transições descontínuas entre fases homogêneas

Uma vez que, em nossa análise numérica preliminar do cacto tripartido, observamos pontos críticos associados a transições descontínuas apenas entre fases homogêneas, a fim de obtermos suas condições analíticas, cujo procedimento é descrito nas Refs. [52, 60, 95], consideramos o modelo DLG no cacto totalmente simétrico (a = b = c), isto é, sem divisão em sub-redes, cujo ponto fixo é definido pelas equações

$$x(x,y) = rvX^{2}(x,y), \qquad y(x,y) = \frac{r\omega}{v}Y^{2}(x,y),$$
 (2.22)

$$X(x,y) = \frac{\hat{z}_{+}(x,y)}{\hat{z}_{0}(x,y)}, \qquad Y(x,y) = \frac{\hat{z}_{-}(x,y)}{\hat{z}_{0}(x,y)}, \tag{2.23}$$

$$\hat{z}_{+}(x,y) = p^{2} \Big[ pu + 2\kappa p (pu^{2}x + y) + \kappa^{3} (p^{4}u^{4}x^{2} + 2p^{2}xy + y^{2}) \Big], \qquad (2.24)$$

$$\hat{z}_{-}(x,y) = p^{3}(u+2\kappa x) + 2\kappa p^{2}u^{2}y + \kappa^{3}(p^{4}x^{2} + u^{4}y^{2} + 2p^{2}xy), \qquad (2.25)$$

$$\hat{z}_0(x,y) = p^2 \Big[ pu(1+2x+2y) + 2\kappa pxy + u^2 \kappa (p^2 x^2 + y^2) \Big].$$
(2.26)

As expressões do potencial grande-canônico por sítio  $\psi$ , dos campos conjugados (v, r) e dos parâmetros de ordem (m, q) para fases homogêneas se tornam

$$\psi(x,y) = \ln(p^3 u) - \ln \hat{z}_0(x,y) + \ln[1 + xX(x,y) + yY(x,y)], \qquad (2.27)$$

$$v(x,y) \equiv e^{h(x,y)} = \frac{\sqrt{x\omega/y}Y(x,y)}{X(x,y)}, \quad r(x,y) \equiv e^{\mu(x,y)} = \frac{\sqrt{xy/\omega}}{X(x,y)Y(x,y)},$$
 (2.28)

$$m(x,y) \equiv -\frac{\partial(\psi,\mu)}{\partial(h,\mu)} = -v \frac{\partial(\psi,r)}{\partial(x,y)} \left/ \frac{\partial(v,r)}{\partial(x,y)} = \frac{xX(x,y) - yY(x,y)}{1 + xX(x,y) + yY(x,y)},$$
(2.29)

$$q(x,y) \equiv -\frac{\partial(\psi,h)}{\partial(\mu,h)} = -r \frac{\partial(\psi,v)}{\partial(x,y)} \left/ \frac{\partial(r,v)}{\partial(x,y)} = \frac{xX(x,y) + yY(x,y)}{1 + xX(x,y) + yY(x,y)}.$$
 (2.30)

Seguindo o procedimento adotado nas Refs. [52, 60, 95] para a obtenção analítica das condições críticas — cálculos apresentados em detalhe no Apêndice C — os resultados finais para as duas condições críticas,  $(\partial h/\partial m)_{\mu} = (\partial^2 h/\partial m^2)_{\mu} = 0$ , que devem ser satisfeitas em conjunto com as equações de ponto fixo (2.22), são

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial h}{\partial m} \end{pmatrix}_{\mu} = 0 \rightarrow (X - 2xX_x) (Y - 2yY_y) - 4xy X_y Y_x = 0,$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 h}{\partial m^2} \end{pmatrix}_{\mu} = 0 \rightarrow -2x^2 (Y - 2yY_y) [X(Y - 2yY_y) - 2yX_y Y] X_{2x} + 4xy^2 Y_x [X(Y - 2xY_x) - 2xX_x Y] X_{2y}$$

$$- 4x^2 y X_y [X(Y - 2yY_y) - 2yX_y Y] Y_{2x} + 2y^2 (X - 2xX_x) [X(Y - 2xY_x) - 2xX_x Y] Y_{2y}$$

$$+ 2xy \Big\{ (X - 2xX_x) (Y - 2yY_y) Y + [yX_y Y - X(Y - 2yY_y)] 4xY_x \Big\} X_{xy}$$

$$+ 2xy \Big\{ (X - 2xX_x) [4yX_y Y - X(Y - 2yY_y)] - 4xyX_y Y_x \Big\} Y_{xy}$$

$$+ 4(X_x Y_y - X_y Y_x) [(X_x Y + 2XY_x) x^2 y - (2X_y Y + XY_y) xy^2] - 2XY (X_x Y_x x^2 - X_y Y_y y^2)$$

$$+ 4xy (X_y X_x Y^2 - X^2 Y_y Y_x) + XY [(XY_x - X_x Y)x + (XY_y - X_y Y)y] = 0,$$

$$(2.31)$$

onde aqui os subescritos representam derivadas parciais em relação às respectivas variáveis.

No próximo capítulo vamos apresentar os resultados numéricos obtidos da avaliação do conjunto de equações do mapa dinâmico que descreve o sistema em certas combinações de parâmetros do hamiltoniano (2.1), bem como sumarizar as possíveis distintas topologias de diagramas de fases apresentando um diagrama de estados no plano  $(\bar{k}, \bar{\ell}) \equiv (K/J, L/J).$ 

# 3

### Análise e resultados

Neste capítulo vamos apresentar os resultados obtidos para diferentes conjuntos fixos de parâmetros do hamiltoniano, escolhidos para resolver o sistema de equações acopladas apresentadas no capítulo anterior. Todos os procedimentos numéricos foram realizados no *software* Mathematica<sup>TM</sup>. Para a análise dos resultados numéricos, como confecção dos gráficos e comparações com experimentos, preferimos redefinir o conjunto de parâmetros adimensionais apresentado em (2.8) por outros parâmetros adimensionais, em termos de uma temperatura reduzida t e razões em relação ao acoplamento bilinear J,

$$\frac{t}{z} \equiv \frac{1}{\beta J z} = \frac{1}{j z}, \quad \bar{k} \equiv \frac{K}{J} = \frac{k}{j}, \quad \bar{\ell} \equiv \frac{L}{J} = \frac{\ell}{j}, \quad \frac{\bar{h}}{z} \equiv \frac{H}{J z} = \frac{h}{j}, \quad \frac{\bar{\mu}}{z} \equiv \frac{\mu_{\text{eff}}}{J z} = \frac{\mu}{j}, \quad (3.1)$$

lembrando que z é a coordenação da rede, que se relaciona com o parâmetro de conectividade do cacto  $\gamma$  por  $\gamma = z/2$ . A partir das expressões analíticas para os parâmetros de ordem e do potencial termodinâmico, podemos construir diagramas de fases  $t/z \times \bar{\mu}/z$ para qualquer conjunto de parâmetros ( $\bar{k}, \bar{\ell}, \bar{h}, \omega$ ) do modelo.

#### 3.1 Diagramas de fases obtidos em MFA e BPA

A síntese das possíveis topologias para esses diagramas de fases, que foram observadas tanto na análise em MFA [62], quanto em BPA na árvore de Cayley [60], são apresentadas de forma esquemática na Figura 3.1. A antiga nomenclatura (a,b,c,d,e,f) para as várias regiões do diagrama  $\bar{k} \times \bar{\ell}$  utilizada na Ref. [60], foi substituída na Ref. [63] por (a<sub>1</sub>,b<sub>2</sub>,c<sub>0</sub>,d<sub>1</sub>,e<sub>0</sub>,f<sub>1</sub>), respectivamente, sendo os subíndices referentes ao número de pontos críticos presentes em cada diagrama de fases típico. Além dos diagramas de fase típicos  $t/z \times \bar{\mu}/z$ , podemos traçar os diagramas de pressão adimensional<sup>#</sup>  $\beta \Pi a_0 = -\psi$  por temperatura reduzida t, que são apresentados na Figura 3.2.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>A relação entre a pressão lateral  $\Pi$  e o potencial grande-canônico adimensional por sítio  $\psi$  é obtida através da relação de Euler  $\Psi = -\Pi A_t$ , onde  $\Psi$  é o potencial grande-canônico do sistema bidimensional e  $A_t$  a área total. Os detalhes desse desenvolvimento são apresentados na seção 3.4.



Figura 3.1: Representação esquemática dos possíveis diagramas de fases típicos no plano temperatura reduzida  $t \equiv k_B T/J$  versus potencial químico efetivo reduzido  $\bar{\mu} \equiv \mu_{\rm eff}/J$ , obtidos para o modelo DLG em MFA com redes bipartidas [62, 63] e em BPA na árvore de Cayley [60] para H = 0. Somente os casos (a<sub>1</sub>) e (c<sub>0</sub>) foram detalhados no estudo prévio do modelo DLG em MFA com rede uniforme [45]. Na análise em HCA no cacto de Husimi, os diagramas  $(a_1)$  a  $(d_1)$  são observados, enquanto os diagramas  $(e_0)$  e  $(f_1)$  são ligeiramente diferentes e serão tratados em detalhe posteriormente. As linhas sólidas e tracejadas representam, respectivamente, as transições de segunda e primeira ordem. Os pontos especiais são indicados pelos símbolos: (●) ponto crítico, (▲) ponto triplo e (■) ponto crítico terminal. Além das fases tradicionais (G, LE, LC), há uma fase alternada (staggered: Stg), que requer a utilização de uma rede bipartida para um tratamento adequado. A mesma notação será utilizada nas próximas Figuras envolvendo diagramas de fases. Os valores representativos  $(\bar{\mu}_1, \bar{\mu}_2, \bar{\mu}_3, t_1, t_2, t_3)$  podem ser determinados através de uma análise dos modelos de Ising assintóticos efetivos, conforme Apêndice da Ref. [45] e reproduzido na seção 3.2. As setas apontam para os ápices das bordas inclinadas que delimitam a fase alternada, associadas com os parâmetros  $(\bar{\mu}_3, t_3)$ , que podem ser obtidos pelo mapeamento no ponto de Néel do modelo de Ising antiferromagnético efetivo. Figura adaptada da Ref. [60].

Além das topologias  $(a_1,b_2,c_0,d_1,e_0,f_1)$ , que foram observadas nos dois estudos anteriores do modelo DLG, em MFA com redes bipartidas [62, 63] e em BPA na árvore de Cayley [60], temos a topologia denominada  $(b_1)$  (Figura 3.3), onde a transição de primeira ordem LC-LE, presente em  $(b_2)$ , deixa de ser termodinamicamente estável, restando uma única curva de coexistência entre uma fase gasosa (G) e uma fase líquida (L), sem distinção entre as fases LC e LE. A topologia  $(b_1)$  foi observada na análise do modelo DLG em MFA com redes bipartidas [62, 63], tendo passada despercebida na análise em BPA na árvore de Cayley [60]. Provavelmente essa topologia também esteja presente em BPA na árvore de Cayley [60], uma vez que comprovamos sua ocorrência na análise em HCA no cacto de Husimi.



Figura 3.2: Diagramas esquemáticos de pressão adimensional  $\beta \Pi a_0 = -\psi$  por temperatura reduzida t obtidos para o modelo DLG em MFA com redes bipartidas [62] e em BPA na árvore de Cayley [60] para H = 0. Assim como para os diagramas típicos  $t/z \times \overline{\mu}/z$ , na análise em HCA no cacto de Husimi, os diagramas (e<sub>0</sub>) e (f<sub>1</sub>) apresentam certas diferenças que serão tratadas em detalhe posteriormente.



Figura 3.3: Diagramas esquemáticos de temperatura reduzida  $t \equiv k_B T/J$  versus potencial químico efetivo reduzido  $\bar{\mu} \equiv \mu_{\text{eff}}/J$  e de pressão adimensional  $\beta \Pi a_0 = -\psi$  por temperatura reduzida para o caso (b<sub>1</sub>), observados na análise do modelo DLG em MFA com redes bipartidas e em HCA no cacto de Husimi.

Para entender melhor os diagramas de fases  $t/z \times \bar{\mu}/z$ , podemos realizar uma análise assintótica do modelo DLG em um mapeamento de modelos de Ising de spin-1/2 em três limites distintos, correspondentes às transições de primeira ordem G-LE, G-LC e LE-LC. A ideia foi introduzida no trabalho [45] para as fases uniformes, e estendida a condição para fases Stg no trabalho de BPA [60]. Na Figura 7 da Ref. [60] temos os diagramas  $\bar{k} \times \bar{\ell}$ , que reúnem, utilizando as linhas assintóticas, os diferentes tipos de diagramas  $t/z \times \bar{\mu}/z$  para as diferentes combinações de parâmetros ( $\bar{k}, \bar{\ell}$ ), mantendo  $\bar{h} = 0$ e três distintos valores de  $\omega$ , onde  $\omega = 10^3$  (valor arbitrário utilizado na análise numérica da Ref. [45]);  $\omega = 4 \times 10^4$  (DMPC) e  $\omega = 3.5 \times 10^5$  (DPPC) [42].

Na Figura 1 da Ref. [63], que representa também o Anexo desta tese, utilizando o valor da degenerescência  $\omega = 4 \times 10^4$  (DMPC) na análise do modelo DLG em MFA, além das linhas assintóticas delimitando as diferentes regiões de diagramas típicos  $t/z \times \bar{\mu}/z$ , são apresentadas as fronteiras verdadeiras entre as diversas regiões, acrescentando áreas intermediárias delgadas entre as regiões mais extensas. Ao decorrer do trabalho, vamos mostrar que a reconfiguração do diagrama  $\bar{k} \times \bar{\ell}$  com algumas novas topologias ocorre somente na análise MFA e desaparecem quando realizamos a análise do modelo DLG em HCA. Além disso, em HCA as regiões com a presença de fases Stg, — que serão renomeadas (g) e (h) — são deslocadas para  $\bar{k} < 0$ , separadas em três pares de topologias distintas dos diagramas  $t/z \times \bar{\mu}/z$ . Ao final, vamos repetir o breve comparativo entre os resultados experimentais e teóricos do modelo DLG em HCA, assim como já efetuado na Ref. [62] para MFA e nas Refs. [60, 61] para BPA.

## 3.2 Análise assintótica do modelo DLG em modelos de Ising de spin-1/2

A análise assintótica do modelo DLG foi proposta [45, 60] baseada em um mapeamento em modelos de Ising de spin-1/2 em três limites distintos, correspondentes às transições de primeira ordem G-LE, G-LC e LE-LC. Estes três modelos de Ising assintóticos apresentam apenas dois estados do modelo de spin-1, obtidos ao se desconsiderar um dos três estados do modelo completo. A exemplo, se escolhermos a transição G-LE, o par de spins que descreve as duas fases envolvidas na transição é (0, -1), dessa forma, o terceiro spin +1 que completa a descrição do modelo DLG de spin-1 é desconsiderado. Assim, podemos expressar os parâmetros  $\tilde{j} \in \tilde{h}$  do modelo de spin-1/2 assintótico em termos dos parâmetros do modelo DLG  $(j, \bar{k}, \bar{\ell}, \bar{\mu} \in \bar{h})$ , em cada caso limite:

• Transição LE-LC (sem estado  $s_i = 0$ ), Eqs. (A2) e (A3) da Ref. [45]:

$$\tilde{j} = j, \qquad \tilde{h} = \bar{h} + \frac{1}{2}z\bar{\ell} - \frac{t}{2}\ln\omega.$$
(3.2)

• Transição G-LC (sem estado  $s_i = -1$ ), Eqs. (A4) e (A5) da Ref. [45]:

$$\tilde{j} = \frac{1}{4}j(1+\bar{k}+\bar{\ell}), \qquad \tilde{h} = \frac{1}{2}(\bar{\mu}+\bar{h}) + \frac{1}{4}z(1+\bar{k}+\bar{\ell}).$$
(3.3)

• Transição G-LE (sem estado  $s_i = +1$ ), caso ferromagnético, Eqs. (A6) e (A7) da Ref. [45]:

$$\tilde{j} = \frac{1}{4}j(1+\bar{k}-\bar{\ell}), \qquad \tilde{h} = \frac{1}{2}(\bar{\mu}-\bar{h}) + \frac{1}{4}z(1+\bar{k}-\bar{\ell}) + \frac{t}{2}\ln\omega.$$
(3.4)

Transição G-LE (sem estado s<sub>i</sub> = +1), caso antiferromagnético, Eqs. (A6) e (A7) adaptadas da Ref. [45]:

$$\tilde{j} = \frac{1}{4}j(\bar{\ell} - 1 - \bar{k}), \qquad \tilde{h} = \frac{1}{2}(\bar{\mu} - \bar{h}) + \frac{1}{4}z(1 + \bar{k} - \bar{\ell}) + \frac{t}{2}\ln\omega.$$
(3.5)

Assim, obtemos expressões que estimam a posição, nos diagramas  $\bar{\mu}/z \times t/z$ , do ponto crítico (CP) G-LE ( $\bar{\mu}_1/z$ ,  $t_1/z$ ), das linhas de transição de primeira ordem (L1) G-LC e LE-LC ( $\bar{\mu}_2/z$ ,  $t_2/z$ ) e do ponto extremo do lóbulo único ("bolha") da fase Stg em redes bipartidas, isto é, em MFA e BPA ( $\bar{\mu}_3/z$ ,  $t_3/z$ ), análogo ao ponto de Néel (NP) do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 associado,

CP G-LE: 
$$\frac{\bar{\mu}_1}{z} = \frac{\bar{h}}{z} - \frac{1}{2}(1 + \bar{k} - \bar{\ell}) \left[ 1 + \frac{1}{2}\phi(z)\ln\omega \right], \ \frac{t_1}{z} = \frac{1}{4}(1 + \bar{k} - \bar{\ell})\phi(z),$$
 (3.6)

L1 G-LC: 
$$\frac{\bar{\mu}_2}{z} = -\frac{h}{z} - \frac{1}{2}(1 + \bar{k} + \bar{\ell}),$$
 (3.7)

L1 LE-LC: 
$$\frac{t_2}{z} = \frac{1}{\ln \omega} \left( \bar{\ell} + \frac{2h}{z} \right),$$
 (3.8)

NP Stg (MFA/BPA): 
$$\frac{\bar{\mu}_3}{z} = \frac{\bar{h}}{z} + \frac{1}{2}(\bar{\ell} - 1 - \bar{k}) \left[ 1 - \frac{1}{2}\phi(z)\ln\omega \right], \ \frac{t_3}{z} = \frac{1}{4}(\bar{\ell} - 1 - \bar{k})\phi(z).$$
 (3.9)

Ao estendermos tal análise para o modelo DLG em HCA, obtemos estimativas para as posições dos pontos mais extremos do par de lóbulos da fase Stg em redes tripartidas, que denominaremos também de análogos dos pontos de Néel (NPs) na ausência de nomenclatura mais adequada,

NPs Stg (HCA): 
$$\frac{\bar{\mu}_4}{z} = \frac{\bar{h}}{z} + \frac{2\bar{h}_c}{z} + \frac{1}{2}(\bar{\ell} - 1 - \bar{k})\left[1 - \frac{1}{2}\phi^-(\tilde{h}_c, z)\ln\omega\right],$$
  
 $\frac{t_4}{z} = \frac{1}{4}(\bar{\ell} - 1 - \bar{k})\phi^-(\tilde{h}_c, z),$  (3.10)

notando que, para redes tripartidas, há dois campos críticos  $\tilde{h}_c$  distintos associados aos NPs, que possuem o mesmo valor em módulo, mas sinais opostos. Já em redes bipartidas, o campo crítico do ponto de Néel único é nulo,  $\tilde{h}_c = 0$ , levando-nos às Eqs. (3.9).

Note que as Eqs. (3.6), (3.9) e (3.10) dependem das funções  $\phi(z)$  e  $\phi^-(\tilde{h}_c, z)$ , que foram introduzidas na Ref. [60] visando uma comparação entre as várias aproximações em que o modelo DLG é abordado. A função  $\phi(z)$  é expressa em termos das temperaturas críticas do modelo de Ising ferromagnético de spin-1/2, conforme listadas na Tabela 3.1.

	MFA	BPA	HCA	$\triangle$ (exata)
$t_{\rm c}(z)$	z	$\frac{2}{\ln\left(\frac{z}{z-2}\right)}$	$\frac{4}{\ln\left(\frac{z+1}{z-3}\right)}$	$\frac{4}{\ln 3}$
$\phi(z)$	1	$\frac{2}{z\ln\left(\frac{z}{z-2}\right)}$	$\frac{4}{z\ln\left(\frac{z+1}{z-3}\right)}$	$\frac{2}{3\ln 3}$

Tabela 3.1: Temperaturas críticas  $t_c(z)$  do modelo de Ising ferromagnético de spin-1/2 numa rede de coordenação z sem divisão em sub-redes e sua razão  $\phi(z) \equiv t_c(z)/t_c^{\text{MFA}}(z)$ para as várias aproximações consideradas: MFA [96], BPA [70] e HCA [97]. A título de comparação, apresentamos também os valores correspondentes à solução exata na rede triangular [98].

Já a função  $\phi^-(\tilde{h}_c, z)$  relaciona-se com o ponto mais extremo da fase ordenada (antiferro) do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2, necessariamente com divisão em sub-redes. Em MFA e BPA a temperatura de Néel do modelo de Ising antiferromagnético em redes bipartidas é definida para campo nulo  $\tilde{h}_c = 0$  e coincide com a temperatura crítica do modelo de Ising ferromagnético, ou seja, em MFA e BPA para redes bipartidas temos  $\phi^-(\tilde{h}_c = 0, z) = \phi(z)$ , levando às Eqs. (3.9). O mesmo não se aplica para o modelo de Ising antiferromagnético em HCA para redes tripartidas [82]. Neste caso, devemos utilizar a temperatura crítica e os campos críticos associados aos análogos dos pontos de Néel (extremos dos lóbulos da fase ordenada antiferro), que para a rede triangular [82] de interesse nos fornecem

$$\phi^{-}(\tilde{h}_{c} \approx \pm 3,134, z = 6) = \frac{t_{c}^{HCA}(\tilde{h}_{c} \approx \pm 3,134, z = 6)}{t_{c}^{MFA}} \approx \frac{1,144}{z} \approx 0,190667.$$
(3.11)

Comparando este valor de  $\phi^-(\tilde{h}_c, z)$  com aqueles listados na Tabela 3.1, obtidos para o modelo de Ising ferromagnético, notamos que  $\phi^-(\tilde{h}_c, z = 6)$  do modelo de Ising antiferromagnético em HCA é cerca de 4,31 vezes menor do que o valor para BPA sem divisão em sub-redes,  $\phi^{\text{BPA}}(z = 6) \approx 0,822101$  e cerca de 4,13 vezes menor do que o valor para HCA sem divisão em sub-redes,  $\phi^{\text{HCA}}(z = 6) \approx 0,786815$ . Esta redução significativa no valor de  $\phi^-(\tilde{h}_c, z)$  comparado com  $\phi(z)$  resulta numa inclinação negativa no diagrama  $\bar{k} \times \bar{\ell}$ para a linha de separação  $\bar{\ell}_-^{\text{HCA}}(\bar{k})$ , definida a seguir, que delimitaria a região na qual os diagramas de fases apresentam dois lóbulos associados à fase Stg.

Combinando a Tabela 3.1, a Eq. (3.11) e as Eqs. (3.6-3.10), obtemos as condições

$$\exists \text{ CP G-LE se } t_1 > t_2 \to \bar{\ell} < \frac{1 + \bar{k}}{1 + \frac{4}{\phi(z)\ln\omega}} - \frac{2\bar{h}}{z} \Big[ 1 + \frac{1}{4}\phi(z)\ln\omega \Big]^{-1} \equiv \bar{\ell}_+(\bar{k}),$$
(3.12)

$$\exists \text{ CP LE-LC se } t_2 > t_c = z\phi(z) \rightarrow \bar{\ell} > \phi(z) \ln \omega - \frac{2h}{z} \equiv \bar{\ell}_0, \qquad (3.13)$$

$$\exists \text{ fase Stg (MFA/BPA) se } t_3 > t_2 \rightarrow \bar{\ell} > \frac{1+k}{1-\frac{4}{\phi(z)\ln\omega}} - \frac{2h}{z} \left[1-\frac{1}{4}\phi(z)\ln\omega\right]^{-1} \equiv \bar{\ell}_-(\bar{k}),$$

$$\exists \text{ fase Stg (HCA) se } t_4 > t_2 \rightarrow \bar{\ell} < \frac{1 + \bar{k}}{1 - \frac{4}{\phi^-(\bar{h}_c, z) \ln \omega}} - \frac{2\bar{h}}{z} \Big[ 1 - \frac{1}{4} \phi^-(\tilde{h}_c, z) \ln \omega \Big]^{-1} \equiv \bar{\ell}_-^{\text{HCA}}(\bar{k}).$$
(3.14)  
(3.14)  
(3.14)  
(3.15)

Há, adicionalmente, duas condições associadas às desigualdades  $\bar{\mu}_4 < \bar{\mu}_2$ , dependentes dos valores de  $\pm \tilde{h}_c$ . Verificamos, no entanto, que não há uma boa concordância numérica entre estas condições assintóticas e as fronteiras reais das regiões onde a fase Stg está presente, mesmo considerando o seu desmembramento em dois lóbulos, de forma que elas serão omitidas. As condições acima são representadas graficamente no plano  $\bar{k} \times \bar{\ell}$  (Figura 3.4), para os valores de degenerescência correspondentes aos FLs DMPC ( $\omega = 4 \times 10^4$ ) e DPPC ( $\omega = 3.5 \times 10^5$ ), ambos com  $\bar{h} = 0$ . Nos gráficos temos todas as aproximações previamente investigadas na literatura [45, 60, 62], além da presente investigação para HCA em redes tripartidas. Além das linhas assintóticas, temos os pontos de coordenadas ( $\bar{k}, \bar{\ell}$ ) referentes ao ajuste teórico do modelo DLG com curvas experimentais nas respectivas aproximações: MFA [62], BPA [60, 61] e HCA. O procedimento do ajuste do modelo teórico com curvas experimentais será apresentado posteriormente com mais detalhes.



Figura 3.4: Divisão do plano  $(\bar{k}, \bar{\ell})$  definida pelas condições derivadas a partir dos modelos de Ising assintóticos, para  $\bar{h} = 0$  e dois valores distintos de degenerescência, referentes aos FLs: DMPC ( $\omega = 4 \times 10^4$ ) e DPPC ( $\omega = 3.5 \times 10^5$ ) [42]. As Eqs. (3.12–3.15) definem as separações entre as diferentes regiões:  $\bar{\ell}_+(\bar{k})$  [(a/c), (b/d)];  $\bar{\ell}_0$  [(a/b), (c/d), (e/f), (g/h)];  $\bar{\ell}_-(\bar{k})$  [MFA/BPA (c/e), MFA/BPA (d/f)];  $\bar{\ell}_-^{\text{HCA}}(\bar{k})$  [HCA (c/g), HCA (d/h)]. As retas apresentadas representam: linhas tracejadas (MFA sem divisão em sub-redes [45] e em redes bipartidas [62]), linhas pontilhadas (BPA em redes bipartidas [60]) e linhas contínuas (HCA em redes tripartidas, presente investigação). Os pontos especiais (**0**), (**0**) e (**6**) representam, respectivamente, as coordenadas ( $\bar{k}, \bar{\ell}$ ) referentes aos ajustes teóricos do modelo DLG com curvas experimentais nas respectivas aproximações: MFA [62], BPA [60, 61] e HCA. Não foi possível implementar o ajuste em MFA para o DPPC.

Nas regiões (g) e (h) representadas na Figura 3.4 — regiões com k < 0 para HCA —, observaríamos, em princípio, a presença de dois lóbulos da fase Stg. À direita e acima da linha de separação  $\bar{\ell}_{-}^{\text{HCA}}(\bar{k})$ , nas regiões denotadas HCA (c) e HCA (d), observaríamos diagramas  $\bar{\mu}/z \times t/z$  com apenas um lóbulo da fase Stg, cuja separação das regiões (c) e (d) genuínas — isto é, sem a presença da fase Stg — não foi possível descrever de forma satisfatória através dos modelos de Ising assintóticos de spin-1/2, diferentemente de MFA e BPA em redes bipartidas, que apresentam apenas um lóbulo da fase Stg, cuja fronteira da região de ocorrência foi bem estimada pela condição  $\bar{\ell}_{-}(\bar{k})$ . Na próxima seção vamos apresentar a divisão do plano  $(\bar{k}, \bar{\ell})$  com as reais fronteiras entre as regiões de diferentes topologias e os diagramas  $t/z \times \bar{\mu}/z$  exemplificando os novos casos.

## 3.3 Diagrama $\bar{k} \times \bar{\ell}$ com fronteiras reais e novas topologias $t/z \times \bar{\mu}/z$ obtidas em HCA

Para completar o diagrama  $\bar{k} \times \bar{\ell}$ , além das retas assintóticas já apresentadas na Figura 3.4, podemos traçar as fronteiras reais entre as regiões descritas acima. A ideia de traçar as fronteiras reais foi proposta originalmente para complementar o estudo do modelo DLG em MFA, cujos resultados estão apresentados no artigo em anexo [63]. Para traçar as linhas das fronteiras reais do diagrama  $\bar{k} \times \bar{\ell}$  em HCA escolhemos, assim como feito para MFA, o valor de degenerescência do DMPC<sup> $\diamond$ </sup> ( $\omega = 4 \times 10^4$ ). A Figura 3.5 mostra o diagrama  $\bar{k} \times \bar{\ell}$  completo para HCA, com a divisão entre os casos que possuem apenas fases uniformes nos diagramas  $t/z \times \overline{\mu}/z$ , que são: (a<sub>1</sub>), (b<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>), (c<sub>0</sub>) e (d<sub>1</sub>), que possuem as mesmas topologias apresentadas nas Figuras 3.1 e 3.3, e entre os casos que possuem fases uniformes e Stg. Para topologias com a presença das fases Stg, realizamos uma mudança na nomenclatura das regiões em que elas acontecem, passando respectivamente de (e,f) para (g,h). Consideramos para esses casos, no subíndice de identificação, a quantidade de lóbulos de fases Stg presentes em cada topologia. Assim, as regiões  $(g_1) \in (h_1)$ , seriam análogas às regiões  $(e_0) \in (f_1)$  apresentadas nos estudos em MFA com redes bipartidas [62, 63] e em BPA na árvore de Cayley [60], com apenas um lóbulo de fase Stg. Nas regiões  $(g_2) \in (h_2)$  observamos diagramas com dois lóbulos de fases Stg e as regiões  $(g_3) \in (h_3)$ diagramas que possuem três fases Stg distintas. Na Figura 3.6 exemplificamos os diferentes casos (g's) e (h's), onde os valores adotados dos pares  $(\bar{k}, \bar{\ell})$  são explicitados junto dos diagramas. Ao comparar os diagramas completos  $(\bar{k}, \bar{\ell})$  em MFA (Figura 1 do anexo [63]) e HCA (Figura 3.5), vemos que as regiões intermediárias em MFA envolvendo a transição LE1-LE2 deixam de existir em HCA. Já a região em que ocorrem as topologias com fase Stg são alteradas de MFA para HCA, tanto para os valores de  $\bar{k}$  em que ocorrem, quanto as diferentes topologias que compõem essas regiões.

A principal diferença entre os três pares de topologias distintas dos casos (g's) e (h's), apresentados na Figura 3.6, consiste na manifestação da fase Stg. Tanto no caso (g<sub>1</sub>) quanto (h<sub>1</sub>) temos a presença de apenas um lóbulo de fase Stg, cuja configuração ( $m_a$ ,  $m_b$ ,  $m_c$ ) nas sub-redes assume a forma (0,0,-). Para os casos (g<sub>2</sub>) e (h<sub>2</sub>), um segundo

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Pela similaridade entre os diagramas  $\bar{k} \times \bar{\ell}$  dos casos DMPC e DPPC, optamos por escolher somente um deles para se traçar as fronteiras reais e simplificar a apresentação dos resultados.



Figura 3.5: Divisão completa do plano  $(\bar{k}, \bar{\ell})$  na análise do modelo DLG em HCA com  $\bar{h} = 0$  e  $\omega = 4 \times 10^4$ . As linhas apresentadas no diagrama principal representam: retas tracejadas (análise assintótica) e curvas contínuas (fronteiras reais). O ponto especial ( $\mathfrak{G}$ ) corresponde ao ajuste das isotermas experimentais do DMPC, cuja discussão a respeito será feita em breve. Em volta do diagrama principal ( $\bar{k}, \bar{\ell}$ ) são apresentadas cinco topologias típicas dos diagramas de fase ( $\bar{\mu}/z, t/z$ ) — obtidas previamente nas Refs. [45, 60] — seguindo a mesma notação e nomenclatura utilizados na Figura 3.1. As topologias nas regiões ( $\mathfrak{b}_1$ ) e ( $\mathfrak{d}_1$ ) se transformam continuamente entre si, sem envolver o colapso de pontos críticos e a existência de uma topologia intermediária ( $\mathfrak{b}_1\mathfrak{d}_1$ ), em contraste com os resultados obtidos em MFA [63]. Ou seja, na realidade, ambas regiões apresentam a mesma topologia, cuja distinção se deve à inclinação das linhas de coexistência nos diagramas  $t/z \times \bar{\mu}/z$ . As topologias dos tipos (g) e (h) são intrínsecas à HCA e serão apresentadas nas próximas Figuras.

lóbulo de fase Stg aparece, agora de configuração (0, -, -). Para valores mais negativos do parâmetro  $\bar{k}$ , uma terceira fase Stg surge, assumindo uma configuração (0, +, +), em baixas temperaturas. Ainda, a linha de transição que delimitava o lóbulo da fase Stg em MFA e BPA deixa de ser *contínua*, como nos casos (e<sub>0</sub>) e (f<sub>1</sub>) apresentados na Figura 3.1, e passa a ser *descontínua* em HCA. A análise desta terceira fase Stg no modelo assintótico de spin-1/2 recai no caso antiferromagnético da transição G-LC, ainda não analisado anteriormente na seção 3.2, onde as equações assumem a forma

$$\tilde{j} = -\frac{1}{4}j(1+\bar{k}+\bar{\ell}), \qquad \tilde{h} = \frac{1}{2}(\bar{\mu}+\bar{h}) + \frac{1}{4}z(1+\bar{k}+\bar{\ell}),$$
(3.16)

$$\bar{\mu} = -\bar{h} - \frac{1}{2}z(1 + \bar{k} + \bar{\ell}), \qquad t_{\rm c} = -\frac{1}{4}(1 + \bar{k} + \bar{\ell})z\phi(z), \qquad (3.17)$$

onde  $\tilde{j}$  e  $\tilde{h}$  são os parâmetros do modelo de spin-1/2 assintótico expressos em termos dos parâmetros do modelo DLG  $j, \bar{k}, \bar{\ell}, \bar{\mu} \in \bar{h}$ . A condição para determinar a fronteira real



Figura 3.6: Diagramas de fases  $t/z \times \bar{\mu}/z$  obtidos para o modelo DLG em HCA com  $\bar{h} = 0$ e  $\omega = 4 \times 10^4$ . As possíveis fases são: LE (líquido-expandida), LC (líquido-condensada), G (gasosa) e Stg (alternada), onde a fase Stg pode apresentar distintas configurações ( $m_a$ ,  $m_b$ ,  $m_c$ ) na rede triangular: (0,0, -), (0, -, -) e (0, +, +).



Figura 3.7: Diagramas de pressão adimensional  $\beta \Pi a_0 = -\psi$  por temperatura reduzida t/z obtidos para o modelo DLG em HCA com  $\bar{h} = 0$  e  $\omega = 4 \times 10^4$ . Os valores de  $(\bar{k}, \bar{\ell})$  para cada diagrama são os mesmos apresentados nas respectivas Figuras 3.6.

entre os casos (g<sub>2</sub>)-(g<sub>3</sub>) e (h<sub>2</sub>)-(h<sub>3</sub>) é determinada quando a temperatura  $t_c$  do modelo se anula, obtendo

$$\bar{\ell} = -(1+\bar{k}).$$
 (3.18)

Essa condição também é obtida pela análise do estado fundamental do modelo DLG para temperatura nula. Analisando o hamiltoniano DLG dado na Eq. (2.1), podemos obter as equações que determinam a posição das linhas de transição de primeira ordem para as fases ordenadas no limite de temperatura nula nos diagramas de fases típicos  $t/z \times \bar{\mu}/z$ ,

G/Stg 
$$(0,0,-)$$
:  $\frac{\bar{\mu}}{z} = 0,$  (3.19)

Stg 
$$(0,0,-)/$$
Stg  $(0,+,+):$   $\frac{\bar{\mu}}{z} = -\frac{1}{2}(1+\bar{k}+\bar{\ell}),$  (3.20)

Stg 
$$(0, +, +)/LC$$
:  $\frac{\bar{\mu}}{z} = -(1 + \bar{k} + \bar{\ell}),$  (3.21)

onde recuperamos a condição (3.18) ao igualarmos qualquer par delas. A Figura 3.8 apresenta dois diagramas  $\bar{\mu}/z \times \bar{k}$  do estado fundamental (limite de temperatura nula) do modelo DLG, onde o parâmetro  $\bar{\ell}$  foi mantido fixo em dois valores distintos que representam respectivamente as regiões (g<sub>3</sub>) e (h<sub>3</sub>), e as linhas são traçadas de acordo com as Eqs. (3.20–3.21). Podemos notar que o ponto de encontro das linhas de transição não se altera em relação ao parâmetro  $\bar{\mu}/z$ , mantendo sempre a posição em  $\bar{\mu}/z = 0$ , de forma que a mudança no parâmetro  $\bar{\ell}$  só faz com que esse ponto se desloque em relação ao eixo  $\bar{k}$ .

Nas Figuras 3.9 e 3.10 apresentamos os perfis de magnetização referentes à fase Stg obtida em MFA com redes bipartidas e em HCA com redes tripartidas, respectivamente. No perfil de magnetização obtido em MFA com redes bipartidas com  $\bar{\mu}/z$  constante (Figura 3.9), para baixas temperaturas o sistema se encontra na fase LC com magnetização saturada em  $m_a = m_b = +1$ . À medida que a temperatura aumenta o sistema sofre uma transição de fase descontínua para a fase Stg, onde as magnetizações nas duas sub-redes apresentam valores distintos entre (0, -). De forma contínua, à medida que a temperatura aumenta, a magnetização assume um valor negativo próximo de -1, indicando o sistema na fase LE  $(m_a = m_b = -1)$ .

Na Figura 3.10 temos os perfis de magnetização referente às três fases Stg ob-



Figura 3.8: Diagrama  $\bar{\mu}/z \times \bar{k}$  do estado fundamental do modelo DLG em HCA para dois valores distintos de  $\bar{\ell}$ . A nomenclatura das fases é a mesma apresentada nas figuras anteriores, enquanto o ponto multifásico (**I**) representa agora o encontro, à temperatura nula, das várias transições de fases descontínuas.

tidas em HCA com redes tripartidas no diagrama do caso  $(h_3)$  — Figura 3.6. No primeiro perfil (Figura 3.10-(a)) realizado em t/z = 0,03, obtemos em valores menores de  $\bar{\mu}/z$  a presença da fase Stg de configuração  $(m_a, m_b, m_c) = (0,0, -)$ . À medida que aumentamos o valor de  $\bar{\mu}/z$ , o sistema sofre uma transição de primeira ordem para uma fase Stg de configuração  $(m_a, m_b, m_c) = (0, +, +)$ , e depois uma transição também descontínua para a fase LC, de configuração saturada  $(m_a, m_b, m_c) = (+, +, +)$ . No segundo perfil (Figura 3.10-(b)) realizado em t/z = 0,9, temos a representação da terceira fase Stg de configuração  $(m_a, m_b, m_c) = (0, -, -)$ , e as duas transições de primeira ordem para fases paramagnéticas com valores iguais nas três sub-redes  $m_a = m_b = m_c$ .

#### 3.4 Modelo teórico versus dados experimentais

Uma comparação entre resultados experimentais e aqueles obtidos por meio de uma modelagem teórica foi apresentado nos trabalhos do modelo DLG em BPA [60, 61] e em MFA com redes bipartidas [62]. Para realizar tal comparativo é necessário cuidado ao relacionar os dados retirados dos gráficos experimentais com as respectivas variáveis teóricas. Retiramos dos gráficos experimentais de monocamadas os dados relativos de temperaturas de transição, as pressões laterais e as variáveis de área por molécula. O potencial grande-canônico extensivo de um sistema bidimensional está relacionado com a



Figura 3.9: Perfil da magnetização m por temperatura reduzida t/z da fase Stg em MFA com redes bipartidas. Os valores de  $(\bar{k}, \bar{\ell})$  escolhidos (apresentados no gráfico) fazem referência ao diagrama  $\bar{\mu}/z \times t/z$  do caso (f<sub>0</sub>) apresentado na Figura 3 do anexo [63] com corte em  $\bar{\mu}/z = -11,0$ . As linhas espessas indicam os ramos de soluções termodinamicamente estáveis e as linhas delgadas as soluções metaestáveis.



Figura 3.10: Perfil da magnetização m por potencial químico adimensional  $\bar{\mu}/z$  das fases Stg em HCA com redes tripartidas. Os dois perfis são referentes às três fases Stg, de configurações  $(m_a, m_b, m_c)$  distintas, presentes no diagrama  $\bar{\mu}/z \times t/z$  do caso  $(h_3)$  — Figura 3.6 — com os valores de  $(\bar{k}, \bar{\ell}, t/z)$  apresentados no gráfico. As linhas espessas indicam os ramos de soluções termodinamicamente estáveis e as linhas delgadas as soluções metaestáveis. Em (a), o eixo em m = 0 foi duplicado para uma melhor visualização das soluções termodinamicamente estáveis das duas fases Stg distintas e a transição de primeira ordem entre elas.

pressão lateral  $\Pi$  e área total  $A_t$  por meio da relação de Euler

$$\Psi = -\Pi A_{\rm t}.\tag{3.22}$$

No modelo DLG, a área total é fixa, dada por  $A_t = Na_0$  onde N é o número total de sítios, tanto os vazios — isto é, ocupados por moléculas de água — quanto os ocupados por um molécula lipídica e  $a_0$  a área de um sítio. Assim, o potencial grandecanônico é

$$\beta \Psi = N\psi = \frac{A_{\rm t}}{a_0}\psi = -\beta \Pi A_{\rm t} \tag{3.23}$$

e obtemos uma expressão intensiva para a pressão lateral

$$\beta \Pi = -\frac{\psi}{a_0}.\tag{3.24}$$

Da mesma forma que fizemos com os demais parâmetros desse trabalho, podemos definir uma pressão lateral adimensional, expressando o potencial termodinâmico grande-canônico em unidades de J,

$$\bar{\Pi} = \frac{\Pi}{J} = -\frac{\psi}{ja_0} = -\frac{\psi t}{a_0}.$$
(3.25)

Geralmente, os valores de pressão lateral experimental são expressos em newtons/metro (N/m) e para relacionar a pressão lateral do modelo teórico com esses valores é necessário conhecer a escala de energia do parâmetro J, que pode ser obtida através da relação da temperatura crítica do sistema experimental  $T_c$ , dada em kelvin, com a temperatura crítica adimensional do modelo  $t_c$ ,

$$t_{\rm c} = \frac{k_{\rm B}T_{\rm c}}{J} \longrightarrow J = \frac{k_{\rm B}T_{\rm c}}{t_{\rm c}}.$$
 (3.26)

Para melhorar a concordância entre os resultados do ajuste do modelo teórico com os dados experimentais, introduzimos um fator de correção que relaciona a temperatura crítica na aproximação adotada com a temperatura crítica exata do modelo de Ising ferromagnético de spin-1/2 em uma rede triangular bidimensional<sup> $\diamond$ </sup>,

$$\varphi(z) = \frac{t_{\rm c}(z)}{t_{\rm c}^{\rm exato}(\Delta)}.$$
(3.27)

Utilizando os valores de temperatura crítica, dados em termos da coordenação z, para as diferentes aproximações apresentadas na Tabela 3.1, temos os fatores de correção para cada caso listados na Tabela 3.2.

	MFA	BPA	HCA
$\varphi(z=6)$	1,64792	1,35476	1,29661

Tabela 3.2: Fatores de correção para as três diferentes aproximações em que o ajuste do modelo teórico com resultados experimentais foram realizados. O fator de correção é definido pela expressão (3.27), onde as temperaturas críticas utilizadas são definidas na Tabela 3.1.

Incorporamos o fator de correção  $\varphi^{\oplus}$  à expressão da pressão lateral,

$$\bar{\Pi} = -\frac{\varphi\psi t}{a_0}.\tag{3.28}$$

A seguir, vamos apresentar o ajuste do modelo teórico realizado em HCA com os resultados experimentais de dois FLs: DMPC e DPPC, e compará-los com os ajustes já presentes na literatura realizados em MFA [62] e BPA [60, 61]. Esses dois FLs zwitteriônicos são saturados, com duas caudas hidrocarbônicas possuindo 14 e 16 carbonos e com temperaturas críticas geralmente aceitas como sendo aproximadamente 20°C e 40°C, respectivamente.

#### 3.4.1 DMPC

Os dados experimentais do FL DMPC utilizados foram extraídos da Ref. [99], com base na comparação feita entre diferentes trabalhos que foi realizado na Ref. [61]. Na Tabela 3.3, listamos os dados experimentais referentes à área de ocupação por lipídio na fase desordenada a, pressão lateral  $\Pi$  e temperatura T. Para o ajuste teórico, foi utilizada a área  $a_0$ , associada ao parâmetro de rede, coincidindo com a área ocupada pelo FL no estado ordenado,  $a_0 = a_{\rm ord} = 46.9 \text{Å}^2$ . Para o parâmetro de degenerescência  $\omega$ , o valor

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup>Um dos motivos para adotarmos a coordenação z = 6 para as futuras análises é a fase LC apresentar um empacotamento hexagonal dos lipídios.

<sup>&</sup>lt;sup>®</sup>Não confundir este fator de correção  $\varphi$  com o fator  $\phi$  definido na Tabela 3.1.

é estimado em $\omega \approx 4 \times 10^4$	[42]. Alé	m disso,	o parâmetro	de campo	$\operatorname{externo}$	do	modelo
DLG é tomado $\bar{h} = 0$ .							

$a(\text{\AA}^2)$	$\Pi ({\rm mN/m})$	$T(^{\circ}C)$
$57,\!4372$	21,7682	12
$56,\!9653$	22,9849	13
56,0887	$25,\!4179$	14
$55,\!2798$	$27,\!4935$	15
$53,\!8639$	31,2864	16
$53,\!3245$	32,7892	17
$52,\!6503$	34,5783	18
52,0437	36,0100	19
Ponto cr	ítico	
48,0704	43,3160	20

Tabela 3.3: Tabela compilada nas Refs. [2, 61] com os dados experimentais extraídos da Ref. [99], relativos à transição de primeira ordem LC-LE para o DMPC. A última linha da tabela é referente ao ponto crítico  $(a_c, \Pi_c, T_c)$ .

Para ajustar ou calcular os demais parâmetros do modelo, que consistem em  $(m, q, \bar{\mu}, t, \bar{k} \in \bar{\ell})$ , devemos seguir os seguintes passos:

- Ajustar o ponto crítico: Escolhemos inicialmente os valores de k e l. Resolvemos as relações de recorrência (x, y), que são as variáveis auxiliares para as equações de estado (m, q), e as duas Eqs. (2.31–2.32) de condição crítica. Pela equação da pressão lateral (3.28) verificamos o quão longe este chute inicial está do valor da pressão crítica experimental;
- Fixando k ou l: Escolhemos um desses dois parâmetros para manter fixo, e resolvemos o conjunto de equações do passo anterior mais a condição da pressão lateral crítica, obtendo o conjunto de soluções para (m, q, μ, t, k ou l);
- Perturbando k ou l: Ao perturbar levemente o parâmetro mantido fixo, obtemos um conjunto (curva) de valores (k, l) que satisfazem as condições críticas de pressão lateral e temperatura;
- Ajustar um ponto de coexistência: Depois de obter os pontos que ajustam o ponto crítico experimental, precisamos restringi-los de forma a encontrar um ponto que também reproduza alguma temperatura e pressão lateral de coexistência experimental. Neste caso escolhemos o primeiro ponto da Tabela 3.3 como o ponto de

coexistência a ser ajustado. Com o valor de  $t_c$  calculamos o valor do parâmetro J, determinado pela expressão (3.26). Com o valor de J determinamos o valor da temperatura de coexistência  $t_{coex}$ , e ajustamos ( $\bar{k}, \bar{\ell}$ ) de tal forma que a linha de primeira ordem se ajuste somente a um ponto experimental de coexistência além do ponto crítico.

Na Tabela 3.4 temos os valores obtidos pelo processo de ajuste. A linha de transição de primeira ordem ajustada pelo ponto crítico e um ponto de coexistência é apresentado no diagrama  $\Pi \times T$  (Figura 3.11). Uma vez que os dados experimentais foram os mesmos utilizados nos ajustes em MFA [62] e BPA [60, 61], apresentamos também na Figura 3.11 a comparação das curvas ajustadas nestas outras aproximações. Podemos notar que, em relação à curva em MFA, as aproximações BPA e HCA estão em melhor concordância com os pontos experimentais, entretanto, a curva em HCA não apresenta nenhuma melhora significativa em relação a BPA, sendo praticamente indistinguível.

Apesar das curvas de coexistência para BPA e HCA serem extremamente próximas, quando traçamos os perfis dos parâmetros de ordem (m, q) podemos ver uma clara diferença em seus valores (Figura 3.12). As curvas de coexistência no diagrama  $\Pi \times T$  em BPA e HCA coincidem ao acaso, uma vez que as equações utilizadas para obtê-las são completamente diferentes. Os perfis apresentados para BPA e HCA representam os valores dos parâmetros de ordem no centro dos seus respectivos grafos, árvore de Cayley [60, 61] e cacto de Husimi.

Na Figura 3.13 apresentamos uma comparação entre as isotermas teóricas obtidas pelo ajuste em HCA e as isotermas experimentais obtidas para o DMPC. O modelo DLG simplifica as áreas de ocupação na rede considerando uma área fixa por sítio  $a_0$  que equivale à área mínima do estado ordenado  $a_0 \equiv a_{\text{ord}}$ . Entretanto, experimentalmente a área do estado desordenado  $a_d$  varia bastante com a temperatura e os sítios vacantes na verdade podem ser ocupados por um aglomerado de moléculas de água. Assim, quando plotamos os pontos experimentais referentes aos valores de área por lipídio, que considera a área de ocupação por lipídio na fase desordenada, junto das isotermas teóricas, vemos a discordância entre os resultados. Para melhorar a concordância entre os resultados do modelo teórico e os experimentais seria necessário considerar um modelo DLG mais apurado, que levasse em consideração as diferenças nas áreas de ocupação por molécula lipídica e de aglomerados de água, o que está além do escopo deste trabalho.

<b>DMPC</b> (dupla cauda de 14 carbonos)			
Parâmetros de entrada			
z		6	
$ar{h}$		0	
$\omega$		$4 \times 10^4$	
$a_0 (\text{\AA}^2)$		46,9	
Ponto crítico experimental			
$T_{\rm c}$ (°C)		20	
$\Pi_{\rm c} ({\rm mN/m})$		43,3160	
Ponto ao longo da linha de coexistência	a experimental		
$T_{\rm coex}$ (°C)		12	
$\frac{\Pi_{\rm coex} \ (mN/m)}{}$		21,7682	
Nível de aproximação	MFA	BPA	HCA
Parâmetros ajustados			
$ar{k}$	$8,\!45139$	6,51200	6,00501
$\overline{\ell}$	10,87713	9,30161	8,86654
Parâmetros críticos calculados			
$a_{\rm c}~({\rm \AA}^2)$	46,954	$47,\!1922$	47,2317
$t_{ m c}/z$	1,02569	0,8751	0,8338
$ar{\mu}_{ m c}/z$	-7,24775	-5,30818	-4,8314
m <sub>c</sub>	-0,07394	-0,08289	-0,06350
Parâmetros da linha de coexistência ca	lculados		
$t_{ m coex}/z$	0,997699	0,851182	0,81111
$-\bar{\mu}_{ m coex}/z$	-8,715399	-6,85531	-6,37944
Escala de energia $J, J_0 = 6,36 \times 10^{-21}$ j	oules		
J (joules)	$6,5767 \times 10^{-22}$	$7,709 \times 10^{-22}$	$8,089 \times 10^{-22}$
$z J  ilde{\phi}(z)$ (joules)	$6,5027 \times 10^{-21}$	$6,27 \times 10^{-21}$	$6,29 \times 10^{-21}$

Tabela 3.4: Parâmetros  $(\bar{k},\bar{\ell})$  ajustados para reproduzir a temperatura e pressão críticas  $(T_{\rm c},\Pi_{\rm c})$  e de coexistência  $(T_{\rm coex},\Pi_{\rm coex})$  experimentais do DMPC. Resultados do modelo nas várias aproximações: área crítica por molécula  $(a_{\rm c})$ , temperatura crítica reduzida  $(t_{\rm c}/z)$ , potencial químico crítico  $(\bar{\mu}_{\rm c}/z)$ , magnetização crítica  $(m_{\rm c})$ , temperatura reduzida de coexistência  $(t_{\rm coex}/z)$ , potencial químico de coexistência  $(\bar{\mu}_{\rm coex}/z)$  e escala de energia (J);  $J_0$  é o valor de referência para MFA, retirado da Tabela 3 da Ref. [42].



Figura 3.11: Diagrama de fases temperatura  $(T) \times$  pressão lateral (II) para o DMPC. As linhas tracejadas representam a transição de fase de primeira ordem entre as fases LE-LC que termina em um ponto crítico ( $\bullet$ ), obtidas pelo modelo DLG em MFA (linha espessa) [62] e em BPA (linha delgada) [60, 61]. A linha contínua vermelha corresponde à mesma linha obtida em HCA. Os dados experimentais ( $\Delta$ ) estão listados na Tabela 3.3.



Figura 3.12: Perfis dos parâmetros de ordem da magnetização m e da densidade q em função da temperatura ao longo da curva de coexistência numericamente ajustada para o DMPC. A linha tracejada espessa é referente aos resultados de MFA, a linha tracejada delgada a BPA e a linha contínua vermelha a HCA. A escolha de uma escala logarítmica para q foi motivada visando uma melhor visualização dos perfis, visto que eles se acumulam muito próximos a q = 1.



Figura 3.13: Parte superior: isotermas teóricas obtidas através do modelo DLG em HCA, utilizando os parâmetros ajustados da Tabela 3.4; ampliação: uma melhor visualização nas proximidades do ponto crítico. Os triângulos vazios ( $\Delta$ ) representam os dados experimentais de área de ocupação por lipídio na fase desordenada *a* e temperatura *T*, listados na Tabela 3.3. Parte inferior: isotermas experimentais, extraídas da Ref. [99]. Tanto as isotermas experimentais quanto as teóricas iniciam na temperatura de 12°C (isoterma de menor pressão de coexistência, que passa pelo ponto *a*), aumentando em passos de 1°C até a temperatura crítica em 20°C, que passa pelo ponto *c*.

#### 3.4.2 DPPC

Para o FL DPPC [28, 99, 100], também após uma comparação feita entre diferentes trabalhos [61], os dados experimentais escolhidos foram retirados da Ref. [99]. Os valores experimentais, assim como o DMPC, são referentes à área de ocupação por lipídio na fase desordenada a, pressão lateral II e temperatura T, e estão dispostos na Tabela 3.5. Para o ajuste teórico temos,  $a_0 = a_{\rm ord} = 48,0\text{Å}^2$  e o parâmetro de degenerescência  $\omega$  estimado em  $\omega \approx 3.5 \times 10^5$  [42], além de tomarmos  $\bar{h} = 0$ .

a (Å <sup>2</sup> )	$\Pi ({\rm mN/m})$	$T(^{\circ}C)$
79,8887	$2,\!8571$	20
$70,\!1051$	$7,\!6397$	25
$61,\!3892$	$16,\!4596$	30
$55,\!2305$	24,4720	35
Ponto cr	ítico	
48,3669	32,9814	40

Tabela 3.5: Tabela compilada nas Refs. [2, 61] com os dados experimentais extraídos da Ref. [99], relativos à transição de primeira ordem LC-LE para o DPPC. A última linha da tabela é referente ao ponto crítico ( $a_c$ ,  $\Pi_c$ ,  $T_c$ ).

Pelo mesmo processo descrito para o DMPC, podemos realizar o ajuste para o DPPC. Os valores ajustados são apresentados na Tabela 3.6. A Figura 3.14 mostra o diagrama  $\Pi \times T$  com a linha de transição de primeira ordem ajustada pelo ponto crítico e um ponto de coexistência, que no caso do DPPC foi escolhido o penúltimo ponto, ao invés do último, como foi escolhido para o DMPC. Para o DPPC conseguimos apenas comparar os resultados de HCA com BPA [60, 61], pois não foi possível ajustar os dados experimentais em MFA. Da mesma forma que o DMPC, a curva de coexistência em HCA não apresenta nenhuma diferença significativa em relação a BPA. Assim como para o DMPC, as curvas de coexistência no diagrama  $\Pi \times T$  em BPA e HCA coincidem ao acaso, e podemos verificar pelos perfis dos parâmetros de ordem m e q uma pequena diferença em seus valores (Figura 3.15). Também apresentamos uma comparação entre as isotermas teóricas obtidas pelo ajuste em HCA e as isotermas experimentais na Figura 3.16. A justificativa para o ajuste das isotermas teóricas serem tão divergentes dos pontos experimentais segue a mesma do DMPC.

<b>DPPC</b> (dupla cauda de 16 carbonos)		
Parâmetros de entrada		
z	6	
$ar{h}$	0	
$\omega$	$3,5 \times 10^5$	
$a_0 (\text{\AA}^2)$	48,0	
Ponto crítico experimental		
$T_{\rm c}$ (°C)	40	
$\Pi_{\rm c}~({\rm mN/m})$	32,9814	
Ponto ao longo da linha de coexistência	a experimental	
$T_{\rm coex}$ (°C)	25	
$\Pi_{\rm coex} \ ({\rm mN/m})$	$7,\!6397$	
Nível de aproximação	BPA	HCA
1		
Parâmetros ajustados		
$\frac{1}{\bar{k}}$ Parâmetros ajustados $\bar{k}$	10,20970	9,61759
$ \begin{array}{c} \hline \mathbf{P} ar \hat{\mathbf{a}} metros \ ajustados \\ \hline \bar{k} \\ \hline \bar{\ell} \end{array} $	10,20970 11,17619	9,61759 10,67729
Parâmetros ajustados $\bar{k}$ $\bar{\ell}$ Parâmetros críticos calculados	10,20970 11,17619	9,61759 10,67729
Parâmetros ajustados $\bar{k}$ $\bar{\ell}$ Parâmetros críticos calculados $a_c$ (Å <sup>2</sup> )	$     10,20970 \\     11,17619 \\     48,2452 $	9,61759 10,67729 48,2942
Parâmetros ajustados $\bar{k}$ $\bar{\ell}$ Parâmetros críticos calculados $a_{\rm c}$ (Å <sup>2</sup> ) $t_{\rm c}/z$	$     \begin{array}{r}       10,20970 \\       11,17619 \\       48,2452 \\       0,8736 \\     \end{array} $	$9,61759 \\10,67729 \\48,2942 \\0,8343$
Parâmetros ajustados $\bar{k}$ $\bar{\ell}$ Parâmetros críticos calculados $a_c$ (Ų) $t_c/z$ $\bar{\mu}_c/z$	$\begin{array}{c} 10,20970\\ 11,17619\\ \\ 48,2452\\ 0,8736\\ -8,9758\\ \end{array}$	$9,61759 \\10,67729 \\48,2942 \\0,8343 \\-8,4161$
Parâmetros ajustados $\bar{k}$ $\bar{\ell}$ Parâmetros críticos calculados $a_c$ (Ų) $t_c/z$ $\bar{\mu}_c/z$ $m_c$	$\begin{array}{c} 10,20970\\ 11,17619\\ \\ 48,2452\\ 0,8736\\ -8,9758\\ -0,0989\\ \end{array}$	$9,61759 \\ 10,67729 \\ 48,2942 \\ 0,8343 \\ -8,4161 \\ -0,0781 \\ $
Parâmetros ajustados $\bar{k}$ $\bar{\ell}$ Parâmetros críticos calculados $a_c$ (Ų) $t_c/z$ $\bar{\mu}_c/z$ $m_c$ Parâmetros da linha de coexistência ca	$\begin{array}{r} 10,20970\\ 11,17619\\ \\ 48,2452\\ 0,8736\\ -8,9758\\ -0,0989\\ \\ lculados\\ \end{array}$	$9,61759 \\ 10,67729 \\ 48,2942 \\ 0,8343 \\ -8,4161 \\ -0,0781 \\ \end{array}$
Parâmetros ajustados $\bar{k}$ $\bar{\ell}$ Parâmetros críticos calculados $a_c$ (Ų) $t_c/z$ $\bar{\mu}_c/z$ $m_c$ Parâmetros da linha de coexistência ca $t_{coex}/z$	$\begin{array}{c} 10,20970\\ 11,17619\\ \\ 48,2452\\ 0,8736\\ -8,9758\\ -0,0989\\ \\ \hline \\ lculados\\ 0,8317\\ \end{array}$	$9,61759 \\ 10,67729 \\ 48,2942 \\ 0,8343 \\ -8,4161 \\ -0,0781 \\ 0,7943$
Parâmetros ajustados $\bar{k}$ $\bar{\ell}$ Parâmetros críticos calculados $a_c$ (Ų) $t_c/z$ $\bar{\mu}_c/z$ $m_c$ Parâmetros da linha de coexistência ca $t_{coex}/z$ $\bar{\mu}_{coex}/z$	$\begin{array}{r} 10,20970\\ 11,17619\\ \\ 48,2452\\ 0,8736\\ -8,9758\\ -0,0989\\ \hline \\ lculados\\ 0,8317\\ -10,6919\\ \end{array}$	$\begin{array}{r} 9,61759\\ 10,67729\\ 48,2942\\ 0,8343\\ -8,4161\\ -0,0781\\ 0,7943\\ -10,1405\end{array}$
Parâmetros ajustados $\bar{k}$ $\bar{\ell}$ Parâmetros críticos calculados $a_c$ (Ų) $t_c/z$ $\bar{\mu}_c/z$ $m_c$ Parâmetros da linha de coexistência ca $t_{coex}/z$ $\bar{\mu}_{coex}/z$ Escala de energia $J, J_0 = 7,34 \times 10^{-21}$	$\begin{array}{c} 10,20970\\ 11,17619\\ \\ 48,2452\\ 0,8736\\ -8,9758\\ -0,0989\\ \hline \\ 1 culados\\ 0,8317\\ -10,6919\\ \hline \\ joules\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 9,61759\\ 10,67729\\ \\ 48,2942\\ 0,8343\\ -8,4161\\ -0,0781\\ \\ 0,7943\\ -10,1405\end{array}$
Parâmetros ajustados $\bar{k}$ $\bar{\ell}$ Parâmetros críticos calculados $a_c$ (Ų) $t_c/z$ $\bar{\mu}_c/z$ $m_c$ Parâmetros da linha de coexistência ca $t_{coex}/z$ $\bar{\mu}_{coex}/z$ Escala de energia $J, J_0 = 7,34 \times 10^{-21}$ $J$ (joules)	$\begin{array}{c} 10,20970\\ 11,17619\\ \\ 48,2452\\ 0,8736\\ -8,9758\\ -0,0989\\ \\ 1 \\ culados\\ 0,8317\\ -10,6919\\ \\ \hline joules\\ 8,2\times 10^{-22}\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 9,61759\\ 10,67729\\ \\ 48,2942\\ 0,8343\\ -8,4161\\ -0,0781\\ \\ 0,7943\\ -10,1405\\ \\ 8,636\times10^{-22} \end{array}$

Tabela 3.6: Parâmetros  $(\bar{k},\bar{\ell})$  ajustados para reproduzir a temperatura e pressão críticas  $(T_{\rm c},\Pi_{\rm c})$  e de coexistência  $(T_{\rm coex},\Pi_{\rm coex})$  experimentais do DPPC. Resultados do modelo nas várias aproximações: área crítica por molécula  $(a_{\rm c})$ , temperatura crítica reduzida  $(t_{\rm c}/z)$ , potencial químico crítico  $(\bar{\mu}_{\rm c}/z)$ , magnetização crítica  $(m_{\rm c})$ , temperatura reduzida de coexistência  $(t_{\rm coex}/z)$ , potencial químico de coexistência  $(\bar{\mu}_{\rm coex}/z)$  e escala de energia (J);  $J_0$  é o valor de referência para MFA, retirado da Tabela 3 da Ref. [42].



Figura 3.14: Diagrama de fases temperatura  $(T) \times$  pressão lateral (II) para o DPPC. As linhas tracejadas representam a transição de fase de primeira ordem entre as fases LE-LC que termina em um ponto crítico ( $\bullet$ ), obtidas pelo modelo DLG em BPA [60, 61]. A linha contínua vermelha corresponde à mesma linha obtida em HCA. Os dados experimentais ( $\Delta$ ) estão listados na Tabela 3.5.



Figura 3.15: Perfis dos parâmetros de ordem da magnetização m e da densidade q em função da temperatura ao longo da curva de coexistência numericamente ajustada para o DPPC. A linha tracejada delgada é referente aos resultados de BPA e a linha contínua vermelha a HCA.



Figura 3.16: Parte superior: isotermas teóricas obtidas através do modelo DLG em HCA, utilizando os parâmetros ajustados da Tabela 3.6; ampliação: uma melhor visualização nas proximidades do ponto crítico. Os triângulos vazios ( $\Delta$ ) representam os dados experimentais de área de ocupação por lipídio na fase desordenada *a* e temperatura *T*, listados na Tabela 3.5. Parte inferior: isotermas experimentais, extraídas da Ref. [99]. Tanto as isotermas experimentais quanto as teóricas iniciam na temperatura de 20°C (isoterma de menor pressão de coexistência), aumentando em passos de 5°C até a temperatura crítica em 40°C.

# 4

### Considerações finais

Ao longo deste trabalho realizamos o estudo do modelo DLG na aproximação de pares no cacto de Husimi tripartido (HCA). Esta análise do modelo DLG em três subredes permitiu uma investigação mais apropriada da fase Stg, que havia sido analisada anteriormente em MFA com redes bipartidas [62, 63] e em BPA na árvore de Cayley [60], uma vez que o estado ordenado do modelo de Ising antiferromagnético de spin-1/2 em uma rede triangular (z = 6), na presença de um campo magnético, é não trivial devido à frustração geométrica da rede. Nessa investigação, constatamos que, para determinada combinação de parâmetros do hamiltoniano, a bolha única da fase Stg é substituída por uma estrutura de lóbulo duplo. A diferença dos resultados obtidos para o modelo DLG em HCA no cacto de Husimi com os obtidos em MFA com redes bipartidas [62, 63] e em BPA na árvore de Cayley [60] consistem em: a linha crítica que delimitava o lóbulo da fase Stg é, agora, uma linha de transição de primeira ordem e as topologias com fase Stg ocorrem para valores de  $\bar{k} < 0$ . Ainda, mostramos que as regiões intermediárias — associadas à ocorrência de transições descontínuas entre duas fases LE distintas presentes no diagrama  $\bar{k} \times \bar{\ell}$  que sumarizam as possíveis topologias observadas para o modelo DLG em MFA [62, 63], são intrínsecas a esta aproximação, e desaparecem na análise do modelo DLG em HCA no cacto de Husimi. Além disso, as regiões (e's) e (f's) que possuem a fase Stg são divididas em três pares de topologias, podendo conter de um até três lóbulos de fases Stg.

Traçamos um comparativo entre os resultados numéricos adquiridos através do modelo teórico com resultados experimentais presentes na literatura [99] associados à transição LE-LC em monocamadas de Langmuir dos FLs zwitteriônicos DMPC e DPPC. Como essa comparação teoria versus experimentos havia sido realizada anteriormente para o modelo DLG em MFA com redes bipartidas [62] e em BPA na árvore de Cayley [60, 61], utilizamos esses mesmos dados experimentais neste trabalho, possibilitando uma comparação dos ajustes obtidos através das várias aproximações.

## Referências

- KAGANER, V. M., MÖHWALD, H. & DUTTA, P., Structure and phase transitions in Langmuir monolayers, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 779–819 (1999).
- DE OLIVEIRA, F. O., Modelagem teórica de monocamadas anfifilicas: O gás de rede de Doniach em aproximação de pares, Dissertação de mestrado (Universidade Estadual de Campinas, 2016).
- FRANKS, F., Water A comprehensive treatise, Volume 4: Aqueous solutions of amphiphiles and macromolecules (Plenum Press, London, 2013), Chap. 1.
- 4. LAMY-FREUND, M. T. & RISKE, K. A., The peculiar thermo-structural behavior of the anionic lipid DMPG, Chem. Phys. Lipids **122**, 19–32 (2003).
- TAMASHIRO, M. N., BARBETTA, C., GERMANO, R. & HENRIQUES, V. B., Phase transitions and spatially ordered counterion association in ionic-lipid membranes: A statistical model, Phys. Rev. E 84, 031909 (2011).
- HENRIQUES, V. B., GERMANO, R., LAMY, M. T. & TAMASHIRO, M. N., Phase transitions and spatially ordered counterion association in ionic-lipid membranes: theory versus experiment, Langmuir 27, 13130–13143 (2011).
- SINGER, S. J. & NICOLSON, G. L., The fluid mosaic model of the structure of cell membranes, *Science* 175, 720–731 (1972).
- KOYNOVA, R. & CAFFREY, M., Phases and phase transitions of the phosphatidylcholines, *Biochim. Biophys. Acta* 1376, 91–145 (1998).
- CUNNINGHAM, B. A., BROWN, A.-D., WOLFE, D. H., WILLIAMS, W. P. & BRAIN, A., Ripple phase formation in phosphatidylcholine: effect of acyl chain relative length, position, and unsaturation, *Phys. Rev. E* 58, 3662–3672 (1998).
- AKABORI, K. & NAGLE, J. F., Structure of the DMPC lipid bilayer ripple phase, Soft Matter 11, 918–926 (2015).

- GORTER, E. & GRENDEL, F., On bimolecular layers of lipoids on the chromocytes of the blood, J. Exp. Med. 41, 439–443 (1925).
- MARSH, D., Lateral pressure in membranes, *Biochim. Biophys. Acta* 1286, 183–223 (1996).
- FRANKLIN, B., BROWNRIGG, W. & FARISH, M., Of the stilling of waves by means of oil. Extracted from sundry letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish, Phil. Trans. 64, 445–460 (1774).
- 14. TAYLOR, J., In search of more solutions, More ideas for problem solving activities (ed. TAYLOR, J.) (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995), Chap. 9.
- WANG, D. N., STIEGLITZ, H., MARDEN, J., TAMM, L. K. & FRANKLIN, B., Benjamin Franklin, Philadelphia's favorite son, was a membrane biophysicist, Biophys. J. 104, 287–291 (2013).
- 16. POCKELS, A., Surface tension, Nature 43, 437–439 (1891).
- LANGMUIR, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. J. Am. Chem. Soc. 39, 1848–1906 (1917).
- 18. Katharine Burr Blodgett Obituary, *Physics Today* **33**, 107 (1980).
- GRAGSON, D. E., BEAMAN, D. & PORTER, R., Using compression isotherms of phospholipid monolayers to explore critical phenomena. A biophysical chemistry experiment, J. Chem. Educ. 85, 272–275 (2008).
- BANVILLE, M., CAILLÉ, A. & ALBINET, G., Description of monolayers of discotic molecules at air-water interface with spin one models including vacancies and nesting of pairs, J. Phys. (Paris) 46, 101–107 (1985).
- 21. PALLAS, N. R. & PETHICA, B. A., First-order phase transitions and equilibrium spreading pressures in lipid and fatty acid monolayers, *Langmuir* 9, 361–362 (1993).
- HIFEDA, Y. F. & RAYFIELD, G. W., Evidence for first-order phase transitions in lipid and fatty acid monolayers, *Langmuir* 8, 197–200 (1992).
- 23. ARRIAGA, L. R., LÓPEZ-MONTERO, I., IGNÉS-MULLOL, J. & MONROY, F., Domain-growth kinetic origin of nonhorizontal phase coexistence plateaux in Lang-

muir monolayers: Compression rigidity of a raft-like lipid distribution, J. Phys. Chem. B 114, 4509–4520 (2010).

- DENICOURT, N., TANCRÈDE, P. & TEISSIÉ, J., The main transition of dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers: A liquid expanded to solid condensed high order transformation, *Biophys. Chem.* 49, 153–162 (1994).
- LÖSCHE, M. & MÖHWALD, H., Impurity controlled phase transitions of phospholipid monolayers, *Eur. Biophys. J.* 11, 35–42 (11984).
- MCCONNELL, H. M., Structures and transitions in lipid monolayers at the airwater interface, Annu. Rev. Phys. Chem. 42, 171–195 (1991).
- SCHNEIDER, P. B., WELZEL, M. M. & CAMMENGA, H. K., "Ghost-isotherms". Problems with cleaning Langmuir troughs, Langmuir 11, 1846–1848 (1995).
- SUDJARWO, W. A. A. & TOCA-HERRERA, J. L., Unraveling complex hysteresis phenomenon in 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine monolayer: insight into factors influencing surface dynamics, Int. J. Mol. Sci. 24, 16252 (2023).
- BARET, J.-F. & FIRPO, J.-L., A spin-1 Ising model to describe amphiphile monolayer phase transition, J. Colloid Interface Sci. 94, 487–496 (1983).
- LEGRÉ, J. P., FIRPO, J. L. & ALBINET, G., Mean-field simulation in a renormalization-group procedure and application to amphiphilic monolayers, *Phys. Rev. A* 31, 1703–1706 (1985).
- PĘKALSKI, A., Phase diagrams for a model of a lipid monolayer, *Eur. Biophys. J.* 16, 39–44 (1988).
- BUZANO, C. & EVANGELISTA, L. R., The phase transition in amphiphilic monolayers: Isotherms in the cluster variation method, J. Phys.: Condens. Matter 6, 5323-5334 (1994).
- LAVIS, D. A. & BELL, G. M., Statistical mechanics of lattice systems, Vol. 1: Closed-form and exact solutions (Springer-Verlag, Berlin, 1999), Sec. 7.4: Phase transitions in amphipatic monolayers, pp. 181–187.
- MARSH, D., Structural and thermodynamic determinants of chain-melting transition temperatures for phospholipid and glycolipids membranes, *Biochim. Biophys.* Acta 1798, 40–51 (2010).

- HARKINS, W. D., YOUNG, T. F. & BOYD, E., The thermodynamics of films: energy and entropy of extension and spreading of insoluble monolayers, J. Chem. Phys. 8, 954–965 (1940).
- PALLAS, N. R. & PETHICA, B. A., Liquid-expanded to liquid-condensed transition in lipid monolayers at the air/water interface, Langmuir 1, 509–513 (1985).
- MOORE, B. G., KNOBLER, C. M., AKAMATSU, S. & RONDELEZ, F., Phase diagram of Langmuir monolayers of pentadecanoic acid: quantitative comparison of surface pressure and fluorescence microscopy results, J. Phys. Chem. 94, 4588–4595 (1990).
- HELLER, H., SCHAEFER, M. & SCHULTEN, K., Molecular dynamics simulation of a bilayer of 200 lipids in the gel and in the liquid crystal phase, J. Phys. Chem. 97, 8343–8360 (1993).
- NAGLE, J. F., Theory of biomembrane phase transitions, J. Chem. Phys. 58, 252–264 (1973).
- DONIACH, S., Thermodynamic fluctuations in phospholipid bilayers, J. Chem. Phys. 68, 4912–4916 (1978).
- 41. PINK, D. A., GEORGALLAS, A. & ZUCKERMANN, M. J., Phase transitions and critical indices of a phospholipid bilayer model, *Z. Physik B* **40**, 103–110 (1980).
- CAILLÉ, A., PINK, D., DE VERTEUIL, F. & ZUCKERMANN, M. J., Theoretical models for quasi-two-dimensional mesomorphic monolayers and membrane bilayers, *Can. J. Phys.* 58, 581–611 (1980).
- MOURITSEN, O. G., Theoretical models of phospholipid phase transitions, Chem. Phys. Lipids 57, 179–194 (1991).
- BLOOM, M., EVANS, E. & MOURITSEN, O. G., Physical properties of the fluid lipid-bilayer component of cell membranes: a perspective, Q. Rev. Biophys. 24, 293–397 (1991).
- GUIDI, H. S. & HENRIQUES, V. B., Lattice solution model for order-disorder transitions in membranes and Langmuir monolayers, *Phys. Rev. E* 90, 052705 (2014).
- ONSAGER, L., Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition, *Phys. Rev.* 65, 117–149 (1944).

- KAUFMAN, B. & ONSAGER, L., Crystal statistics. III. Short-range order in a binary Ising lattice, *Phys. Rev.* 76, 1244–1252 (1949).
- ONSAGER, L., Discussion remark (Spontaneous magnetisation of the two-dimensional Ising model), Nuovo Cim. (Suppl. 2) 6, 261–262 (1949).
- YANG, C. N., The spontaneous magnetization of a two-dimensional Ising model, *Phys. Rev.* 85, 808–816 (1952).
- 50. BAXTER, R. J., Onsager and Kaufman's calculation of the spontaneous magnetization of the Ising model, J. Stat. Phys. 145, 518–548 (2011).
- 51. BLUME, M., EMERY, V. J. & GRIFFITHS, R. B., Ising model for the  $\lambda$  transition and phase separation in He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> mixtures, *Phys. Rev. A* 4, 1071–1077 (1971).
- MUKAMEL, D. & BLUME, M., Ising model for tricritical points in ternary mixtures, Phys. Rev. A 10, 610–617 (1974).
- 53. LAJZEROWICZ, J. & SIVARDIÈRE, J., Spin-1 lattice-gas model. I. Condensation and solidification of a simple fluid, *Phys. Rev. A* **11**, 2079–2089 (1975).
- 54. SIVARDIÈRE, J. & LAJZEROWICZ, J., Spin-1 lattice-gas model. II. Condensation and phase separation in a binary fluid, *Phys. Rev. A* **11**, 2090–2100 (1975).
- 55. SIVARDIÈRE, J. & LAJZEROWICZ, J., Spin-1 lattice-gas model. III. Tricritical points in binary and ternary fluids, *Phys. Rev. A* **11**, 2101–2110 (1975).
- ERCULE, A. & TAMASHIRO, M. N., Multicritical behavior of the ferromagnetic Blume-Emery-Griffiths model with repulsive biquadratic couplings, *Phys. Rev. E* 97, 062145 (2018).
- TAMASHIRO, M. N., BARBETTA, C., GERMANO, R. & HENRIQUES, V. B., Phase transitions and spatially ordered counterion association in ionic-lipid membranes: A statistical model, Phys. Rev. E 84, 031909 (2011).
- HENRIQUES, V. B., GERMANO, R., LAMY, M. T. & TAMASHIRO, M. N., Phase transitions and spatially ordered counterion association in ionic-lipid membranes: Theory versus experiment, Langmuir 27, 13130–13143 (2011).
- SALINAS, S. R. A., *Introduction to statistical physics* (Springer-Verlag, New York, 2001), Sec. 13.2: Mean-field approximation for the Ising model, pp. 263–266.
- DE OLIVEIRA, F. O. & TAMASHIRO, M. N., Phase transitions in phospholipid monolayers: statistical model at the pair approximation, *Phys. Rev. E* 99, 012147 (2019).
- 61. DE OLIVEIRA, F. O. & TAMASHIRO, M. N., Phase transitions in phospholipid monolayers: theory versus experiments, *Langmuir* **35**, 3848–3858 (2019).
- 62. VIGNOTO, C. P. B., Modelagem teórica de monocamadas anfifílicas: gás de rede de Doniach em redes bipartidas na aproximação de campo médio, Dissertação de mestrado (Universidade Estadual de Campinas, 2020).
- 63. VIGNOTO, C. P. B. & TAMASHIRO, M. N., The Doniach lattice gas on bipartite lattices in the mean-field approximation, preprint, 2024.
- BETHE, H. A., Statistical theory of superlattices, Proc. R. Soc. A 150, 552–575 (1935).
- GUJRATI, P. D., Bethe or Bethe-like lattice calculations are more reliable than conventional mean-field calculations, *Phys. Rev. Lett.* 74, 809–812 (1995).
- 66. PEIERLS, R., Statistical theory of superlattices with unequal concentrations of the components, *Proc. R. Soc. A* **154**, 207–222 (1936).
- PEIERLS, R., Statistical theory of adsorption with interaction between the adsorbed atoms, Proc. Cambridge Phil. Soc. 32, 471–476 (1936).
- HUANG, K., Statistical mechanics, 2nd ed. (Wiley, New York, 1987), Sec. 14.5: The Bethe–Peierls approximation, pp. 357–361.
- PATHRIA, R. K., *Statistical mechanics*, 2nd ed. (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996), Sec. 11.6: Ising model in the first approximation, pp. 328–334.
- BAXTER, R. J., *Exactly solved models in statistical mechanics*, 3rd printing (Dover Publications, Mineola/NY, 2007), Chap. 4: Ising model on the Bethe lattice, pp. 47–59.
- LAVIS, D. A. & BELL, G. M., Statistical mechanics of lattice systems, vol. 1: Closed-form and exact solutions (Springer-Verlag, Berlin, 1999), Sec. 7.3: The pair approximation and the Ising model, pp. 178–181.
- 72. HAN, Y., SHOKEF, Y., ALSAYED, A. M., YUNKER, P., LUBENSKY, T. C. & YODH, A. G., Geometric frustration in buckled colloidal monolayers, *Nature* **456**,

898-903 (12008).

- WANNIER, G. H., Antiferromagnetism. The triangular Ising net, Phys. Rev. 79, 357–364 (1950).
- 74. WANNIER, G. H., Antiferromagnetism. The triangular Ising net, Phys. Rev. B 7, 5017–5017 (1973).
- DOMB, C., On the theory of cooperative phenomena in crystals, Adv. Phys. 9, 149–244 (1960).
- BURLEY, D. M., An antiferromagnetic on a triangular lattice using the Ising model, Proc. Phys. Soc. 85, 1163 (1965).
- DÓCZI-RÉGER, J. & HEMMER, P., Phase diagram of the triangular Ising antiferromagnet, *Physica A* 108, 531–545 (1981).
- SCHICK, M., WALKER, J. S. & WORTIS, M., Phase diagram of the triangular Ising model: renormalization-group calculation with application to adsorbed monolayers, *Phys. Rev. B* 16, 2205–2219 (1977).
- 79. TAMASHIRO, M. N. & SALINAS, S. R., Bethe–Peierls approximation for the triangular Ising antiferromagnet in a field, *Phys. Rev. B* 56, 8241–8247 (1997).
- 80. PELIZZOLA, A. & PRETTI, M., Properties of some mean-field-like approximations for the triangular Ising antiferromagnet, *Phys. Rev. B* **60**, 10134–10144 (1999).
- METCALF, B., Phase diagram of a nearest neighbor triangular antiferromagnet in an external field, *Phys. Lett. A* 45, 1–2 (1973).
- JURČIŠINOVÁ, E., JURČIŠIN, M. & BOBÁK, A., First order phase transitions in the antiferromagnetic Ising model on a pure Husimi lattice, *Phys. Lett. A* 378, 1448–1454 (2014).
- 83. ANANIKIAN, N. S., DALLAKIAN, S. K., IZMAILIAN, N. S. & OGANESSYAN, K. A., Strange attractors in an antiferromagnetic Ising model, *Fractals* **05**, 175–185 (1997).
- QIAN, X., WEGEWIJS, M. & BLÖTE, H. W. J., Critical frontier of the triangular Ising antiferromagnet in a field, *Phys. Rev. E* 69, 036127 (2004).
- NYCKEES, S., RUFINO, A., MILA, F. & COLBOIS, J., Critical line of the triangular Ising antiferromagnet in a field from a C3-symmetric corner transfer matrix algorithm, *Phys. Rev. E* 108, 064132 (2023).

- VIVES, E., CASTÁN, T. & PLANES, A., Unified mean-field study of ferro- and antiferromagnetic behavior of the Ising model with external field, Am. J. Phys. 65, 907–913 (1997).
- MONROE, J. L., Phase diagrams of Ising models on Husimi trees. I. Pure multisite interaction systems, J. Stat. Phys. 65, 255–268 (11991).
- MONROE, J. L., Phase diagrams of Ising models on Husimi trees II. Pair and multisite interaction systems, J. Stat. Phys. 67, 1185–1200 (11992).
- 89. MONROE, J. L., A new criterion for the location of phase transitions for spin systems on recursive lattices, *Phys. Lett. A* 188, 80–84 (1994).
- MONROE, J. L., Frustrated Ising systems on Husimi trees, Physica A 256, 217–228 (1998).
- PRETTI, M., A note on cactus trees: variational vs. recursive approach, J. Stat. Phys. 111, 993–1015 (12003).
- BARBOSA, M. A. A. & HENRIQUES, V. B., Frustration and anomalous behavior in the Bell-Lavis model of liquid water, *Phys. Rev. E* 77, 051204 (2008).
- 93. BARBOSA, M. A. A., Termodinâmica da água e dobramento de proteínas: estudo de modelos em rede, Tese de doutorado (Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2008).
- 94. TAMASHIRO, M. N. & SALINAS, S. R. A., A spin-S model on a Bethe lattice, Physica A 211, 124–146 (1994).
- BARTIS, J. T., Thermodynamic equations for tri- or third order critical points, J. Chem. Phys. 59, 5423–5430 (1973).
- BAXTER, R. J., *Exactly solved models in statistical mechanics*, 3rd printing (Dover Publications, Mineola/NY, 2007), Chap. 3: The mean field model, pp. 39–46.
- JURČIŠINOVÁ, E. & JURČIŠIN, M., The Ising model on pure Husimi lattices: A general formulation and the critical temperatures, J. Stat. Phys. 147, 1077–1093 (2012).
- BAXTER, R. J., *Exactly solved models in statistical mechanics*, 3rd printing (Dover Publications, Mineola/NY, 2007), Chap. 6: Duality and star-triangle transformations of planar Ising models, pp. 72–87.

- NIELSEN, L. K., BJØRNHOLM, T. & MOURITSEN, O. G., Thermodynamic and real-space structural evidence of a 2D critical point in phospholipid monolayers, Langmuir 23, 11684–11692 (2007).
- 100. ZUO, Y. Y., CHEN, R., WANG, X., YANG, J., POLICOVA, Z. & NEUMANN,
  A. W., Phase transitions in dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers, *Langmuir* 32, 8501–8506 (2016).
- KIKUCHI, R. & DE FONTAINE, D., On spinodals and swallowtails, Scripta Metallurgica 10, 995–999 (1976).
- 102. Dictionary (online), verbete spinode, acessado: 28/02/2024.
- 103. Collins English Dictionary (online), verbete spinode, acessado: 28/02/2024.
- 104. CALLEN, H. B., Thermodynamics and an introduction to thermostatistics, 2nd ed. (John Wiley e Sons, New York, 1988), Sec. 9.4: Unstable isotherms and first-order phase transitions, pp. 233–243.
- 105. CHAIKIN, P. M. & LUBENSKY, T. C., *Principles of condensed matter physics* (Cambridge University Press, 2000), Sec. 8.7: Nucleation and spinodal decomposition, pp. 479–491.
- 106. ALVES, J. R. & HENRIQUES, V. B., Thermodynamic stability at phase coexistence, Phys. Rev. E 108, 044135 (2023).
- MCNAUGHT, A. D. & WILKINSON, A., *IUPAC Compendium of Chemical Ter*minology, 2nd ed. (the "Gold Book") (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997), online version (2019) created by S. J. Chalk, verbete spinodal decomposition.
- 108. BINDER, K., Theory of first-order phase transitions, *Rep. Prog. Phys.* **50**, 783–859 (1987).
- 109. FISHER, M. E. & ZINN, S.-Y., The shape of the van der Waals loop and universal critical amplitude ratios, J. Phys. A: Math. Gen. **31**, L629–L635 (1998).
- BINDER, K., DAS, S. K. & HORBACH, J., Surface-directed spinodal decomposition: lattice model versus Ginzburg-Landau theory, Mod. Phys. Lett. B 23, 549–565 (2009).

# Apêndice A

# Modelo de Ising antiferromagnético, spin-1/2: HCA simétrica e sequencial

Neste apêndice apresentamos uma análise do modelo de Ising de spin-1/2 antiferromagnético em HCA, discutindo as diferenças entre as recursões simétrica e sequencial, bem como aplicamos o método de Gujrati [65] para obtenção da energia livre de Gibbs associada ao triângulo central do cacto.

Tanto para a construção simétrica quanto sequencial, o hamiltoniano do tipo Ising para o triângulo central é escrito

$$-\mathscr{H}(s_a, s_b, s_c) = J(s_a s_b + s_a s_c + s_b s_c) + \sum_{k=a,b,c} H_k s_k, \qquad s_k = \pm 1, \qquad (A.1)$$

onde  $H_k$ , com k = a, b, c, é o campo magnético aplicado a cada sub-rede k. Embora ao final dos cálculos tomamos  $H_a = H_b = H_c = H$ , a consideração de campos distintos para cada sub-rede é essencial para permitir a obtenção das equações de estado para cada sub-rede a partir de derivadas parciais apropriadas da energia livre de Gibbs.

## A.1 Relações de recorrência: caso simétrico e caso sequencial

A função de partição do cacto *simétrico* no ensemble de Gibbs magnético é dada por

$$\mathcal{Z}_{0}^{M} = e^{\beta J} \prod_{k=a,b,c} e^{\beta H_{k}} \sum_{s_{a},s_{b},s_{c}} e^{-\beta \mathscr{H}(s_{a},s_{b},s_{c})} Q_{0}^{\gamma-1}(a,s_{a}) Q_{0}^{\gamma-1}(b,s_{b}) Q_{0}^{\gamma-1}(c,s_{c}), \qquad (A.2)$$

onde consideramos um cacto que começa na célula triangular central de geração 0 e cresce por M gerações, sendo  $\{Q_n(k, s_k)\}$  as funções de partição parciais que descrevem um ramo do cacto com início em um sítio da sub-rede k e spin  $s_k$  na geração n, e que origina ramos que crescem simetricamente por M - n gerações. O fator  $e^{\beta J} \prod_k e^{\beta H_k}$  é introduzido por conveniência, para permitir posteriormente uma notação mais simples.

É necessário o uso de três sub-redes para descrever a fase ordenada antiferromagnética que surge no modelo de Ising antiferromagnético na rede triangular quando J < 0. Ela ocorre nos limites de baixas temperaturas e campo magnético não nulo, apresentando dois spins paralelos e um antiparalelo em cada triângulo da rede (Figura A.1). Sem a divisão em três sub-redes, a única fase encontrada como solução do problema é a fase (desordenada) paramagnética, em que as magnetizações são as mesmas em todos os sítios, uma vez que são todos equivalentes.



Figura A.1: (a) Configuração da rede triangular num dos três estados fundamentais degenerados representando um ordenamento antiferromagnético. (b) Divisão da rede triangular em três sub-redes interpenetrantes (a, b e c). Neste caso, temos um ordenamento perfeito com  $m_a = -1$  e  $m_b = m_c = +1$ . Figura extraída da Ref. [79].

Devido à auto-similaridade dos ramos do cacto, podemos escrever as relações de recorrência entre as funções de partição parciais  $Q_n(k, s_k)$  de ramos sucessivos, já tomando  $\gamma = 3$  para o cacto de Husimi de célula base triangular,

$$Q_n(a, s_a) = e^{\beta J} \prod_{k=b,c} e^{\beta H_k} \sum_{s_b, s_c} e^{\beta J(s_a s_b + s_a s_c + s_b s_c) + \beta H_b s_b + \beta H_c s_c} Q_{n+1}^2(b, s_b) Q_{n+1}^2(c, s_c), \quad (A.3)$$

$$Q_n(b,s_b) = e^{\beta J} \prod_{k=a,c} e^{\beta H_k} \sum_{s_c,s_a} e^{\beta J(s_a s_b + s_a s_c + s_b s_c) + \beta H_a s_a + \beta H_c s_c} Q_{n+1}^2(c,s_c) Q_{n+1}^2(a,s_a), \quad (A.4)$$

$$Q_n(c,s_c) = e^{\beta J} \prod_{k=a,b} e^{\beta H_k} \sum_{s_a,s_b} e^{\beta J(s_a s_b + s_a s_c + s_b s_c) + \beta H_a s_a + \beta H_b s_b} Q_{n+1}^2(a,s_a) Q_{n+1}^2(b,s_b).$$
(A.5)

Podemos definir uma função de partição parcial normalizada, que permite reduzir o número de equações que descrevem o sistema de seis para três. Essas funções auxiliares normalizadas são definidas por

$$x_n(k) \equiv \frac{Q_n(k,+)}{Q_n(k,-)}.$$
(A.6)

Definindo também os parâmetros  $u \equiv e^{4\beta J} = e^{4j} e v_k \equiv e^{2\beta H_k} = e^{2h_k}$ , podemos escrever as novas relações de recorrência como

$$x_n(a) = \frac{uv_b v_c x_{n+1}^2(b) x_{n+1}^2(c) + v_b x_{n+1}^2(b) + v_c x_{n+1}^2(c) + 1}{v_b v_c x_{n+1}^2(b) x_{n+1}^2(c) + v_b x_{n+1}^2(b) + v_c x_{n+1}^2(c) + u},$$
(A.7)

$$x_n(b) = \frac{uv_a v_c x_{n+1}^2(a) x_{n+1}^2(c) + v_a x_{n+1}^2(a) + v_c x_{n+1}^2(c) + 1}{v_a v_c x_{n+1}^2(a) x_{n+1}^2(c) + v_a x_{n+1}^2(a) + v_c x_{n+1}^2(c) + u},$$
(A.8)

$$x_{n}(c) = \frac{uv_{a}v_{b}x_{n+1}^{2}(a)x_{n+1}^{2}(b) + v_{a}x_{n+1}^{2}(a) + v_{b}x_{n+1}^{2}(b) + 1}{v_{a}v_{b}x_{n+1}^{2}(a)x_{n+1}^{2}(b) + v_{a}x_{n+1}^{2}(a) + v_{b}x_{n+1}^{2}(b) + u}.$$
(A.9)

O parâmetro de ordem da magnetização obtido para cada sítio da célula central, no ponto fixo  $x_n(k) = x_{n+1}(k) \equiv x_k$ , é expresso na forma

$$m_a = \langle S_a \rangle = \frac{v_a x_a^3 - 1}{v_a x_a^3 + 1}, \qquad m_b = \langle S_b \rangle = \frac{v_b x_b^3 - 1}{v_b x_b^3 + 1}, \qquad m_c = \langle S_c \rangle = \frac{v_c x_c^3 - 1}{v_c x_c^3 + 1}.$$
 (A.10)

Já para a construção sequencial temos que a função de partição do cacto é

$$\mathcal{Z}_{0,1,2}^{M} = e^{\beta J} \prod_{k=a,b,c} e^{\beta H_{k}} \sum_{s_{a},s_{b},s_{c}} e^{-\beta \mathscr{H}(s_{a},s_{b},s_{c})} Q_{0}^{\gamma-1}(a,s_{a}) Q_{1}^{\gamma-1}(b,s_{b}) Q_{2}^{\gamma-1}(c,s_{c}), \quad (A.11)$$

com as funções de partição parciais  $\{Q_n(k, s_k)\}$ , tomando  $\gamma = 3$ , dadas agora por

$$Q_{n}(a, s_{a}) = e^{\beta J} \prod_{k=b,c} e^{\beta H_{k}} \sum_{s_{b},s_{c}} e^{\beta J(s_{a}s_{b}+s_{a}s_{c}+s_{b}s_{c})+\beta H_{b}s_{b}+\beta H_{c}s_{c}} Q_{n+1}^{2}(b, s_{b})Q_{n+2}^{2}(c, s_{c}), \quad (A.12)$$

$$Q_{n}(b, s_{b}) = e^{\beta J} \prod_{k=a,c} e^{\beta H_{k}} \sum_{s_{c},s_{a}} e^{\beta J(s_{a}s_{b}+s_{a}s_{c}+s_{b}s_{c})+\beta H_{a}s_{a}+\beta H_{c}s_{c}} Q_{n+1}^{2}(c, s_{c})Q_{n+2}^{2}(a, s_{a}),$$

$$(A.13)$$

$$Q_{n}(c, s_{c}) = e^{\beta J} \prod_{k=a,b} e^{\beta H_{k}} \sum_{s_{a},s_{b}} e^{\beta J(s_{a}s_{b}+s_{a}s_{c}+s_{b}s_{c})+\beta H_{a}s_{a}+\beta H_{b}s_{b}} Q_{n+1}^{2}(a, s_{a})Q_{n+2}^{2}(b, s_{b}).$$

Usando a definição das funções auxiliares normalizadas (A.6) nas Eqs. (A.12–A.14), ob-

(A.14)

temos as seguintes relações de recorrência,

$$x_n(a) = \frac{uv_b v_c x_{n+1}^2(b) x_{n+2}^2(c) + v_b x_{n+1}^2(b) + v_c x_{n+2}^2(c) + 1}{v_b v_c x_{n+1}^2(b) x_{n+2}^2(c) + v_b x_{n+1}^2(b) + v_c x_{n+2}^2(c) + u},$$
(A.15)

$$x_{n}(b) = \frac{uv_{a}v_{c}x_{n+2}^{2}(a)x_{n+1}^{2}(c) + v_{a}x_{n+2}^{2}(a) + v_{c}x_{n+1}^{2}(c) + 1}{v_{a}v_{c}x_{n+2}^{2}(a)x_{n+1}^{2}(c) + v_{a}x_{n+2}^{2}(a) + v_{c}x_{n+1}^{2}(c) + u},$$
(A.16)

$$x_{n}(c) = \frac{uv_{a}v_{b}x_{n+1}^{2}(a)x_{n+2}^{2}(b) + v_{a}x_{n+1}^{2}(a) + v_{b}x_{n+2}^{2}(b) + 1}{v_{a}v_{b}x_{n+1}^{2}(a)x_{n+2}^{2}(b) + v_{a}x_{n+1}^{2}(a) + v_{b}x_{n+2}^{2}(b) + u}.$$
(A.17)

Da mesma forma que foram obtidas as magnetizações de cada sub-rede na célula central para o caso simétrico, podemos obtê-las para o caso sequencial, de forma que, nos pontos fixos das relações de recorrência, obtemos

$$m_a = \frac{v_a x_0^3(a) - 1}{v_a x_0^3(a) + 1} \quad \to \quad \frac{v_a x_a^3 - 1}{v_a x_a^3 + 1},$$
(A.18)

$$m_b = \frac{v_b x_1^3(b) - 1}{v_b x_1^3(b) + 1} \quad \to \quad \frac{v_b x_b^3 - 1}{v_b x_b^3 + 1},$$

$$(A.19)$$

$$m_c = \frac{v_c x_2^3(c) - 1}{v_c x_2^3(c) + 1} \quad \to \quad \frac{v_c x_c^3 - 1}{v_c x_c^3 + 1},\tag{A.20}$$

onde os pontos fixos são definidos por  $x_n(k) = x_{n+3}(k) \equiv x_k$ , com k = a, b, c e suas respectivas gerações iniciais 0,1,2. As equações de estado são, portanto, idênticas às obtidas para a construção simétrica do cacto, embora as relações de recorrência (A.7–A.9) e (A.15–A.17) se distinguam através dos índices n de gerações.

### A.2 Energia livre de Gibbs nos casos simétrico e sequencial

Para obter a energia livre de Gibbs podemos utilizar o método engenhoso de Gujrati [65]. De maneira resumida, o método permite eliminar a contribuição patológica dos efeitos de superfície que aparecem ao se tomar o limite termodinâmico  $M \to \infty$ . Podemos escrever a energia livre total como a adição de duas contribuições,  $G = G_s + G_v$ , sendo  $G_s$  a contribuição de superfície e  $G_v$  a contribuição de volume, referente à parte interna do cacto (rede de Bethe). Para obter a energia livre da parte interna do cacto *simétrico* podemos visualizar da seguinte maneira: tomemos um cacto com M gerações e retiramos dele todos os sítios a partir da primeira geração; com os ramos que emanam dos sítios retirados podemos construir um número  $\varepsilon$  de cactos com M - 1 gerações. É evidente que este desmembramento do cacto não precisa necessariamente ser feito na geração n = 1, podemos realizá-lo em qualquer geração n, mas adota-se a primeira geração por simplicidade. Dessa forma, a energia livre de Gibbs (adimensional) por sítio g pode ser obtida por

$$g = \frac{1}{\delta N} \left( \beta G_0^M - \varepsilon \beta G_1^M \right), \tag{A.21}$$

onde  $\delta N = 3$  é a diferença, em número de sítios, entre um cacto com M gerações e  $\varepsilon = 4$ cactos com M - 1 gerações. A função  $G_0^M$  é a energia livre de um cacto que começa na geração n = 0 e segue por M gerações, e  $G_1^M$  é a energia livre de um cacto com uma geração a menos. Utilizando a relação  $\mathcal{Z} = e^{-\beta G}$ , podemos reescrever a Eq. (A.21) como

$$g = -\frac{1}{\delta N} \ln \left[ \frac{\mathcal{Z}_0^M}{(\mathcal{Z}_1^M)^{\varepsilon}} \right] = \frac{1}{4} \ln u + \frac{1}{6} \ln(v_a v_b v_c) - \frac{2}{3} \ln \left( v_b v_c x_b^2 x_c^2 + v_b x_b^2 + v_c x_c^2 + u \right) - \frac{2}{3} \ln \left( v_a v_c x_a^2 x_c^2 + v_a x_a^2 + v_c x_c^2 + u \right) - \frac{2}{3} \ln \left( v_a v_b x_a^2 x_b^2 + v_a x_a^2 + v_b x_b^2 + u \right) + \ln \left( u v_a v_b v_c x_a^2 x_b^2 x_c^2 + v_a v_b x_a^2 x_b^2 + v_a v_c x_a^2 x_c^2 + v_b v_c x_b^2 x_c^2 + v_a x_a^2 + v_b x_b^2 + v_c x_c^2 + u \right).$$
(A.22)

A Eq. (A.22) acima é equivalente às Eqs. (12–14) apresentadas na Ref. [82]. Podemos reobter a magnetização  $m_k$  em cada sub-rede na célula central ao derivar a densidade de energia livre (A.22) em relação ao campo conjugado  $h_k \equiv \beta H_k$  respectivo,

$$m_{a} = -3\left(\frac{\partial g}{\partial h_{a}}\right)_{u,h_{b},h_{c}} = -3\left(\frac{\mathrm{d}v_{a}}{\mathrm{d}h_{a}}\right)\left[\left(\frac{\partial g}{\partial v_{a}}\right)_{\{x_{k}\},u} + \sum_{k}\left(\frac{\partial g}{\partial x_{k}}\right)_{u,\{v_{k}\}}\left(\frac{\partial x_{k}}{\partial v_{a}}\right)_{u}\right], \quad (A.23)$$

$$m_b = -3\left(\frac{\partial g}{\partial h_b}\right)_{u,h_a,h_c} = -3\left(\frac{\mathrm{d}v_b}{\mathrm{d}h_b}\right) \left[\left(\frac{\partial g}{\partial v_b}\right)_{\{x_k\},u} + \sum_k \left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)_{u,\{v_k\}} \left(\frac{\partial x_k}{\partial v_b}\right)_u\right], \quad (A.24)$$

$$m_{c} = -3\left(\frac{\partial g}{\partial h_{c}}\right)_{u,h_{a},h_{b}} = -3\left(\frac{\mathrm{d}v_{c}}{\mathrm{d}h_{c}}\right)\left[\left(\frac{\partial g}{\partial v_{c}}\right)_{\{x_{k}\},u} + \sum_{k}\left(\frac{\partial g}{\partial x_{k}}\right)_{u,\{v_{k}\}}\left(\frac{\partial x_{k}}{\partial v_{c}}\right)_{u}\right].$$
 (A.25)

A demonstração algébrica de que as expressões das magnetizações  $\{m_k\}$  determinadas por meio das Eqs. (A.23–A.25) coincidem com as magnetizações obtidas pelas médias térmicas (A.10) não é trivial e será apresentada na seção A.3.

O processo para se obter a energia livre de Gibbs no caso do cacto *sequencial* é ligeiramente diferente do simétrico, devido à contribuição do termo de superfície, que por conta do crescimento assimétrico das gerações, não deve ser a mesma. Se desmembrarmos

todos os ramos que surgem do cacto além da célula central, obteremos diversos ramos com o sítio base começando em diferentes gerações. Se na célula central os sítios a, b e c forem indexados pelas gerações 0, 1 e 2, veremos que, nos triângulos subsequentes ao triângulo central, existem: 4 ramos com sítio base de sub-rede a e geração 3; 4 ramos com sítio base de sub-rede c e geração 2; 2 ramos com sítio base de sub-rede b e geração 2; 2 ramos com sítio base de sub-rede b e geração 4. Juntando os quatro tipos de ramos listados acima, podemos montar dois pares de cactos de Husimi com diferentes tipos: um tipo em que a célula central tem os sítios a, b e c nas gerações 3, 1 e 2, e outro com os mesmos sítios, mas nas gerações 3, 4 e 2, respectivamente. Usando os dois tipos de cacto obtidos acima, a prescrição de Gujrati para a energia livre no cacto de Husimi sequencial resulta em

$$g = \frac{1}{\delta N} \left( \beta G_{0,1,2}^M - 2\beta G_{3,1,2}^M - 2\beta G_{3,4,2}^M \right), \tag{A.26}$$

onde  $\delta N = 3$  é a diferença, em número de sítios, entre um cacto com M gerações e os quatro cactos com M - 1 gerações. Utilizando a relação  $\mathcal{Z} = e^{-\beta G}$ , podemos reescrever a Eq. (A.26) como

$$g = -\frac{1}{\delta N} \ln \left[ \frac{Z_{0,1,2}^M}{\left( Z_{3,1,2}^M Z_{3,4,2}^M \right)^2} \right].$$
 (A.27)

O resultado dessa expressão no *ponto fixo* é idêntico à Eq. (A.22), obtida pela construção simétrica do cacto, como esperado, pois estamos interessados somente no interior do cacto (rede de Bethe).

### A.3 Magnetização pela derivada da energia livre de Gibbs

As relações de recorrência  $X_k\equiv x_\infty(k)=X_k(u_k,\{v_j\},\{x_j\})$ na condição de ponto fixo ficam

$$X_{a} \equiv 1 + \frac{\left(u_{a} - 1\right)\left(v_{b}v_{c}x_{b}^{2}x_{c}^{2} - 1\right)}{u_{a} + v_{b}x_{b}^{2} + v_{c}x_{c}^{2} + v_{b}v_{c}x_{b}^{2}x_{c}^{2}}, \qquad X_{b} \equiv 1 + \frac{\left(u_{b} - 1\right)\left(v_{a}v_{c}x_{a}^{2}x_{c}^{2} - 1\right)}{u_{b} + v_{a}x_{a}^{2} + v_{c}x_{c}^{2} + v_{a}v_{c}x_{a}^{2}x_{c}^{2}}, \qquad X_{b} \equiv 1 + \frac{\left(u_{c} - 1\right)\left(v_{a}v_{b}x_{a}^{2}x_{b}^{2} - 1\right)}{u_{c} + v_{a}x_{a}^{2} + v_{b}x_{b}^{2} + v_{a}v_{b}x_{a}^{2}x_{b}^{2}}, \qquad (A.28)$$

com  $u_k = u$  na relação de recorrência da sub-rede k, cujas soluções  $\{u_k\}$  das relações de recorrência no ponto fixo  $x_k = X_k(u_k, \{v_j\}, \{x_j\})$  são

$$u_{a} = 1 + \frac{\left(x_{a} - 1\right)\left(1 + v_{b}x_{b}^{2}\right)\left(1 + v_{c}x_{c}^{2}\right)}{v_{b}v_{c}x_{b}^{2}x_{c}^{2} - x_{a}}, \quad u_{b} = 1 + \frac{\left(x_{b} - 1\right)\left(1 + v_{a}x_{a}^{2}\right)\left(1 + v_{c}x_{c}^{2}\right)}{v_{a}v_{c}x_{a}^{2}x_{c}^{2} - x_{b}},$$
$$u_{c} = 1 + \frac{\left(x_{c} - 1\right)\left(1 + v_{a}x_{a}^{2}\right)\left(1 + v_{b}x_{b}^{2}\right)}{v_{a}v_{b}x_{a}^{2}x_{b}^{2} - x_{c}}.$$
(A.29)

As magnetizações no centro do cacto obtidas por médias térmicas são dadas por

$$m_{a}(u) = 1 - \frac{2\left(u + v_{b}x_{b}^{2} + v_{c}x_{c}^{2} + v_{b}v_{c}x_{b}^{2}x_{c}^{2}\right)}{u\left(1 + v_{a}v_{b}v_{c}x_{a}^{2}x_{b}^{2}x_{c}^{2}\right) + v_{a}x_{a}^{2} + v_{b}x_{b}^{2} + v_{c}x_{c}^{2} + v_{a}v_{b}x_{a}^{2}x_{b}^{2} + v_{a}v_{c}x_{a}^{2}x_{c}^{2} + v_{b}v_{c}x_{b}^{2}x_{c}^{2}}$$
(A.30)

$$m_b(u) = 1 - \frac{2\left(u + v_a x_a^2 + v_c x_c^2 + v_a v_c x_a^2 x_c^2\right)}{u\left(1 + v_a v_b v_c x_a^2 x_b^2\right) + v_a x_a^2 + v_b x_b^2 + v_c x_c^2 + v_a v_b x_a^2 x_b^2 + v_a v_c x_a^2 x_c^2 + v_b v_c x_b^2 x_c^2},$$
(A.31)

$$m_{c}(u) = 1 - \frac{2\left(u + v_{a}x_{a}^{2} + v_{b}x_{b}^{2} + v_{a}v_{b}x_{a}^{2}x_{b}^{2}\right)}{u\left(1 + v_{a}v_{b}v_{c}x_{a}^{2}x_{b}^{2}x_{c}^{2}\right) + v_{a}x_{a}^{2} + v_{b}x_{b}^{2} + v_{c}x_{c}^{2} + v_{a}v_{b}x_{a}^{2}x_{b}^{2} + v_{a}v_{c}x_{a}^{2}x_{c}^{2} + v_{b}v_{c}x_{b}^{2}x_{c}^{2}}$$
(A.32)

Ao se substituir as expressões de  $\{u_k\}$  nos respectivos  $\{m_k\}$ , as expressões de  $\{m_k\}$  se simplificam de forma considerável, e obtemos as Eqs. (A.10),

$$m_a(u_a) = \frac{v_a x_a^3 - 1}{v_a x_a^3 + 1}, \qquad m_b(u_b) = \frac{v_b x_b^3 - 1}{v_b x_b^3 + 1}, \qquad m_c(u_c) = \frac{v_c x_c^3 - 1}{v_c x_c^3 + 1}.$$
 (A.33)

Tal simplificação ocorre somente quando as formas de  $\{u_k\}$  são substituídas nas respectivas médias térmicas  $\{m_k\}$  da mesma sub-rede, caso contrário, as expressões obtidas não se tornam tão simples, por exemplo,

$$m_a(u_b) = 1 + \frac{2\left\{1 + v_b x_b^3 - v_a x_a^2 \left[x_b - 1 + \left(1 + v_b x_b^2\right) v_c x_c^2\right]\right\}}{\left(1 + v_a x_a^2\right) \left(1 + v_b x_b^3\right) \left(v_a v_c x_a^2 x_c^2 - 1\right)},$$
(A.34)

$$m_a(u_c) = 1 + \frac{2\left\{1 + v_c x_c^3 - v_a x_a^2 \left[x_c - 1 + v_b x_b^2 \left(1 + v_c x_c^2\right)\right]\right\}}{\left(1 + v_a x_a^2\right) \left(1 + v_c x_c^3\right) \left(v_a v_b x_a^2 x_b^2 - 1\right)},$$
(A.35)

e expressões análogas para  $m_b(u_a), m_b(u_c), m_c(u_a) \in m_c(u_b).$ 

As magnetizações no centro do cacto obtidas por derivadas parciais de g,

Eq. (A.22), utilizando a regra da cadeia, são

$$\bar{m}_{a}(u) = -3 \left(\frac{\partial g}{\partial h_{a}}\right)_{h_{b},h_{c},u} = -6v_{a} \left(g_{v_{a}} + g_{x_{a}}x_{v_{a}}^{a} + g_{x_{b}}x_{v_{a}}^{b} + g_{x_{c}}x_{v_{a}}^{c}\right),$$
(A.36)

$$\bar{m}_b(u) = -3\left(\frac{\partial g}{\partial h_b}\right)_{h_a,h_c,u} = -6v_b\left(g_{v_b} + g_{x_a}x^a_{v_b} + g_{x_b}x^b_{v_b} + g_{x_c}x^c_{v_b}\right),\tag{A.37}$$

$$\bar{m}_{c}(u) = -3\left(\frac{\partial g}{\partial h_{c}}\right)_{h_{a},h_{b},u} = -6v_{c}\left(g_{v_{c}} + g_{x_{a}}x_{v_{c}}^{a} + g_{x_{b}}x_{v_{c}}^{b} + g_{x_{c}}x_{v_{c}}^{c}\right),\tag{A.38}$$

onde definimos as derivadas parciais mantendo  $u \in \{u_k\}$  constantes,

$$g_{v_k} \equiv \frac{\partial g}{\partial v_k}, \qquad g_{x_k} \equiv \frac{\partial g}{\partial x_k}, \qquad x^i_{v_j} \equiv \frac{\partial x_i}{\partial v_j}.$$
 (A.39)

Como as variáveis  $\{x_k\}$  são definidas pelas condições implícitas dadas pelas relações de recorrência  $x_k = X_k(u_k, \{v_j\}, \{x_j\})$ , as suas derivadas parciais  $\{x_{v_j}^i\}$  podem ser obtidas a partir de dois produtos matriciais equivalentes,

$$\begin{split} u_{x_{j}}^{i} &\equiv \frac{\partial u_{i}}{\partial x_{j}}, \qquad u_{v_{j}}^{i} \equiv \frac{\partial u_{i}}{\partial v_{j}}, \qquad X_{x_{j}}^{i} \equiv \frac{\partial X_{i}}{\partial x_{j}}, \qquad X_{v_{j}}^{i} \equiv \frac{\partial X_{i}}{\partial v_{j}}, \qquad (A.40) \\ \begin{pmatrix} x_{v_{a}}^{a} \\ x_{v_{a}}^{b} \\ x_{v_{a}}^{c} \end{pmatrix} &= \left[ \mathbbm{1} - \begin{pmatrix} 0 & X_{x_{b}}^{a} & X_{x_{c}}^{a} \\ X_{x_{a}}^{b} & 0 & X_{x_{c}}^{b} \\ X_{x_{a}}^{c} & X_{x_{b}}^{c} & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ X_{v_{a}}^{b} \\ X_{v_{a}}^{c} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} u_{x_{a}}^{a} & u_{x_{b}}^{a} & u_{x_{c}}^{a} \\ u_{x_{a}}^{b} & u_{x_{c}}^{b} & u_{x_{c}}^{c} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ u_{v_{a}}^{b} \\ u_{v_{a}}^{c} \end{pmatrix}, \qquad (A.41) \\ \begin{pmatrix} x_{v_{b}}^{a} \\ x_{v_{b}}^{b} \\ x_{v_{b}}^{b} \end{pmatrix} &= \left[ \mathbbm{1} - \begin{pmatrix} 0 & X_{x_{b}}^{a} & X_{x_{c}}^{a} \\ X_{x_{a}}^{b} & 0 & X_{x_{b}}^{b} \\ X_{x_{a}}^{c} & X_{x_{b}}^{c} & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{pmatrix} X_{v_{b}}^{a} \\ 0 \\ X_{v_{b}}^{c} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} u_{x_{a}}^{a} & u_{a}^{a} & u_{a}^{a} \\ u_{x_{a}}^{b} & u_{x_{c}}^{b} \\ u_{x_{a}}^{c} & u_{x_{b}}^{c} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} u_{v_{b}}^{a} \\ 0 \\ u_{v_{b}}^{b} \end{pmatrix}, \qquad (A.42) \\ \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x_{v_{c}}^{a} \\ x_{v_{c}}^{b} \\ x_{v_{c}}^{c} \end{pmatrix} = \left[ \mathbbm{1} - \begin{pmatrix} 0 & X_{x_{b}}^{a} & X_{x_{c}}^{a} \\ X_{x_{a}}^{b} & X_{x_{c}}^{c} \\ X_{x_{a}}^{b} & X_{x_{c}}^{c} \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{pmatrix} X_{v_{b}}^{a} \\ u_{v_{c}}^{b} \\ u_{x_{a}}^{c} & u_{x_{b}}^{c} \\ u_{x_{a}}^{b} & u_{x_{c}}^{b} \\ u_{x_{a}}^{c} & u_{x_{c}}^{b} \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{pmatrix} u_{x_{c}}^{a} \\ u_{x_{c}}^{b} \\ u_{x_{a}}^{c} & u_{x_{c}}^{b} \\ u_{x_{c}}^{c} & u_{x_{c}}^{c} \end{pmatrix}$$

onde a matriz identidade  $\mathbb{1} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  e utilizamos o fato de que algumas derivadas parciais se anulam,  $X_{x_a}^a = X_{x_b}^b = X_{x_c}^c = 0$ ,  $X_{v_a}^a = X_{v_b}^b = X_{v_c}^c = 0$ ,  $u_{v_a}^a = u_{v_b}^b = u_{v_c}^c = 0$ . Tais produtos matriciais constituem generalizações, para o caso multivariado, das identidades

algébricas envolvendo derivadas parciais

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_{u} = \left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_{u} \Big/ \left[1 - \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{v}\right] = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{x} \Big/ \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{v}.$$
(A.44)

As condições de ponto fixo das relações de recorrência  $x_k = X_k(u_k, \{v_j\}, \{x_j\})$ considerando-se a quebra de simetria em somente uma das três sub-redes,  $x_a \neq x_b = x_c$ ,  $v_a \neq v_b = v_c$ , se tornam

$$x_a = X_a \equiv 1 + \frac{\left(u_a - 1\right)\left(v_b^2 x_b^4 - 1\right)}{u_a + v_b x_b^2 \left(v_b x_b^2 + 2\right)},\tag{A.45}$$

$$x_b = X_b \equiv 1 + \frac{\left(u_b - 1\right)\left(v_a v_b x_a^2 x_b^2 - 1\right)}{u_b + v_a x_a^2 + v_b x_b^2 + v_a v_b x_a^2 x_b^2}.$$
(A.46)

Impondo  $u_a = u_b = u$ , isolando  $v_a$  a partir de  $x_b = X_b$  e substituindo  $x_a = X_a$  em  $v_a$ , obtemos

$$v_{a} = \frac{\left\{x_{b}\left[u + v_{b}x_{b}\left(x_{b} - 1\right)\right] - 1\right\}\left[u + v_{b}x_{b}^{2}\left(v_{b}x_{b}^{2} + 2\right)\right]^{2}}{\left\{1 - x_{b}\left[1 + v_{b}x_{b}\left(x_{b} - u\right)\right]\right\}\left[1 + v_{b}x_{b}^{2}\left(uv_{b}x_{b}^{2} + 2\right)\right]^{2}}.$$
(A.47)

Substituindo as Eqs. (A.45) e (A.47) em  $\{m_k(u)\}$ , Eqs. (A.30–A.32), e  $\{\bar{m}_k(u)\}$ , Eqs. (A.36–A.38), verificamos que, apesar de elas não simplificarem como as Eqs. (A.33), elas no entanto coincidem,  $m_k(u) = \bar{m}_k(u)$ . Isto demonstra, portanto, que a densidade de energia livre de Gibbs, Eq. (A.22), é de fato termodinamicamente consistente com os parâmetros de ordem definidos pelas Eqs. (A.10).

# Apêndice B

# Limites de estabilidade: pontos espinodais

Neste apêndice vamos abordar a etimologia da nomenclatura *espinodal*, bem como sua conexão tradicional com soluções metaestáveis aproximadas.

O termo *espinodal* diz respeito ao limite de estabilidade (ou melhor, de metaestabilidade) de uma dada fase termodinâmica no contexto de teorias de campo médio de propriedades em equilíbrio. Se escrevermos o potencial termodinâmico<sup>\*</sup>  $\psi$  como função de um parâmetro externo intensivo (por exemplo, o potencial químico  $\mu$ , mantendo a temperatura T constante), ele possui dois ramos (linhas contínuas espessas na Figura B.1) que se cruzam (com derivadas distintas) em um ponto de transição descontínua (de primeira ordem, também denominado ponto de coexistência), representado pelo círculo sólido na Figura B.1. A continuação analítica de cada ramo à esquerda e à direita do ponto de coexistência possuem partes (linhas contínuas delgadas) com valores de  $\psi$  maiores que correspondem à metaestabilidade, pois é o outro ramo que possui  $\psi$  inferior que representa o ramo termodinamicamente estável (para um dado valor de  $\mu$ ). Seguindo essas partes metaestáveis, elas terminam em pontos que são denominados pontos espinodais (triângulos sólidos na Figura B.1), cuja nomenclatura provém do fato do potencial  $\psi$ apresentar a forma de um espinho (*spine* em inglês<sup> $\diamond$ </sup>) nas proximidades destes pontos. Além disso, a presença de alças de van der Waals em campo médio dá origem ao ramo instável, representado pela linha tracejada delgada na Figura B.1, que também termina

<sup>\*</sup> Usualmente utiliza-se a densidade de energia livre de Gibbs, definida pela transformada de Legendre inversa  $g(h,q) \equiv \max_{\mu} [\psi(h,\mu) + \mu q(h,\mu)]$ , para apresentar tal argumento [101], mas ele é igualmente válido para a densidade do potencial grande-canônico  $\psi$  utilizado no modelo DLG.

 $<sup>^{\</sup>Diamond}$ Ref. [102]: origin of spinode 1850–55, irregular Latin spin(a) spine+node; Ref. [103]: spinode in British English, noun, mathematics, another name for cusp, word origin: from Latin spina spine+node.

nos pontos espinodais. Entretanto, os términos das partes metaestáveis, que são os pontos espinodais, só fazem sentido no arcabouço de uma teoria de campo médio como a teoria de van der Waals [104–106] para a transição gás-líquido ou a aproximação de Bragg-Williams para ligas binárias, análoga à MFA utilizada para resolver o modelo DLG.



Figura B.1: Perfil esquemático, no contexto de teorias aproximadas de campo médio, do comportamento dos ramos do potencial termodinâmico  $\psi$  em função do parâmetro intensivo  $\mu$  (para temperatura T fixa) para uma região de coexistência e transição descontínua (de primeira ordem). A linha tracejada representa o ramo instável, as linhas sólidas delgadas os ramos metaestáveis e as espessas os ramos termodinamicamente estáveis, que possuem sempre o menor valor de  $\psi$ . Nesta figura, a seta indica a posição do ponto de coexistência (onde ocorre a transição de primeira ordem) e os triângulos ( $\triangleleft e \triangleright$ ) o limite de metaestabilidade da continuação analítica dos ramos estáveis, que definem os pontos espinodais [105]. Ao se variar a temperatura T, o ponto de coexistência e os pontos espinodais definem linhas no diagrama  $T \times \mu$ , podendo todas as linhas fortuitamente se colapsar em um ponto crítico ou multicrítico. Adaptado da Figura 9.10 da Ref. [104].

Apesar de não apresentarmos nenhum diagrama de fase típico  $t/z \times \mu/z$  contendo as linhas espinodais na análise do modelo DLG em HCA, afirmamos que o seu cálculo foi imprescindível na análise em MFA do modelo DLG [62, 63] para compreender e rastrear as metamorfoses dos diagramas de fases à medida que os parâmetros ( $\bar{k}, \bar{\ell}$ ) são alterados (Figura B.2).

Vale ressaltar a necessidade de se tomar o devido cuidado com possível ambiguidade semântica do termo *espinodal*. Apesar de amplamente empregado, de forma pragmática, na área de Física Estatística de *equilíbrio*, não podemos confundi-lo com o termo *decomposição espinodal* [107], uma propriedade dinâmica. Ao efetuarmos uma simulação numérica, utilizando, portanto, uma *teoria dinâmica*, o sistema pode ficar, temporariamente, num estado metaestável e, portanto, teríamos uma situação análoga ao ponto espinodal (previsto pela teoria de campo médio em equilíbrio). Neste caso, o acesso à região metaestável depende do tempo de simulação e, portanto, não podemos definir o ponto espinodal de forma precisa, tal como no contexto de teorias de campo médio<sup>•</sup>. Assim, qualquer investigação da relação entre decomposição espinodal, observada experimentalmente ou em simulações numéricas, e os limites de metaestabilidade espinodais previstos em MFA não é uma tarefa direta nem simples [108–110], representando um desafio não-resolvido e muito além dos objetivos do presente trabalho.



Figura B.2: Diagramas de fases  $t/z \times \bar{\mu}/z$  obtidos para o modelo DLG em MFA com redes bipartidas [62] para  $\bar{h} = 0$  e  $\omega = 4 \times 10^4$ . As linhas coloridas representam linhas de pontos espinodais, associados aos limites de metaestabilidade (no contexto da solução em MFA) das várias fases. Além dos pontos especiais tradicionais já apresentados, há um ponto crítico metaestável LE1-LE2 ( $\odot$ ), pontos terminais ( $\circ$ ) — associados ao encontro de duas linhas de pontos espinodais — e ponto tricrítico ( $\blacklozenge$ ). Os diagramas apresentados são respectivamente dos casos (b<sub>1</sub>), (b<sub>1</sub>d<sub>1</sub>), (d<sub>1</sub>) e (f<sub>0</sub>) discutidos na Ref. [63].

<sup>&</sup>lt;sup>♦</sup>Ref. [105], pg. 484: "The spinodal curve is, strictly speaking, a mean-field concept. In real systems, where fluctuations are important, the boundary separating nucleation from spinodal decomposition is not perfectly sharp."

# Apêndice C

# Modelo DLG em HCA: condições críticas envolvendo fases homogêneas

Neste apêndice obtemos expressões analíticas para localizar os pontos críticos associados a transições descontínuas envolvendo apenas fases homogêneas para o modelo DLG em HCA. Tais condições podem ser expressas pelo anulamento simultâneo das derivadas parciais [52]  $(\partial h/\partial m)_{\mu} = (\partial^2 h/\partial m^2)_{\mu} = 0.$ 

Adaptando as Eqs. (A1) da Ref. [95] e (A8) da Ref. [60], podemos escrever a primeira condição crítica (condição espinodal) em três formas equivalentes,

$$h^{(1)} \equiv \frac{\partial(h,\mu)}{\partial(m,\mu)} = \frac{\partial(h,\mu)}{\partial(m,q)} \left/ \frac{\partial(m,\mu)}{\partial(m,q)} = \frac{h_m\mu_q - h_q\mu_m}{\mu_q} = \frac{h_m\mu_q - \mu_m^2}{\mu_q} = 0, \quad (C.1)$$

$$h^{(1)} \equiv \frac{\partial(h,r)}{\partial(m,r)} = \frac{1}{v} \frac{\partial(v,r)}{\partial(x,y)} \left/ \frac{\partial(m,r)}{\partial(x,y)} = 0 \rightarrow \eta^{(1)} \equiv \frac{\partial(v,r)}{\partial(x,y)} = v_x r_y - v_y r_x = 0,$$
(C.2)

$$\hat{\eta}^{(1)} \equiv \left(X - 2xX_x\right)\left(Y - 2yY_y\right) - 4xy\,X_yY_x = 0,\tag{C.3}$$

com a Eq. (C.3) obtida substituindo-se as formas explícitas de  $v(x, y) \in r(x, y)$ , Eqs. (2.28), na condição (C.2), onde os subescritos denotam derivação parcial em relação às variáveis associadas. Tais expressões são equivalentes, pois se distinguem apenas por um fator comum não nulo. Para desenvolver (C.1), utilizamos as Eqs. (2.28–2.30) para h(x, y),  $\mu(x, y), m(x, y), q(x, y)$  e os determinantes jacobianos

$$h_m \equiv \frac{\partial(h,q)}{\partial(x,y)} \left/ \frac{\partial(m,q)}{\partial(x,y)} \right|, \quad h_q \equiv \frac{\partial(h,m)}{\partial(x,y)} \left/ \frac{\partial(q,m)}{\partial(x,y)} \right|,$$
$$\mu_m \equiv \frac{\partial(\mu,q)}{\partial(x,y)} \left/ \frac{\partial(m,q)}{\partial(x,y)} \right|, \quad \mu_q \equiv \frac{\partial(\mu,m)}{\partial(x,y)} \left/ \frac{\partial(q,m)}{\partial(x,y)} \right|.$$
(C.4)

É interessante reobter a condição espinodal (C.3) através de uma análise de estabilidade linear do mapeamento discreto bidimensional definido pelas Eqs. (2.22). Para tanto, definimos a sua matriz jacobiana  $\mathbb{J}$  associada<sup>°</sup>

$$\mathbb{J} \equiv \begin{pmatrix} rv\left(\frac{\partial X^2}{\partial x}\right)_y & rv\left(\frac{\partial X^2}{\partial y}\right)_x \\ \frac{r\omega}{v}\left(\frac{\partial Y^2}{\partial x}\right)_y & \frac{r\omega}{v}\left(\frac{\partial Y^2}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2rvXX_x & 2rvXX_y \\ \frac{2r\omega}{v}YY_x & \frac{2r\omega}{v}YY_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} \\ J_{yx} & J_{yy} \end{pmatrix}, \quad (C.5)$$

cujos autovalores  $\lambda_{\pm}$ , caso sejam reais, definem os limites de estabilidade dos pontos fixos (x, y) das relações de recorrência (2.22), expressos pelas condições

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} (J_{xx} + J_{yy}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(J_{xx} - J_{yy})^2 + 4J_{xy}J_{yx}} = \pm 1 \quad \rightarrow \quad (1 \mp J_{xx})(1 \mp J_{yy}) = J_{xy}J_{yx}.$$
(C.6)

A condição superior (maior autovalor 1) está associada ao limite de estabilidade das fases homogêneas, enquanto a condição inferior (menor autovalor -1) está associada a possíveis *loci* de bifurcações (duplicação de período), ou seja, ao surgimento de fases alternadas. A condição de maior autovalor 1, relevante às fases homogêneas, nos fornece

$$(1 - J_{xx})(1 - J_{yy}) - J_{xy}J_{yx} = \left(1 - 2rv\,XX_x\right)\left(1 - \frac{2r\omega}{v}\,YY_y\right) - 4r^2\omega\,XYX_yY_x = 0,$$
(C.7)

que coincide com a condição (C.3) devido às Eqs. de ponto fixo (2.22).

A segunda condição crítica, adaptação das Eqs. (A2) da Ref. [95] e (A14) da Ref. [60], é obtida de forma análoga,

$$h^{(2)} \sim f_{2m}^2 f_{3q} - 3f_{2m} f_{mq} f_{m2q} + 3f_{mq}^2 f_{2mq} - f_{mq} f_{2q} f_{3m}$$

$$= h_m^2 \mu_{2q} - 3h_m h_q h_{2q} + 3h_q^2 h_{mq} - h_q \mu_q h_{2m}$$

$$= \left(2h_{mq} \mu_m + h_q \mu_{2m} - h_{2m} \mu_q\right) h_q - \left(2h_q \mu_{mq} + h_{2q} \mu_m - h_m \mu_{2q}\right) h_m = 0, \quad (C.8)$$

$$\eta^{(2)} \equiv \frac{\partial(\eta^{(1)}, r)}{\partial(x, y)} = \left(v_{2x} r_y + v_x r_{xy} - v_{xy} r_x - v_y r_{2x}\right) r_y - \left(v_{xy} r_y + v_x r_{2y} - v_{2y} r_x - v_y r_{xy}\right) r_x$$

$$= 0, \quad (C.9)$$

 $<sup>^{\</sup>heartsuit}$ Note que as derivadas parciais não atuam sobre (v, r), pois aqui eles representam parâmetros fixos frente ao mapeamento discreto definido pelas Eqs. (2.22).

$$\begin{split} \hat{\eta}^{(2)} &= \frac{\partial(\hat{\eta}^{(1)}, r)}{\partial(x, y)} = -2x^{2}(Y - 2yY_{y}) \Big[ X(Y - 2yY_{y}) - 2yX_{y}Y \Big] X_{2x} \\ &+ 4xy^{2}Y_{x} \Big[ X(Y - 2xY_{x}) - 2xX_{x}Y \Big] X_{2y} - 4x^{2}yX_{y} \Big[ X(Y - 2yY_{y}) - 2yX_{y}Y \Big] Y_{2x} \\ &+ 2y^{2}(X - 2xX_{x}) \Big[ X(Y - 2xY_{x}) - 2xX_{x}Y \Big] Y_{2y} \\ &+ 2xy \Big\{ (X - 2xX_{x})(Y - 2yY_{y})Y + \Big[ yX_{y}Y - X(Y - 2yY_{y}) \Big] 4xY_{x} \Big\} X_{xy} \\ &+ 2xy \Big\{ (X - 2xX_{x}) \Big[ 4yX_{y}Y - X(Y - 2yY_{y}) \Big] - 4xyXX_{y}Y_{x} \Big\} Y_{xy} \\ &+ 4(X_{x}Y_{y} - X_{y}Y_{x}) \Big[ (X_{x}Y + 2XY_{x})x^{2}y - (2X_{y}Y + XY_{y})xy^{2} \Big] \\ &- 2XY(X_{x}Y_{x}x^{2} - X_{y}Y_{y}y^{2}) + 4xy(X_{y}X_{x}Y^{2} - X^{2}Y_{y}Y_{x}) \\ &+ XY \Big[ (XY_{x} - X_{x}Y)x + (XY_{y} - X_{y}Y)y \Big] = 0. \end{split}$$
(C.10)

Novamente, estas três condições são equivalentes, pois possuem um fator comum não nulo ao determiná-las em conjunto com as condições espinodais, Eqs. (C.1–C.3). Para desenvolver (C.8), utilizamos novamente determinantes jacobianos análogos às Eqs. (C.4) para expressar as derivadas de segunda ordem de  $(h, \mu)$  como funções explícitas de (x, y).

Embora seja possível prosseguir com os cálculos para obter, por exemplo, as condições associadas a pontos tricríticos envolvendo fases homogêneas, na análise do modelo DLG em HCA não foi necessário, tendo em vista não observarmos a presença de tais pontos nos diagramas de fases. Da mesma forma, não detectamos a presença de transições contínuas ou pontos tricríticos envolvendo fases alternadas, tornando também a análise de condições multicríticas desnecessária para o modelo DLG em HCA para redes tripartidas, em contraste com o modelo DLG em MFA para redes bipartidas [63].

## Anexo I

## The Doniach lattice gas on bipartite lattices in the mean-field approximation

C. P. B. Vignoto<sup>\*</sup> and M. N. Tamashiro<sup>†</sup> Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Física Gleb Wataghin, Rua Sérgio Buarque de Holanda, 777, Cidade Universitária, Campinas SP, 13083-859, Brazil (Dated: May 20th, 2024)

The Doniach lattice gas (DLG) consists of a statistical model that can be mapped into a spin-1 Ising model with highly degenerate single-site states and the inclusion — using the nomenclature of the analogous magnetic model — of dipole-quadrupole interactions, besides the usual dipole-dipole, Zeeman-effect and crystal-field interactions. Its formulation was motivated aiming at the study of phase transitions in supramolecular structures of zwitterionic phospholipids, in particular, allowing an alternative description of density fluctuations in the system, already included in a certain class of lattice models [J. Chem. Phys. 58, 252 (1973); J. Chem. Phys. 63, 1255 (1975)], but not considered in previous proposals of Ising-type models [J. Chem. Phys. 68, 4912 (1978)]. In this work, we investigate the DLG model, considering the division of the system into two interpenetrating sublattices, under the framework of the mean-field approximation. This analysis of the model on bipartite lattices allowed the investigation of staggered phases, which were overlooked in the first analysis of the model in the mean-field approach [Phys. Rev. E 90, 052705 (2014)], precisely because it was only assumed the presence of uniform phases, i.e., without splitting the system into two distinct sublattices. However, such staggered phases were observed for this model in the pair approximation on bipartite lattices [Phys. Rev. E 99, 012147 (2019); Langmuir 35, 3848 (2019)]. Throughout the work, in addition to the staggered phase, we also observed intermediate topologies of representative phase diagrams  $(\bar{\mu}/z, t/z)$ , which explain the development of the main topologies as we change the parameters  $(\bar{\ell}, \bar{k})$  associated with the effective Hamiltonian interactions. Finally, we perform a parameter fitting between theoretical results and isothermal compression experimental data for the phospholipid 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DMPC), allowing also a comparison between the fittings obtained under the mean-field and the pair approximations.

<sup>\*</sup> carolpaz@ifi.unicamp.br

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> mtamash@ifi.unicamp.br

#### I. INTRODUCTION

The cell membranes of almost all living organisms are essentially formed by amphiphilic molecules, especially phospholipids, that are self-assembled in the form of semi-fluid bilayers [1]. The cell-membrane structure, formed immersed in an aqueous solutions, has other biological macromolecules aggregated, such as proteins and cholesterol, in order to keep its biological function of compartmentalization. The two fatty-acid (hydrocarbonic) chains or tails, that usually form the phospholipids present in bilayers, have a stronger interaction between themselves than with the surrounding water molecules, having an effective repulsive tail-water interaction, which keeps the tails inside of the membrane. On the other hand, the polar heads have an effective attractive interaction with water, in order to organize themselves at the extracellular and intracellular interfaces of the bilayer [2]. The so-called Langmuir films or monolayers are an interesting experimental system that mimetizes the cell membranes [3, 4]. These are composed by a single amphiphile layer present at the air-water interface, with the hydrocarbon chains pointed towards the air and the polar heads resting on water. In this structure, the monolayer tends to spread over the surface at certain area extensions, being possible to control it through an external lateral pressure, unlike bilayers, that are tension-free, stabilized by the hydrophobic effect of the apolar chains.

Both systems can undergo several phase transitions, but although aqueous solutions containing bilayers can be directly investigated, the Langmuir monolayers represent a rather more accessible and controllable experimental setup, since we have an associated lateral pressure. While phase transitions in bilayers occur at a fixed temperature for each type of phospholipid, in monolayers they can occur by variations in the available area or by changing the temperature while keeping this area constant. In both systems, the main transition has an order-disorder type, where we have a medium-density to a high-density phase transition. For lipid membranes this transition is called main gel-fluid transition, while for monolayers it is traditionally known as the liquid condensed-liquid expanded (LC-LE) transition. Another phase transition commonly found in monolayers is the gas-liquid expanded (G-LE) transition, that is a lowdensity to a medium-density phase transition [3, 4]. After years of discussion about the nature of these two phase transitions in monolayers [5–8], nowadays it is recognized that both are discontinuous (first-order) transitions, displaying thus an associated latent heat [3, 4]. A continuous (second-order) transition, liquid condensed-solid crystalline (LC-SC) transition may be observed by increased compression, but will not be considered in this work. The monolayer eventually expands to three dimensions and may even collapse by taking higher surface pressures [9]. From the gel phase, as we increase the temperature, some lipid bilayers assume a still not well-understood so-called ripple phase, which has a periodically undulated structure. The bilayer transition between the gel and the ripple phases is called pre-transition, since it occurs at lower temperatures than the main gel-fluid transition, correlated to the monolayer LC-LE transition. Despite being widely presented in the literature [10-15], the physical understanding of the ripple phase still represents a major challenge [16–24].

From a theoretical point of view, there are several proposals for modeling phase transitions in zwitterionic phospholipids [25, 26], for which the hydrophilic head group of the molecules, although polar, has a null net charge. Nagle [27] presented a successful pioneering proposal, whose approach describes the entropy of the lipid chains and can be exactly solved for the case of tails of infinite length by mapping the problem on a dimer model; density fluctuations were included in the model in subsequent work [28]. Later, Doniach [29] proposed a simplified approach to the lipid problem by considering a mapping into the familiar two-dimensional spin-1/2 ferromagnetic Ising model [30–32]. The Doniach model [29] consists of a two-dimensional lattice model with two possible states and interactions between nearest-neighbors lipids. The lipid molecules can be in two states: ordered (gel-like) state (o), with extended and laterally compact configuration, or a disordered (liquid-like) state (d), which has a high degeneracy  $\omega \gg 1$ attributed to the rotamers of the lipid chains in this state. As for the two-dimensional spin-1/2 ferromagnetic Ising model, we have an order-disorder first-order phase transition, which occurs between the lipid phases mainly with ordered-chains (LC) and disordered-chains (LE) states, respectively. Although the Doniach model presents a behavior similar to that observed in monolayer experiments, it still has several limitations. The model does not describe the lipid-density fluctuations, since the development of the model fixed *ad hoc* distinct areas per molecule for the two lipid states. Even though experimentally the area per lipid  $a_0$  in the ordered state is almost constant, the average area per lipid in the disordered state tends to vary greatly with temperature. Also, the model does not allow the description of the G-LE transition.

The Doniach lattice gas (DLG) model [33–35] was then proposed as an extension of the Doniach model [29] in order to overcome its limitations. To allow lipid-density fluctuations, the DLG model introduces a new vacant state (w) — representing lattice sites filled by water molecules —, in addition to the two lipid states ordered (o) and disordered (d). The DLG model can be written in terms of spin-1 variables, where the state  $s_i = +1$  represents the ordered state,  $s_i = 0$  the vacant state and  $s_i = -1$ 

the disordered state of lipids, which is associated with a high degeneracy  $\omega \gg 1$  that represents an average over all possible configurations (twisting) that the hydrocarbon chains can assume. The DLG model is described on a regular two-dimensional lattice that has a fixed area, with the sites occupying an elementary area determined by the lattice parameter  $\sim \sqrt{a_0}$ . The effective model Hamiltonian can be written [33–35], in the grand-canonical ensemble, in terms of spin-1 variables, with the single-site states (d, o, w) at lattice site  $i = 1, \dots, N$  represented by variables  $s_i = -1, +1, 0$ , respectively, and (i, j) represents a sum over its z nearest-neighbour sites,

$$-\mathscr{H} = E_0 + J \sum_{(i,j)} s_i s_j + K \sum_{(i,j)} s_i^2 s_j^2 + \frac{1}{2} L \sum_{(i,j)} s_i s_j (s_i + s_j) + H \sum_i s_i + \mu_{\text{eff}} \sum_i s_i^2.$$
(1)

The reference energy  $E_0$  and the Hamiltonian parameters  $(J, K, L, H, \mu_{\text{eff}})$  are linear combinations of the single-site intramolecular energies  $-\epsilon_x$  and of the short-ranged attractive pairwise interactions  $-\epsilon_{xy}$  between the nearest-neighbors sites, with  $x \in (d, o, w), y \in (d, o, w)$ , and are given by [33–35]

$$E_0 = N\left(\frac{1}{2}z\epsilon_{\rm ww} + \epsilon_{\rm w} + \mu_{\rm w}\right),\tag{2}$$

$$J = \frac{1}{4} (\epsilon_{\rm dd} + \epsilon_{\rm oo} - 2\epsilon_{\rm od}), \tag{3}$$

$$K = \frac{1}{4} [\epsilon_{\rm dd} + \epsilon_{\rm oo} + 2\epsilon_{\rm od} - 4(\epsilon_{\rm wd} + \epsilon_{\rm wo} - \epsilon_{\rm ww})], \tag{4}$$

$$L = \frac{1}{2} (\epsilon_{\rm oo} - \epsilon_{\rm dd} + 2\epsilon_{\rm wd} - 2\epsilon_{\rm wo}), \tag{5}$$

$$H = \frac{1}{2} [\epsilon_{\rm o} - \epsilon_{\rm d} + z(\epsilon_{\rm wo} - \epsilon_{\rm wd})], \tag{6}$$

$$\mu_{\rm eff} = \mu_{\rm lip} - \mu_{\rm w} - \frac{z}{2} (2\epsilon_{\rm ww} - \epsilon_{\rm wo} - \epsilon_{\rm wd}) - \frac{1}{2} (2\epsilon_{\rm w} - \epsilon_{\rm o} - \epsilon_{\rm d}),\tag{7}$$

where  $\mu_{\text{lip}}$  and  $\mu_{\text{w}}$  are the lipid, and the water, chemical potentials.

This model represents an extension of the Blume-Emery-Griffiths (BEG) model [36] with a dipolequadrupole interaction (cubic terms), originally proposed in the context of simple fluids, binary and ternary mixtures [37-40]. It is worth mentioning that a few spin-1 models presented in the literature to describe monolayer systems predict second-order (continuous) transitions for the LC-LE and G-LE transitions [41-46], in disagreement with the current hypothesis that they are, in fact, first-order (discontinuous) transitions [5-8].

In the first proposal of the DLG model [33], in order to obtain some phase diagrams, the authors performed a general mean-field approximation (MFA) analysis and some Monte Carlo simulations for some cases of interest. Especially, the investigated parameters of the model covered only the critical point of the G-LE first-order phase transition, leaving out the critical point of the LC-LE phase transition, also of discontinuous (first-order) type. In a recent work, the DLG model was analyzed at the pair-approximation level [34, 35] (Bethe-Peierls approximation, BPA), where a Bethe-Gujrati [47] lattice scheme with two sublattices was used, which provides the self-consistent grand potential directly at the pair-approximation level, allowing the detection of possible staggered (Stg) or modulated phases. In this approach, a wider range of parameter sets of the DLG model was investigated, obtaining some different topologies for the phase diagrams, including the existence of a Stg phase that was overlooked in the previous MFA analysis [33]. Also, in this work [34, 35], an explicit comparison of theoretical predictions at the pair-approximation level was made with data from isothermal compression experiments [48].

The purpose of the current work is then to reanalyze the DLG model [33–35], again under the framework of the MFA, but now considering, in Sec. II, the division of the system into two interpenetrating sublattices. Our main theoretical results are presented in Sec. III, which in particular, displays the novel phase-diagram topologies and confirms the occurrence of the Stg phase for certain parameter sets, that was overlooked in the previous MFA analysis [33]. In Sec. IV we perform a parameter fitting between theoretical results and isothermal compression experimental data for the phospholipid 1,2-dimyristoyl-snglycero-3-phosphocholine (DMPC), allowing also a comparison between the fittings obtained under MFA and BPA. Some concluding remarks are presented in Sec. V. Appendices A to D provide details on some specific technical issues to locate spinodal and critical lines, and multicritical points.

### II. DLG MODEL IN THE MEAN-FIELD APPROXIMATION

An approximate solution for the DLG model can be found by using a MFA. Instead of solving the shortranged version of the model Hamiltonian, in which a particular site *i* interacts only with its *z* nearest neighbours *j*, we consider a system in which all *N* spins interact equally with each other, regardless of their relative position on the lattice. Furthermore, the Bragg-Williams approximation [49, 50] is applied, by neglecting the fluctuations of the correlation functions,  $\langle s_i s_j \rangle = \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$ , where  $\langle \cdots \rangle$  denotes thermal averages. Therefore, by considering the translational invariance of the order parameters for a uniform system,  $m = \langle s_i \rangle$ ,  $q = \langle s_i^2 \rangle$ , the three nearest-neighbour interaction terms of the model Hamiltonian (1) can be replaced by single-site sums,

$$J\sum_{(i,j)} s_i s_j \rightarrow \frac{1}{2N} Jz \sum_{i,j} \left( \langle s_i \rangle s_j + s_i \langle s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \right) = Jmz \sum_i (s_i - \frac{1}{2}m), \tag{8}$$

$$K\sum_{(i,j)} s_i^2 s_j^2 \rightarrow \frac{1}{2N} Kz \sum_{i,j} \left( \langle s_i^2 \rangle s_j^2 + s_i^2 \langle s_j^2 \rangle - \langle s_i^2 \rangle \langle s_j^2 \rangle \right) = Kqz \sum_i (s_i^2 - \frac{1}{2}q), \tag{9}$$

$$\frac{1}{2}L\sum_{(i,j)}s_is_j(s_i+s_j) \rightarrow \frac{1}{2N}Lz\sum_{i,j}\left(\langle s_i\rangle s_j^2 + s_i\langle s_j^2\rangle - \langle s_i\rangle\langle s_j^2\rangle\right) = Lz\sum_i \frac{1}{2}(qs_i+ms_i^2-mq), \quad (10)$$

and the effective Hamiltonian can be written in MFA, with  $\beta \equiv (k_{\rm B}T)^{-1}$ , by

$$\mathcal{BH}_{MFA} = -\frac{1}{2}N(jm^2 + kq^2 + \ell mq) + \left(h - \frac{1}{2}\ln\omega + jm + \frac{1}{2}\ell q\right)\sum_{i=1}^N s_i + \left(\mu + \frac{1}{2}\ln\omega + kq + \frac{1}{2}\ell m\right)\sum_{i=1}^N s_i^2,$$
(11)

in terms of the dimensionless parameters,

$$j \equiv \beta J z, \qquad k \equiv \beta K z, \qquad \ell \equiv \beta L z, \qquad h \equiv \beta H, \qquad \mu \equiv \beta \mu_{\text{eff}}.$$
 (12)

The associated mean-field grand-canonical partition function,  $\Xi(T, A = Na_0, h, \mu) \equiv \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta \mathscr{H}_{MFA}} = e^{-\beta\Psi} = e^{-N\psi}$  and the dimensionless grand-potential density per site  $\psi(h, \mu) \equiv \beta \Psi/N$  can be easily obtained due to the factorization of  $\Xi$  and can be written as

$$\Xi(T, Na_0, h, \mu) = \exp\left[-\frac{1}{2}N(jm^2 + kq^2 + \ell mq)\right] \sum_{\{s_i\}} \left[\prod_{i=1}^N \exp\left(\eta s_i + \theta s_i^2\right)\right]$$
$$= \exp\left[-\frac{1}{2}N(jm^2 + kq^2 + \ell mq)\right] (1 + 2e^\theta \cosh\eta)^N, \tag{13}$$
$$\psi(h, \mu) = \frac{1}{2}(jm^2 + kq^2 + \ell mq) - \ln(1 + 2e^\theta \cosh\eta), \tag{14}$$

$$(h,\mu) = \frac{1}{2}(jm^2 + kq^2 + \ell mq) - \ln(1 + 2e^{\sigma}\cosh\eta),$$
(14)

$$\eta \equiv h - \frac{1}{2} \ln \omega + jm + \frac{1}{2} \ell q, \tag{15}$$

$$\theta \equiv \mu + \frac{1}{2} \ln \omega + kq + \frac{1}{2} \ell m. \tag{16}$$

Convenient partial derivatives of the grand-potential density per site yield the equations of state that define the thermodynamic order parameters,

$$m(h,\mu) \equiv \langle s_i \rangle = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial h} \right)_{\mu} = -\left( \frac{\partial \psi}{\partial h} \right)_{\mu} = \frac{2e^{\theta} \operatorname{senh} \eta}{1 + 2e^{\theta} \cosh \eta},$$
(17)

$$q(h,\mu) \equiv \langle s_i^2 \rangle = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_h = -\left( \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right)_h = \frac{2e^\theta \cosh \eta}{1 + 2e^\theta \cosh \eta}.$$
 (18)

This system of equations can be interpreted as a nonlinear mapping, whose limits of numerical stability of its solutions, associated to the corresponding Jacobian matrix, are obtained in Appendix A. Some algebraic manipulations allow us to obtain the conjugate thermodynamic fields  $(h, \mu)$  in terms of the order parameters (m, q),

$$h(m,q) = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{q+m}{q-m}\right) - jm - \frac{1}{2}\ell q + \frac{1}{2}\ln\omega,$$
(19)

$$\mu(m,q) = \frac{1}{2}\ln(q+m) + \frac{1}{2}\ln(q-m) - \ln[2(1-q)] - kq - \frac{1}{2}\ell m - \frac{1}{2}\ln\omega.$$
(20)

These expressions will be useful when analysing the multicritical behavior of the system, for which the Helmholtz representation f = f(m, q) is more suitable. The multicritical conditions involving only uniform phases are given in Appendix B.

Different choices of Hamiltonian parameter sets can produce different phase diagrams. The original DLG paper [33] presents some  $(\mu, t \equiv 1/j)$  phase diagrams in MFA — see, e.g., Figs. 4, 7, and 12

of Ref. [33] — which display a G-LE first-order transition line ending at a critical point. In subsequent work of the DLG model investigated at the pair approximation [34], the calculations were performed recursively on the Cayley tree (CT), whose approximate solutions at the center of the tree are equivalent to those obtained by the traditional Bethe-Peierls approximation (BPA) on a regular lattice. Within this improved approximation, the authors displayed typical phase-diagram topologies for the DLG model under BPA — see, e.g., Fig. 2 of [34] — which were consistent with an asymptotic analysis, presented in Appendix of Ref. [33] for MFA, and extended to BPA by a correction factor  $\phi(z)$  in Appendix C of Ref. [34]. Also, in this BPA work, it was detected the existence of Stg phases, overlooked in Ref. [33] at the MFA.

Therefore, in order to analyze the possibility of occurence of Stg phases at the MFA, we need to reformulate the problem on a bipartite lattice, splitting the system into two interpenetrating sublattices a and b. A spin in a given sublattice interacts equally with all the spins in the other sublattice, that is, a spin located at a site i in the sublattice a interacts with all the spins j in the sublattice b, and vice-versa. It is convenient to formally introduce distinct conjugated fields for each sublattice,  $\mathbf{h} \equiv (h_a, h_b)$  and  $\boldsymbol{\mu} \equiv (\mu_a, \mu_b)$ , and their associated order parameters,  $\boldsymbol{m} \equiv (m_a, m_b)$  and  $\boldsymbol{q} \equiv (q_a, q_b)$ . Analogously to the system with a uniform lattice, we can write the associated mean-field grand-canonical partition function,  $\Xi(T, Na_0, \mathbf{h}, \boldsymbol{\mu})$ , and the dimensionless grand-potential density per site  $\psi(\mathbf{h}, \boldsymbol{\mu})$ ,

$$\Xi(T, Na_0, \boldsymbol{h}, \boldsymbol{\mu}) = \exp\left[-\frac{N}{2}(jm_a m_b + kq_a q_b + \frac{\ell}{2}m_a q_b + \frac{\ell}{2}m_b q_a)\right] \\ \times (1 + 2e^{\theta_a}\cosh\eta_a)^{\frac{N}{2}}(1 + 2e^{\theta_b}\cosh\eta_b)^{\frac{N}{2}},$$
(21)

$$\psi(\mathbf{h}, \boldsymbol{\mu}) = \frac{1}{2} (jm_a m_b + kq_a q_b) + \frac{1}{4} \ell (m_a q_b + m_b q_a)$$

$$\lim_{d \to \infty} (1 + 2) \ell_a q_b = 1 \ln (1 + 2) \ell_b = 1 \ln (1 + 2$$

$$-\frac{1}{2}\ln(1+2e^{-a}\cos\eta_{a}) - \frac{1}{2}\ln(1+2e^{-b}\cos\eta_{b}), \qquad (22)$$

$$\eta_a \equiv h_a - \frac{1}{2} \ln \omega + j m_b + \frac{1}{2} \ell q_b, \tag{23}$$
$$\theta_a \equiv \mu_a + \frac{1}{2} \ln \omega + k q_b + \frac{1}{2} \ell m_b. \tag{24}$$

$$\theta_a \equiv \mu_a + \frac{1}{2} \ln \omega + kq_b + \frac{1}{2}\ell m_b, \tag{24}$$

$$\eta_b \equiv h_b - \frac{1}{2} \ln \omega + jm_a + \frac{1}{2}\ell q_a, \tag{25}$$

$$\theta_b \equiv \mu_b + \frac{1}{2} \ln \omega + kq_a + \frac{1}{2} \ell m_a. \tag{26}$$

As previously obtained for a uniform system, the equations of state for each sublattice are given by appropriate partial derivatives of the dimensionless grand-potential density, Eq. (22),

$$m_a(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{\mu}) \equiv \langle s_i \rangle_a = -2 \left( \frac{\partial \psi}{\partial h_a} \right)_{h_b, \boldsymbol{\mu}} = \frac{2e^{\theta_a} \operatorname{senh} \eta_a}{1 + 2e^{\theta_a} \cosh \eta_a},$$
(27)

$$q_a(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{\mu}) \equiv \langle s_i^2 \rangle_a = -2 \left( \frac{\partial \psi}{\partial \mu_a} \right)_{\boldsymbol{h}, \mu_b} = \frac{2 \mathrm{e}^{\theta_a} \cosh \eta_a}{1 + 2 \mathrm{e}^{\theta_a} \cosh \eta_a},\tag{28}$$

$$m_b(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{\mu}) \equiv \langle s_i \rangle_b = -2 \left( \frac{\partial \psi}{\partial h_b} \right)_{h_a, \boldsymbol{\mu}} = \frac{2 \mathrm{e}^{\theta_b} \operatorname{senh} \eta_b}{1 + 2 \mathrm{e}^{\theta_b} \cosh \eta_b},\tag{29}$$

$$q_b(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{\mu}) \equiv \langle s_i^2 \rangle_b = -2 \left( \frac{\partial \psi}{\partial \mu_b} \right)_{\boldsymbol{h}, \mu_a} = \frac{2 \mathrm{e}^{\theta_b} \cosh \eta_b}{1 + 2 \mathrm{e}^{\theta_b} \cosh \eta_b}.$$
 (30)

The multicritical conditions involving Stg phases on bipartite lattices are given in Appendix C.

According to the definition of the dimensionless parameters, Eqs. (12), at the MFA level all spin-spin interaction parameters scale to the coordination number z. Therefore, to present the numerical results in a general way, regardless of the lattice coordination z, we redefine the set of dimensionless parameters (12) by dimensionless parameters scaled to the bilinear coupling J,

$$\frac{t}{z} \equiv \frac{1}{\beta J z} = \frac{1}{j}, \quad \bar{k} \equiv \frac{K}{J} = \frac{k}{j}, \quad \bar{\ell} \equiv \frac{L}{J} = \frac{\ell}{j}, \quad \frac{h}{z} \equiv \frac{H}{J z} = \frac{h}{j}, \quad \frac{\bar{\mu}}{z} \equiv \frac{\mu_{\text{eff}}}{J z} = \frac{\mu}{j}.$$
(31)

### III. RESULTS: THE STAGGERED PHASE AND NEW PHASE-DIAGRAM TOPOLOGIES

Figure 2 of Ref. [34] displays six typical  $(\bar{\mu}/z, t/z)$  topologies of phase diagrams, which are reproduced in the top part of Fig. 1. Note, especially, that there are two phase-diagram topologies, cases (e<sub>0</sub>) and (f<sub>1</sub>), with the presence of a Stg phase. In the original DLG paper [33], the range of parameters in which the Stg phase occurs was overlooked. Although the performance of the BPA is expected to be better than MFA, we present the MFA results considering now the possibility of existence of Stg phases, making necessary to split the system into two interpenetrating sublattices. Thus, we confirm that the occurrence of the Stg phase is not due to the chosen improved BPA approximation, as it occurs already at the MFA level when a proper account of a bipartite lattice is considered.

Related to the critical behavior of the transitions, the asymptotic analysis proposed in the Appendix of Ref. [33] is based on mapping the DLG model into equivalent spin-1/2 Ising models in three distinct limits, corresponding to the first-order transitions G-LE, G-LC and LE-LC. In Appendix C of Ref. [34], the authors extended the asymptotic analysis originally done in MFA to BPA, in order to relate the critical conditions between the two approximations by a correction factor  $\phi(z) \equiv t_c(z)/t_c^{\text{MFA}}(z)$  given by the ratio of the critical temperatures of the spin-1/2 ferromagnetic Ising model under the considered approximation (BPA) and MFA. In this way, critical conditions in MFA are recovered by taking the infinity-coordination limit  $\phi(z \to \infty) \to 1$ . Through this asymptotic analysis, it is possible to produce a  $(\bar{\ell}, \bar{k})$  diagram, as shown in Fig. 7 of Ref. [34], — updated and reproduced in Fig. 1 — partitioned by straight lines defined by the functions

$$\bar{\ell}_{+}(\bar{k}) \equiv \frac{1+\bar{k}}{1+\frac{4}{\phi(z)\ln\omega}} - \frac{2\bar{h}}{z} \Big[ 1 + \frac{1}{4}\phi(z)\ln\omega \Big]^{-1},\tag{32}$$

$$\bar{\ell}_0 \equiv \phi(z) \ln \omega - \frac{2\bar{h}}{z},\tag{33}$$

$$\bar{\ell}_{-}(\bar{k}) \equiv \frac{1+\bar{k}}{1-\frac{4}{\phi(z)\ln\omega}} - \frac{2\bar{h}}{z} \Big[ 1 - \frac{1}{4}\phi(z)\ln\omega \Big]^{-1},\tag{34}$$

which maps and summarizes the regions associated with different topologies of the  $(\bar{\mu}/z, t/z)$  phase diagrams. Figure 1 displays the updated  $(\bar{\ell}, \bar{k})$  diagram, since in our further investigation, other possible topologies for  $(\bar{\mu}/z, t/z)$  phase diagrams were obtained, in addition to those already found in Refs. [33, 34]. To improve visualization, in the inferior part of Fig. 1 there are enlargements of the intermediate shaded subregions, some of which are quite narrow. We still considered the parameter  $\bar{h} = 0$  and the degeneracy factor  $\omega$  suitable to experimental values of the zwitterionic phospholipid DMPC,  $\omega = 4 \times$  $10^4$  [51]. However, all the investigated phase diagrams correspond only to theoretical predictions. The old (a) to (f) regions in the  $(\bar{\ell}, \bar{k})$  diagram of Ref. [34] were renamed by (a<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>), (c<sub>0</sub>), (d<sub>1</sub>), (e<sub>0</sub>) and (f<sub>1</sub>), as shown in Fig. 1. The new subscripted-index nomenclature follows now the pattern of the number of critical points present in the typical phase diagram of each region. With the exception of the region (b<sub>2</sub>), — which corresponds to the subregion close to the boundary between the regions (a) and (b) — all the other regions correspond to the main subregion within a given region.

The new topologies for the  $\bar{\mu}/z \times t/z$  phase diagrams are displayed in Figs. 2 and 3 and the values of the pairs  $(k, \ell)$  used to exemplify each topology are listed in Table I. Figure 2 shows the new cases referring to the shaded gray regions in Fig. 1, which represent intermediate regions to the main old regions (a) to (d). In these cases we highlight the presence of a first-order phase transition between two distinct LE phases, LE1-LE2, except in the case (b1). By the analysis at the BPA level [34], it was initially proposed that in region (b) we would find only phase diagrams with topologies of the case  $(b_2)$ , but the emergence of diagrams of type  $(b_1)$  for greater values of  $\ell$  showed that the case  $(b_2)$  only occurs near the region bordering the case (a<sub>1</sub>), while case (b<sub>1</sub>) dominates the rest of the old region (b). Depending on the choice of the parameters  $\bar{k}$  and  $\bar{\ell}$ , we can change the topology of the diagrams, so that the different lines of first-order phase transitions can shrink, ceasing to be a physically stable phase transition, and becoming a numerically metastable transition (not shown in Figs. 2 and 3). On the other hand, as a first-order phase-transition line shrinks, another tends to lengthen and may take its place, as in region (d), which is composed of region  $(d_1)$  separated in two subregions by the intermediate region  $(d_2)$ . The region  $(d_1)$  to the left of the region  $(d_2)$ , presents the topology of a LE-LC critical point associated with its first-order transition line, with this critical point arising from the shrinkage of the LE-LC transition line of the region  $(c_0)$ , which has no LE-LC critical point. As we increase the parameter  $\ell$  and enter into the region  $(d_2)$ , the first-order transition LE1-LE2 between two distinct LE phases also appears, leading to the topology given in the fourth diagram of Fig. 2. Proceeding with increasing  $\ell$ , the first-order transition line LE1-LE2 grows, while the first-order transition line LE2-LC decreases, and when moving to the rightmost region  $(d_1)$  again, the first-order transition LE1-LE2 gives rise to the first-order transition LE-LC.

For the region (f) we have the new topologies  $(f_1f_0)$  and  $(f_0)$  which, like the case  $(f_1)$ , present the Stg phase in addition to the standard uniform phases (Fig. 3). In these new cases, there is additionally the occurrence of a tricritical point, where a first-order line turns into a second-order line. The analysis presented in Appendix C allowed us to locate this tricritical point. In the  $(f_1f_0)$  case (Fig. 3 on the left), besides the LE-LC and Stg-LC first-order phase transitions, we have the Stg-LE first-order transition and the triple point Stg-LE-LC. By increasing the parameter  $\bar{\ell}$ , the first-order LE-LC phase transition



FIG. 1. Reconfiguration of the  $(\bar{\ell}, \bar{k})$  diagram after the determination of new topologies of the phase diagrams, obtained for parameters  $\bar{h} = 0$  and  $\omega = 4 \times 10^4$ . The two inferior diagrams represent magnifications of the intermediate shaded subregions, to allow a better visualization. The dashed straight lines are associated to the asymptotic analysis proposed in Refs. [33, 34] — for MFA they are given by Eqs. (32–34) by taking  $\phi(z) = 1: \bar{\ell}_+(\bar{k})$   $[(a_1/c_0), (b_1/d_1)]; \bar{\ell}_0 [(a_1/b_1), (c_0/d_1), (e_0/f_1)]; \bar{\ell}_-(\bar{k}) [(c_0/e_0), (d_1/f_1)] — while the solid lines, as well as the edges of the shaded regions, represent the actual boundaries of each region, obtained numerically with the complete spin-1 DLG model. The star symbol (<math>\star$ ) indicates the fitting parameters of the MFA theoretical results with experimental data of compression isotherms of DMPC, presented in Fig. 4. Around the ( $\bar{\ell}, \bar{k}$ ) diagram the six main typical ( $\bar{\mu}/z, t/z$ ) topologies of phase diagrams — obtained previously in Refs. [33, 34] — are displayed: (a\_1), (b\_2), (c\_0), (d\_1), (e\_0) and (f\_1). For these typical phase diagrams, the dashed lines represent first-order (discontinuous) phase transitions between the Stg and LC phases. The solid lines represent second-order (continuous) phase transitions between the Stg and the (G,LE) phases. The special points are indicated by symbols: critical point ( $\bullet$ ), triple point ( $\bigstar$ ) and critical endpoint ( $\blacksquare$ ). The same representation for the thermodynamic phases, transition lines and symbols for the special points will be used in Figs. 2 and 3, where the remaining (b\_1), (f\_1f\_0), (f\_0) and intermediate-regions topologies are portrayed in more detail.

shrinks, ceasing to be physically stable, and we enter the  $(f_0)$  region, where the Stg-LC and Stg-LE transition lines become a single one (Stg-L), since no longer there is a distinction between the LC and LE phases (Fig. 3 on the right). The boundary between the regions  $(f_1)$  and  $(f_1f_0)$  is determined by the collapse condition of the tricritical point Stg-LE with the triple point Stg-LE-LC, i.e., when it also satisfies the first-order condition referring to the LC phase. The boundary between the regions  $(f_1f_0)$  and  $(f_0)$  is determined by the condition of the collapse of the critical point LE-LC with the triple point Stg-LE-LC, i.e., when it also satisfies determined by the condition referring to the Stg phase. The boundary between the regions  $(d_1)$  and  $(f_1)$ , as well as between the regions  $(c_0)$  and  $(e_0)$ , is obtained by the collapse of the Stg phase and its two critical endpoints on the first-order Stg-LC transition line, associated to the additional condition

$ar{k}$	$\bar{\ell}$
20.0	12.0
14.25	11.05
14.0	10.94
10.9	11.12
13.5	10.58
13.4	10.58
5.2	16.0
5.2	25.0
	$\begin{array}{c} \bar{k} \\ 20.0 \\ 14.25 \\ 14.0 \\ 10.9 \\ 13.5 \\ 13.4 \\ 5.2 \\ 5.2 \\ 5.2 \end{array}$

TABLE I. Pair values  $(\bar{k}, \bar{\ell})$  corresponding to the typical phase diagrams displayed in Figs. 2 and 3.

presented in Appendix D.

To better visualize the transformations that occur in the phase diagrams when crossing the boundaries of the various regions (Fig. 1), we summarize them in Table II. In order to locate the limits of the regions in the  $(\bar{k}, \bar{\ell})$  diagram (Fig. 1) and to understand certain collapses summarized in Table II, it was necessary to obtain the multicritical conditions of the DLG model in MFA, extending the analysis presented in Appendix A of Ref. [34]. This demands some cumbersome algebra and technical details, so the conditions associated to multicritical points and collapse of critical endpoints are presented in Appendices A to D.

Boundary	Associated Collapse
$b_2 \rightarrow b_1$	$\mathrm{CP}\ \mathrm{LE}\text{-}\mathrm{LC} \to \mathrm{TP}\ \mathrm{G}\text{-}\mathrm{LE}\text{-}\mathrm{LC}$
$b_1d_1 \to b_1$	$\mathrm{CP}\ \mathrm{LE1}\text{-}\mathrm{LE2} \to \mathrm{TP}\ \mathrm{G}\text{-}\mathrm{LE1}\text{-}\mathrm{LE2}$
$b_1d_1 \to d_1$	$\mathrm{CP}\ \mathrm{G\text{-}LE} \to \mathrm{TP}\ \mathrm{G\text{-}LE1\text{-}LE2}$
$d_2 \rightarrow d_1$ (on the left)	CP LE1-LE2 $\rightarrow$ TP LE1-LE2-LC
$d_2 \rightarrow d_1$ (on the right)	CP LE-LC $\rightarrow$ TP LE1-LE2-LC
$b_2d_2 \rightarrow b_2$	$\operatorname{CP}\operatorname{LE1\text{-}LE2}\to\operatorname{TP}\operatorname{G\text{-}LE1\text{-}LE2}$
$b_2d_2 \to d_2$	$\mathrm{CP}\ \mathrm{G\text{-}LE} \to \mathrm{TP}\ \mathrm{G\text{-}LE1\text{-}LE2}$
$b_2d_2 \rightarrow b_1d_1$	$\mathrm{CP}\ \mathrm{LE}\text{-}\mathrm{LC} \to \mathrm{TP}\ \mathrm{G}\text{-}\mathrm{LE}\text{-}\mathrm{LC}$
$a_1c_1 \rightarrow a_1$	CP LE1-LE2 $\rightarrow$ TP LE1-LE2-LC
$a_1c_1 \rightarrow c_1$	$\mathrm{CP}\ \mathrm{G\text{-}LE} \to \mathrm{TP}\ \mathrm{G\text{-}LE\text{-}LC}$
$a_1 \rightarrow c_0$	$\mathrm{CP}\ \mathrm{G\text{-}LE} \to \mathrm{TP}\ \mathrm{G\text{-}LE\text{-}LC}$
$c_1 \rightarrow c_0$	CP LE1-LE2 $\rightarrow$ TP LE1-LE2-LC
$e_0 \rightarrow c_0$	L2 Stg-G-LE CEP pair $\rightarrow$ L1 LE-LC
$f_1 \to d_1$	L2 Stg-G-LE CEP pair $\rightarrow$ L1 LE-LC
$f_1f_0\rightarrowf_1$	TCP Stg-LE $\rightarrow$ TP Stg-LE-LC
$f_1 f_0  \rightarrow  f_0$	CP LE-LC $\rightarrow$ TP Stg-LE-LC

TABLE II. Collapses of critical points (CP), critical endpoints (CEP) and tricritical points (TCP), into triple points (TP) or into transition lines, associated with topology transformations in the diagram  $\bar{k} \times \bar{\ell}$  (Fig. 1). When necessary, we refer to first-order (L1) or second-order (L2) transition lines.

### IV. THEORY VERSUS EXPERIMENTS

As performed in Ref. [35] for BPA, we can also compare our MFA theoretical predictions with experimental measurements of the commonly studied double-saturated zwitterionic phospholipid DMPC. In particular, we choose the same data sets, referring to the LE-LC phase-transition isotherms [48] — presented in Table III —, used in the previous comparison of this data with the results in BPA [35]. So, the results of the experimental fitting performed in MFA can be also compared with the results in BPA.

To adjust model parameters in order to reproduce the experimental values, we must be careful about how to relate the data taken from the experimental graphs with the corresponding theoretical variables. In



FIG. 2. Dimensionless temperature t versus  $\bar{\mu}/z$  typical phase diagrams obtained for the DLG model under MFA for  $\bar{h} = 0$  and  $\omega = 4 \times 10^4$  for the intermediate shaded subregions presented in Fig. 1. The pair values  $(\bar{k}, \bar{\ell})$ corresponding to each region are given in Table I. Besides the standard (G, LE, LC) phases, there are LE1 and LE2 phases that represent two distinct LE phases, indicated by the arrows. The same representation introduced in Fig. 1 for the thermodynamic phases, transition lines and symbols for the special points have been used here.

our theoretical model, the total area is fixed and given by  $A_t = Na_0$ , where N represents the total number of system sites, both empty — that is, occupied by water molecules — and those occupied by a lipid molecule. Therefore, the grand-canonical potential  $\Psi$ , related to the lateral pressure  $\Pi$  and total area  $A_t$ by the Euler relation, can be written as [35]

$$\Psi = N \frac{\psi}{\beta} = \frac{A_{\rm t}}{\beta a_0} \psi = -\Pi A_{\rm t} \quad \rightarrow \quad \Pi = -\frac{\psi}{\beta a_0}.$$
(35)

In the same way as proposed in Ref. [35], in order to obtain a better agreement in the comparison of experimental data with theoretical results, we introduced a correction factor that relates the MFA critical temperature to the exact critical temperature of the Ising model of spin-1/2 ferromagnetic in a two-dimensional triangular lattice (z = 6), which is incorporated into the expression of the lateral



FIG. 3. Dimensionless temperature t versus  $\bar{\mu}/z$  typical phase diagrams obtained for the DLG model under MFA for  $\bar{h} = 0$  and  $\omega = 4 \times 10^4$  for the intermediate subregions of region (f) presented in Fig. 1. The pair values  $(\bar{k}, \bar{\ell})$  corresponding to each region are given in Table I. In addition to the standard (G, LE, LC) phases already present in the previous phase diagrams, there is also a Stg phase, whose phase transitions are associated with critical endpoints ( $\blacksquare$ ) and tricritical points ( $\blacklozenge$ ). In the case (f<sub>0</sub>) there is no transition line LE-LC, since no longer there is any distinction between the previous LE and LC phases, but we chose to keep the distinct nomenclature for better understanding in the major picture. The same representation introduced in Fig. 1 for the thermodynamic phases, transition lines and symbols for the special points have been used here.

$\Pi(mN/m)$	$T(^{\circ}C)$
21.7682	12
22.9849	13
25.4179	14
27.4935	15
31.2864	16
32.7892	17
34.5783	18
36.0100	19
Critical point	$\mathbf{nt}$
43.3160	20

TABLE III. Table compiled in Ref. [35] with experimental data extracted from lateral pressure isotherms of Ref. [48], concerning the LC-LE first-order transition for DMPC. The last row of the table refers to the critical point ( $\Pi_c$ ,  $T_c$ ).

pressure,  $\Pi \to \varphi \Pi$ , with

$$\varphi = \frac{t_{\rm c}^{\rm MFA}}{t_{\rm c}^{\rm exact}(\Delta)} = \frac{z}{4/\ln 3} \approx 1.64792\dots$$
(36)

The area  $a_0$ , associated with the lattice parameter, was used coinciding with the area occupied by the phospholipid in the ordered state,  $a_0 = a_0 = 46.9 \text{\AA}^2$  [35]. The DMPC phospholipids have two saturated 14-carbon tails and the degeneracy parameter is estimated to be close to  $\omega \approx 4 \times 10^4$  [51]. In addition, for simplicity the external field parameter was set to  $\bar{h} = 0$ . The steps followed to adjust the model parameters were the same as those performed in Ref. [35]. In Fig. 4, we display the coexistence lateral pressure versus transition temperature  $\Pi \times T$  phase diagram obtained under MFA and BPA and the experimental data (Table III). As in BPA fitting, we found only a LE-LC first-order transition line ending at a critical point, in agreement with the experimental observations. By comparing the two theoretical curves, we observed that BPA is in slightly better agreement with the experimental data than MFA, as expected.

### V. CONCLUDING REMARKS

We revisited the DLG model in MFA by considering it on a bipartite lattice. By splitting the system into two interpenetrating sublattices, it was possible to confirm the occurrence of the Stg phase at the



FIG. 4. Temperature × coexistence lateral pressure phase diagram obtained for the DLG model under MFA (thick dashed line) and BPA (thin dashed line) [35] using numerical parameters obtained by fitting experimental isothermal compression data corresponding to DMPC, represented by ( $\Delta$ ) and listed in Table III [48]. The dashed lines represent the first-order phase transition between the LE and the LC phases that ends at a critical point ( $\bullet$ ), obtained by the DLG model in MFA (z = 6,  $\omega = 4 \times 10^4$ ,  $\bar{h} = 0$ ,  $\bar{\ell} = 10.8771$ ,  $\bar{k} = 8.4514$ ) and in BPA (z = 6,  $\omega = 4 \times 10^4$ ,  $\bar{h} = 0$ ,  $\bar{\ell} = 9.30161$ ,  $\bar{k} = 6.51200$ ).

MFA level for a certain range of parameters. In the original DLG paper [33], this range of parameters was overlooked and the Stg phase was first found only under BPA approximation [34, 35]. By revisiting the DLG model at MFA we prove that the occurrence of the Stg phase is not intrinsic to the chosen approximation. In addition, with further investigations, we obtained new topologies of  $(\bar{\mu}/z, t/z)$  phase diagrams, complementing the  $(\bar{\ell}, \bar{k})$  diagram presented in Ref. [34]. In particular, in some cases we also observed the occurrence of a discontinuous phase transition between two distinct disordered-chain (LE1-LE2) lipid phases.

For the range of interaction parameters in which the Stg phase occurs, the effective spin-1/2 Ising model that describes the G-LE transition becomes *antiferromagnetic*. As already mentioned in the concluding remarks of the BPA works [34, 35], we reinforce that the ordered state of the spin-1/2 Ising antiferromagnet on a triangular lattice (z = 6) in the presence of an external magnetic field is nontrivial due to geometric frustration and cannot be simply described by a bipartite-lattice Stg state [52–58], as performed in this work. To properly analyze the DLG model in this case, we should consider a lattice that displays the appropriate sublattice geometry compatible with the (non-trivial) ordered state of the model at low temperatures, such as the Husimi cactus [59–62]. It is expected that with a proper treatment on a tripartite lattice, the Stg single-lobe phase region in the ( $\bar{\mu}/z, t/z$ ) phase diagrams, predicted for bipartite lattices, should be replaced by a double-lobe structure. Preliminary calculations of the DLG model on a tripartite Husimi cactus [63] confirm this forecast, but the Stg phases turn possible only at negative values of  $\bar{k}$  parameter. Furthermore, no indication of the coexistence of two distinct disordered-chain lipid phases was found on the Husimi-cactus calculations, which may suggest that the observed MFA intermediate phase-diagram topologies are spurious.

The concluding remarks of the BPA work [34] suggested that the Stg phase might be related to the *ripple* phase, which appears in both zwitterionic and ionic bilayer systems [10-15]. The connection between the two phases is not trivial and may not be feasible. The Stg phase in the DLG model arises from a certain combination of interaction parameters, namely for  $\epsilon_{wd} > \frac{1}{2}(\epsilon_{ww} + \epsilon_{wo})$ , when the limiting spin-1/2 Ising model that describes the G-LE transition becomes *antiferromagnetic*. The possible comparison between the Stg phase and the ripple phase in bilayers involves tracking down a possible relationship with experimental data on bilayers. We could analyze the LC-Stg-LE sequence that occurs, for example, on the second inset to the left panel of Fig. 3, by varying the temperature on isobaric (constant lateral pressure) lines (not shown here), based on the assumption that the lateral pressure remains constant in lipidbilayer vesicles [64]. With this analysis it is possible to verify that the main-transition in bilayers would correspond to the LE-LC transition and the pre-transition would occur only at *higher temperatures*, which is inconsistent with the experimental heat-capacity data, that generally show a pre-transition signature occurring at *temperatures lower* than the main-transition [14, 20, 22, 23]. For a proper description of the ripple phase in terms of an interaction model, specific properties of the intermediate phase may have to be considered and included in the model. To improve it, it would perhaps be necessary to consider different interaction terms, like competing next-nearest-neighbor interactions [14, 18, 19], and a complementary approach to describe curvature properties of the ripple phase by using continuum

theories [16, 17, 21, 24]. Despite being a relevant point and one of our interest, it is beyond the scope of this paper to attempt this connection.

To complete this work we briefly present a comparison between the numerical results acquired through the theoretical model with experimental results present in the literature [48] associated with the LC-LE transition in Langmuir monolayers of the zwitterionic phospholipid DMPC. This theory-versusexperiment comparison had been previously performed for the DLG model at the pair-approximation level through the Bethe-Gujrati method [47], implemented via calculations on a Cayley tree [35]. Thus, by using the same experimental data as in these previous works, it was possible to compare the results obtained at the MFA level both with the experimental results directly and with the numerical results of the DLG model at the BPA level.

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank V. B. Henriques for fruitful discussions. C. P. B. Vignoto acknowledges financial support from the Brazilian agency Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES, Grants Nos. 1765886/2018, 88882.328994/2019-01 and 88887.481362/2020-00). The National Institute of Science and Technology Complex Fluids (INCT-FCx) is also acknowledged, sponsored by the Brazilian agencies National Council for Scientific and Technological Development (CNPq, Grant No. 465259/2014-6), São Paulo Research Foundation (FAPESP, Grant No. 2014/50983-3), and CAPES.

- [1] O. Mouritsen, Life As a Matter of Fat: The Emerging Science of Lipidomics, The Frontiers Collection (Springer, Berlin Heidelberg, 2004).
- [2] S. J. Singer and G. L. Nicolson, Science **175**, 720 (1972).
- [3] V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, Rev. Mod. Phys. 71, 779 (1999).
- [4] D. E. Gragson, D. Beaman, and R. Porter, J. Chem. Educ. 85, 272 (2008).
- [5] Y. F. Hifeda and G. W. Rayfield, Langmuir 8, 197 (1992).
- [6] N. R. Pallas and B. A. Pethica, Langmuir 9, 361 (1993).
- [7] N. Denicourt, P. Tancrède, and J. Teissié, Biophys. Chem. 49, 153 (1994).
- [8] L. R. Arriaga, I. López-Montero, J. Ignés-Mullol, and F. Monroy, J. Phys. Chem. B 114, 4509 (2010).
- [9] K. Y. C. Lee, Annu. Rev. Phys. Chem. 59, 771 (2008).
- [10] S. Kirchner and G. Cevc, Europhys. Lett. 28, 31 (1994).
- [11] W. J. Sun, S. Tristram-Nagle, R. M. Suter, and J. F. Nagle, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A 93, 7008 (1996).
- [12] R. Koynova and M. Caffrey, Biochim. Biophys. Acta 1376, 91 (1998).
- [13] B. A. Cunningham, A.-D. Brown, D. H. Wolfe, W. P. Williams, and A. Brain, Phys. Rev. E 58, 3662 (1998).
- [14] K. A. Riske, R. P. Barroso, C. C. Vequi-Suplicy, R. Germano, V. B. Henriques, and M. T. Lamy, Biochim. Biophys. Acta 1788, 954 (2009).
- [15] K. Akabori and J. F. Nagle, Soft Matter 11, 918 (2015).
- [16] S. Doniach, J. Chem. Phys. 70, 4587 (1979).
- [17] M. Marder, H. L. Frisch, J. S. Langer, and H. M. McConnell, Proc. Natl. Acad. Sci. 81, 6559 (1984).
- [18] J. M. Carlson and J. P. Sethna, Phys. Rev. A **36**, 3359 (1987).
- [19] W. S. McCullough and H. L. Scott, Phys. Rev. Lett. 65, 931 (1990).
- [20] G. Cevc, Biochim. Biophys. Acta **1062**, 59 (1991).
- [21] T. C. Lubensky and F. C. MacKintosh, Phys. Rev. Lett. 71, 1565 (1993).
- [22] M. F. Schneider, D. Marsh, W. Jahn, B. Kloesgen, and T. Heimburg, Proc. Natl. Acad. Sci. 96, 14312 (1999).
- [23] T. Heimburg, Biophy. J. **78**, 1154 (2000).
- [24] J. F. Nagle, Phys. Rev. E **107**, 064408 (2023).
- [25] O. G. Mouritsen, Chem. Phys. Lipids 57, 179 (1991).
- [26] M. Bloom, E. Evans, and O. G. Mouritsen, Quart. Rev. Biophys. 24, 293 (1991).
- [27] J. F. Nagle, J. Chem. Phys. 58, 252 (1973).
- [28] J. F. Nagle, J. Chem. Phys. 63, 1255 (1975).
- [29] S. Doniach, J. Chem. Phys. 68, 4912 (1978).
- [30] E. Ising, Z. Physik **31**, 253 (1925).
- [31] L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944).
- [32] C. N. Yang, Phys. Rev. 85, 808 (1952).
- [33] H. S. Guidi and V. B. Henriques, Phys. Rev. E 90, 052705 (2014).
- [34] F. O. de Oliveira and M. N. Tamashiro, Phys. Rev. E 99, 012147 (2019).
- [35] F. O. de Oliveira and M. N. Tamashiro, Langmuir 35, 3848 (2019).
- [36] M. Blume, V. J. Emery, and R. B. Griffiths, Phys. Rev. A 4, 1071 (1971).
- [37] D. Mukamel and M. Blume, Phys. Rev. A 10, 610 (1974).

- [38] J. Lajzerowicz and J. Sivardière, Phys. Rev. A 11, 2079 (1975).
- [39] J. Sivardière and J. Lajzerowicz, Phys. Rev. A 11, 2090 (1975).
- [40] J. Sivardière and J. Lajzerowicz, Phys. Rev. A 11, 2101 (1975).
- [41] J.-F. Baret and J.-L. Firpo, J. Colloid Interface Sci. 94, 487 (1983).
- [42] J. P. Legré, J. L. Firpo, and G. Albinet, Phys. Rev. A **31**, 1703 (1985).
- [43] M. Banville, A. Caillé, and G. Albinet, J. Phys. (Paris) 46, 101 (1985).
- [44] A. Pękalski, Eur. Biophys. J. 16, 39 (1988).
- [45] C. Buzano and L. R. Evangelista, J. Phys.: Condens. Matter 6, 5323 (1994).
- [46] D. A. Lavis and G. M. Bell, Statistical mechanics of lattice systems, Vol. 1: Closed-form and exact solutions (Springer-Verlag, Berlin, 1999) Sec. 7.4: Phase transitions in amphipatic monolayers, pp. 181–187.
- [47] P. D. Guirati, Phys. Rev. Lett. 74, 809 (1995).
- [48] L. K. Nielsen, T. Bjørnholm, and O. G. Mouritsen, Langmuir 23, 11684 (2007).
- [49] K. Huang, Statistical mechanics, 2nd ed. (Wiley, New York, 1987) Sec. 14.4: The Bragg–Williams approximation, pp. 352–357.
- [50] S. R. A. Salinas, *Introduction to statistical physics* (Springer-Verlag, New York, 2001) Sec. 13.2: Mean-field approximation for the Ising model, pp. 263–266.
- [51] A. Caillé, D. Pink, F. de Verteuil, and M. J. Zuckermann, Can. J. Phys. 58, 581 (1980).
- [52] G. H. Wannier, Phys. Rev. **79**, 357 (1950).
- [53] G. H. Wannier, Phys. Rev. B 7, 5017 (1973).
- [54] M. N. Tamashiro and S. R. Salinas, Phys. Rev. B 56, 8241 (1997).
- [55] A. Pelizzola and M. Pretti, Phys. Rev. B 60, 10134 (1999).
- [56] X. Qian, M. Wegewijs, and H. W. J. Blöte, Phys. Rev. E 69, 036127 (2004).
- [57] Y. Han, Y. Shokef, A. M. Alsayed, P. Yunker, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh, Nature 456, 898 (2008).
- [58] S. Nyckees, A. Rufino, F. Mila, and J. Colbois, Phys. Rev. E 108, 064132 (2023).
- [59] N. S. Ananikian, S. K. Dallakian, N. S. Izmailian, and K. A. Oganessyan, Fractals 05, 175 (1997).
- [60] J. L. Monroe, Physica A **256**, 217 (1998).
- [61] M. Pretti, J. Stat. Phys. **111**, 993 (2003).
- [62] E. Jurčišinová, M. Jurčišin, and A. Bobák, Phys. Lett. A 378, 1448 (2014).
- [63] C. P. B. Vignoto, Theoretical modelling of amphiphile monolayers: Doniach lattice gas on tripartite lattices at the pair approximation, PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas (2024).
- [64] D. Marsh, Biochim. Biophys. Acta **1286**, 183 (1996).
- [65] J. T. Bartis, J. Chem. Phys. 59, 5423 (1973).

### Appendix A: Limits of numerical stability

In this Appendix, we obtain the additional conditions associated with the limits of numerical stability of the thermodynamic phases. These limits correspond to spinodal lines for uniform phases, and to critical boundaries for staggered phases on bipartite lattices.

The two equations of state associated with the order parameters in a uniform system, Eqs. (17) and (18), can be interpreted as a nonlinear mapping  $m = \bar{m}(m,q;h,\mu)$ ,  $q = \bar{q}(m,q;h,\mu)$ , where  $\bar{m}$  and  $\bar{q}$  are the functions on the right-hand side of Eqs. (17) and (18), which were previously denoted simply as  $m(h,\mu)$ and  $q(h,\mu)$ , respectively. The condition associated with the limits of numerical stability of the distinct numerical solutions of the equations of state can be obtained either by using the thermodynamic procedure presented in Refs. [37, 65] — to be also presented in the subsequent Appendices —, or by looking at the eigenvalues of the Jacobian matrix associated with the nonlinear mapping  $(m,q) \to (\bar{m},\bar{q})$ ,

$$\mathbb{J}(m,q) \equiv \frac{\partial(\bar{m},\bar{q})}{\partial(\eta,\theta)} \left( \frac{\partial(\eta,\theta)}{\partial(m,q)} \right)_{h,\mu} = \begin{pmatrix} q-m^2 & m(1-q) \\ m(1-q) & q(1-q) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & \frac{1}{2}\ell \\ \frac{1}{2}\ell & k \end{pmatrix}$$

$$= (1-q) \begin{pmatrix} \frac{j(q-m^2)}{1-q} + \frac{1}{2}\ell m & km + \frac{\ell(q-m^2)}{2(1-q)} \\ jm + \frac{1}{2}\ell q & kq + \frac{1}{2}\ell m \end{pmatrix}. \tag{A1}$$

The spinodal-line condition for uniform phases are associated with the eigenvalue  $\lambda = 1$  of the Jacobian matrix  $\mathbb{J}(m,q)$ , which can be solved for the k parameter to yield

$$k_{\rm CP}^{(1)} = \frac{(1-q)\ell[\ell(q^2-m^2)+4m]-4-4j(m^2-q)}{4(1-q)[j(q^2-m^2)-q]}.$$
 (A2)

A critical point corresponding to the *terminus* of a first-order transition line between two uniform phases is located at the meeting of the spinodal lines of the two phases undergoing the first-order transition. In the next Appendix we obtain the additional condition  $k_{\rm CP}^{(2)}$  that defines the critical value of k, Eqs. (B5) and (B21). For a bipartite lattice, notice that the equations of state can be cast in the form of a coupled mapping  $m_a = \bar{m}(m_b, q_b; h, \mu), q_a = \bar{q}(m_b, q_b; h, \mu), m_b = \bar{m}(m_a, q_a; h, \mu), q_b = \bar{q}(m_a, q_a; h, \mu)$ , by using the same nonlinear mapping  $(\bar{m}, \bar{q})$  defined by Eqs. (17) and (18). In this case, one needs to investigate the eigenvalues of the product of the Jacobian matrices  $\mathbb{J}(m_a, q_a) \mathbb{J}(m_b, q_b)$ , the spinodal condition being associated again with the eigenvalue  $\lambda = 1$  of the *product matrix*. Therefore, to locate the spinodal line of a Stg phase that undergoes a first-order transition would require this calculation. On the other hand, the critical line Stg-LE (or Stg-G) corresponds to the case when the solutions corresponding to the two sublattices collapse continuously,  $m_a \to m_b, q_a \to q_b$ . In this case, the limit of stability coincides with the eigenvalue  $\lambda = -1$  of one of the two identical Jacobian matrices,  $\mathbb{J}(m, q) = \mathbb{J}(m_a, q_a) = \mathbb{J}(m_b, q_b)$ , which can again be solved for the k parameter to yield

$$k_{\rm CL} = \frac{(1-q)\ell[\ell(q^2-m^2)-4m]-4+4j(m^2-q)}{4(1-q)[j(q^2-m^2)+q]}.$$
 (A3)

In Appendix C we show that this critical condition may be also obtained by a Landau-like expansion of the Helmholtz free energy density  $f(\boldsymbol{m}, \boldsymbol{q})$  on bipartite lattices, Eq. (C13).

### Appendix B: Multicritical conditions involving only uniform phases

In this Appendix, we obtain the conditions for the multicritical points involving only uniform phases. It is convenient to define the dimensionless Helmholtz free-energy density per site  $f(m,q) \equiv \beta F/N$ , obtained by an inverse Legendre transform of  $\psi(h,\mu)$  in order to eliminate the conjugated fields  $(h,\mu)$ ,

$$f(m,q) = \max_{h,\mu} [\psi(h,\mu) + mh + q\mu] = \psi [h(m,q),\mu(m,q)] + mh(m,q) + q\mu(m,q)$$
  
=  $-\frac{1}{2}(jm^2 + kq^2 + \ell mq) - \frac{1}{2}(q-m)\ln\omega + (1-q)\ln(1-q) + \frac{1}{2}(q+m)\ln\left[\frac{1}{2}(q+m)\right]$   
+  $\frac{1}{2}(q-m)\ln\left[\frac{1}{2}(q-m)\right].$  (B1)

One method to locate the multicritical points corresponding to the *terminus* of a first-order transition line between two uniform phases is the thermodynamic procedure presented in Refs. [37, 65]. The critical conditions are related to the vanishing of the partial derivatives  $h^{(1)} = h^{(2)} = 0$ , where  $h^{(n)}$  is the *n*-th partial derivative of the field *h* conjugated to *m*, for constant  $\mu$ , defined by

$$h^{(n)} \equiv \left(\frac{\partial^n h}{\partial m^n}\right)_{\mu} = \left(\frac{\partial^n f_m}{\partial m^n}\right)_{f_q} = \frac{1}{f_{2q}} \frac{\partial(h^{(n-1)}, f_q)}{\partial(m, q)} \,. \tag{B2}$$

For the sake of a clean notation, we used a condensed notation for the partial derivatives of f(m,q),

$$h = f_m \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial m}\right)_q, \quad \mu = f_q \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial q}\right)_m, \quad f_{2m} \equiv \left(\frac{\partial f_m}{\partial m}\right)_q, \quad f_{2q} \equiv \left(\frac{\partial f_q}{\partial q}\right)_m,$$
$$f_{mq} \equiv \left(\frac{\partial f_m}{\partial q}\right)_m = f_{qm}, \qquad \cdots$$
(B3)

Therefore, by using a computer software that can perform algebraic manipulations, we can obtain the necessary partial derivatives of f(m, q) up to third order, and the critical-point conditions involving uniform phases can be cast explicitly by the simultaneous Eqs. (B4) and (B5) below,

$$h^{(1)} = \frac{f_{2m}f_{2q} - f_{mq}^2}{f_{2q}} = 0 \quad \to \quad k_{\rm CP}^{(1)} = \frac{(1-q)\ell[\ell(q^2 - m^2) + 4m] - 4 - 4j(m^2 - q)}{4(1-q)[j(q^2 - m^2) - q]}, \tag{B4}$$

$$h^{(2)} = f_{3m} - \frac{3f_{mq}f_{2mq}}{f_{2q}} + 3\left(\frac{f_{mq}}{f_{2q}}\right)^2 f_{m2q} - \left(\frac{f_{mq}}{f_{2q}}\right)^3 f_{3q} = 0 \quad \rightarrow \quad k_{\rm CP}^{(2)} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2},\tag{B5}$$

$$\kappa_{1} = m \left[ 8jq - 4j \left( 4q - 2q + 1 \right) - 3\ell \left( 1 - q \right) \right] + 4j^{2}m^{6} + 4\ell m^{3}(1 - q) \left\{ 3 - q[3j(1 - q) + 2] \right\} + q^{2} \left\{ 4 + q \left[ 4j^{2}(1 - 2q)q + 8j(2q - 1) + 3\ell^{2}(1 - q)^{2}q - 8 \right] \right\} - 4\ell m (1 - q)q^{2} \left[ 1 - 3j(1 - q)q \right] - 4m^{2} \left\{ 3 - q \left[ 4 + j \left( 3jq^{3} - 8q + 4 \right) \right] \right\},$$
(B6)  
$$\kappa_{2} = 4m (1 - q)^{2} q \left( \ell m^{2} - \ell q^{2} - 2m \right).$$
(B7)

Notice that Eq. (B4) represents indeed the spinodal-line condition, and coincides with Eq. (A2), obtained by the eigenvalue  $\lambda = 1$  of the Jacobian matrix  $\mathbb{J}(m, q)$ , Eq. (A1).

Proceeding with the calculations in order to obtain the additional tricritical conditions, we obtain Eqs. (A3) and (A4) of Ref. [65],

$$\begin{aligned} h^{(3)} &= 0 \quad \rightarrow \quad f_{2m}^{3} f_{4q} - 4f_{2m}^{2} f_{mq} f_{m3q} + 6f_{mq}^{2} f_{2m} f_{2m} q_{mq} f_{3mq} + f_{mq}^{2} f_{2q} f_{4m} - 3f_{2m}^{2} f_{m2q}^{2} \\ &- 3f_{mq}^{2} f_{2mq}^{2} + 3(f_{mq}^{2} f_{m2q} - f_{2m} f_{mq} f_{3q}) f_{3m} + 3f_{2m}^{2} f_{2mq} f_{3q} + 3f_{2m} f_{mq} f_{2mq} f_{m2q} = 0, \end{aligned} \tag{B8} \\ h^{(4)} &= 0 \quad \rightarrow \quad f_{2m}^{4} f_{5q} - 5f_{2m}^{3} f_{mq} f_{m4q} + 10f_{mq}^{2} f_{2m}^{2} f_{2m3q} - 10f_{mq}^{3} f_{2m} f_{3m2q} + 5f_{mq}^{4} f_{4mq} \\ &- f_{mq}^{3} f_{2q} f_{5m} + (4f_{2m} f_{3q} - 2f_{mq} f_{m2q}) f_{mq}^{2} f_{4m} + \left[ 12f_{mq} f_{2m} f_{m2q}^{2} - 3f_{mq}^{2} f_{2mq} f_{m2q} \\ &- 3f_{2m}^{2} f_{3q} f_{m2q} + 14f_{mq}^{2} f_{2m} f_{m3q} - 12f_{2m} f_{mq} f_{2mq} f_{3q} - 6f_{2m}^{2} f_{mq} f_{4q} + 2f_{mq}^{2} f_{2q} f_{3mq} \\ &+ 3f_{mq}^{2} f_{3m} f_{3q} \right] f_{3m} + 8f_{2m}^{3} f_{2mq} f_{4q} - 12f_{2m}^{2} f_{mq} f_{2mq} f_{m3q} - 10f_{2m}^{3} f_{m2q} f_{m3q} \\ &+ 48f_{2m}^{2} f_{mq} f_{m2q} f_{2m2q} - 6f_{2m}^{3} f_{3q} f_{2m2q} - 30f_{2m} f_{mq}^{2} f_{2mq} f_{2mq} f_{m2q} - 6f_{mq}^{2} f_{m2q} f_{3mq} f_{2m} \\ &+ 4f_{mq}^{3} f_{2mq} f_{3mq} - 8f_{2m}^{2} f_{mq} f_{3q} f_{3mq} + 12f_{2m}^{2} f_{3q} f_{2mq}^{2} - 9f_{2m}^{2} f_{2mq} f_{m2q}^{2} \\ &= 0. \end{aligned} \tag{B9}$$

Notice that, apparently, there is a misprint in Ref. [65], since the contribution  $3f_{mq}^2 f_{m2q} f_{3m}$  in Eq. (B8) reads (incorrectly)  $3f_{mq}^3 f_{m2q} f_{3m}$  in Eq. (A3) of Ref. [65]. However, for the range of Hamiltonian parameters investigated here, these two conditions were never fulfilled at the critical points involving uniform phases.

As it is not clear how the above procedure, presented in Refs. [37, 65], can be later generalized in order to obtain the tricritical conditions involving transitions with Stg phases, we present an alternate, but equivalent, method to obtain the multicritical conditions based on a Landau-like expansion of the equations of state and of the Helmholtz free-energy density. We expand the equations of state  $(h, \mu) \equiv (f_m, f_q)$  in the Helmholtz representation, Eqs. (19) and (20), about the paramagnetic solution  $(m+\delta, q+\epsilon)$ , with the Ansatz

$$\epsilon = a\delta + b\delta^2 + c\delta^3 + d\delta^4 + \mathcal{O}(\delta^5), \tag{B10}$$

for the relationship between the expansion parameters  $(\delta, \epsilon)$ . The set of expansion coefficients (a, b, c, d) are obtained by self-consistency of the equations of state,

$$a = -\frac{f_{mq}}{f_{2q}},\tag{B11}$$

$$b = -\frac{1}{2f_{2q}} \left( f_{2mq} + 2af_{m2q} + a^2 f_{3q} \right), \tag{B12}$$

$$c = -\frac{b}{f_{2q}} \left( f_{m2q} + af_{3q} \right) - \frac{1}{6f_{2q}} \left( f_{3mq} + 3af_{2m2q} + 3a^2 f_{m3q} + a^3 f_{4q} \right), \tag{B13}$$

$$d = -\frac{c}{f_{2q}} f_{m2q} - \frac{1}{2f_{2q}} \left[ b \left( f_{2m2q} + 2a f_{m3q} + a^2 f_{4q} \right) + \left( b^2 + 2ac \right) f_{3q} \right] - \frac{1}{24f_{2q}} \left( f_{4mq} + 4a f_{3m2q} + 6a^2 f_{2m3q} + 4a^3 f_{m4q} + a^4 f_{5q} \right),$$
(B14)

and the multicritical conditions are associated with the vanishing of the  $\{B_n\}$  coefficients of the Taylor expansion of the Helmholtz free-energy density f(m,q) about the paramagnetic solution,

$$f(m+\delta, q+\epsilon) = f(m,q) + (\delta,\epsilon) \cdot (h,\mu) + \sum_{n=2}^{5} B_n \delta^n + \mathcal{O}(\delta^6),$$
(B15)

$$B_2 \equiv \frac{1}{2} \left( f_{2m} + 2a f_{mq} + a^2 f_{2q} \right) = \frac{1}{2} \left( f_{2m} - \frac{f_{mq}^2}{f_{2q}} \right), \tag{B16}$$

$$B_{3} \equiv b \left( f_{mq} + a f_{2q} \right) + \frac{1}{6} \left( f_{3m} + 3a f_{2mq} + 3a^{2} f_{m2q} + a^{3} f_{3q} \right), \tag{B17}$$

$$B_{4} \equiv c f_{mq} + \frac{1}{6} \left[ b \left( f_{2m} + 2a f_{mq} + a^{2} f_{2m} \right) + \left( b^{2} + 2a c \right) f_{2m} \right]$$

$$B_{4} = c_{Jmq} + \frac{1}{2} \left[ b(J_{2mq} + 2aJ_{m2q} + aJ_{3q}) + (b + 2ac)J_{2q} \right] + \frac{1}{24} \left( f_{4m} + 4af_{3mq} + 6a^{2}f_{2m2q} + 4a^{3}f_{m3q} + a^{4}f_{4q} \right),$$
(B18)

$$B_{5} \equiv df_{mq} + (ad + bc)f_{2q} + \frac{1}{2}[a(b^{2} + ac)f_{3q} + (b^{2} + 2ac)f_{m2q} + cf_{2mq}] \\ + \frac{1}{6}b(f_{3mq} + 3af_{2m2q} + 3a^{2}f_{m3q} + a^{3}f_{4q}) \\ + \frac{1}{120}(f_{5m} + 5af_{4mq} + 10a^{2}f_{3m2q} + 10a^{3}f_{2m3q} + 5a^{4}f_{m4q} + a^{5}f_{5q}).$$
(B19)

Now the critical-point conditions are given by  $B_2 = B_3 = 0$ , while the tricritical-point conditions read  $B_2 = B_3 = B_4 = B_5 = 0$ . The conditions expressed in terms of the  $\{B_n\}$  coefficients allows us to explicitly

solve the  $k = k^{(n)}$  parameters that vanish the respective coefficients  $B_{n+1}$ ,

$$k_{\rm CP}^{(1)} = \frac{1}{1-q} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{q+m} + \frac{1}{q-m} \right) - \frac{f_{mq}^2}{f_{2m}},\tag{B20}$$

$$k_{\rm CP}^{(2)} = \frac{1}{1-q} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{q+m} + \frac{1}{q-m} \right) + \frac{1}{a} f_{mq} + \frac{1}{6ab} \left( f_{3m} + 3af_{2mq} + 3a^2 f_{m2q} + a^3 f_{3q} \right), \tag{B21}$$

$$k_{\text{TCP}}^{(3)} = \frac{1}{1-q} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{q+m} + \frac{1}{q-m} \right) + \frac{1}{b^2 + 2ac} \left[ 2cf_{mq} + b(f_{2mq} + 2af_{m2q} + a^2f_{3q}) + \frac{1}{12} (f_{4m} + 4af_{3mq} + 6a^2f_{2m2q} + 4a^3f_{m3q} + a^4f_{4q}) \right],$$
(B22)

$$k_{\text{TCP}}^{(4)} = \frac{1}{1-q} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{q+m} + \frac{1}{q-m} \right) + \frac{1}{ad+bc} \left\{ df_{mq} + \frac{1}{2} \left[ a \left( b^2 + ac \right) f_{3q} \right. \\ \left. + \left( b^2 + 2ac \right) f_{m2q} + c f_{2mq} \right] + \frac{1}{6} b \left( f_{3mq} + 3a f_{2m2q} + 3a^2 f_{m3q} + a^3 f_{4q} \right) \\ \left. + \frac{1}{120} \left( f_{5m} + 5a f_{4mq} + 10a^2 f_{3m2q} + 10a^3 f_{2m3q} + 5a^4 f_{m4q} + a^5 f_{5q} \right) \right\},$$
(B23)

obtained by solving the conditions  $B_n = 0$  for  $f_{2q}$ , and replacing the occurrences of  $f_{2q} = f_{mq}^2/f_{2m}$ into the expressions of the (a, b, c, d) coefficients. These closed analytical expressions for the multicritical values of the k parameter are fully equivalent to the results previously reported in Ref. [65], and also Eqs. (B4) and (B5) for the critical conditions.

### Appendix C: Multicritical conditions for staggered phases on bipartite lattices

In this Appendix, we obtain the multicritical conditions for transitions involving Stg phases on bipartite lattices, that can be obtained, in a more suitable form, by using a Landau-like expansion of the equations of state in the Helmholtz representation.

Again, in order to obtain the dimensionless Helmholtz free-energy density per site  $f(\boldsymbol{m}, \boldsymbol{q}) \equiv \beta F/N$  for a bipartite lattice, we perform the inverse Legendre transform of  $\psi(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{\mu})$ , Eq. (22), in order to eliminate the conjugated fields  $(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{\mu})$ ,

$$f(\boldsymbol{m}, \boldsymbol{q}) = \max_{\boldsymbol{h}, \boldsymbol{\mu}} [\psi(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{\mu}) + \boldsymbol{m} \cdot \boldsymbol{h} + \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{\mu}] = \psi [\boldsymbol{h}(\boldsymbol{m}, \boldsymbol{q}), \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{m}, \boldsymbol{q})] + \boldsymbol{m} \cdot \boldsymbol{h}(\boldsymbol{m}, \boldsymbol{q}) + \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{m}, \boldsymbol{q})$$
  
$$= -\frac{1}{2} (jm_a m_b + kq_a q_b) - \frac{1}{4} \ell (m_a q_b + m_b q_a) - \frac{1}{4} (q_a - m_a) \ln \omega - \frac{1}{4} (q_b - m_b) \ln \omega$$
  
$$+ \frac{1}{2} (1 - q_a) \ln (1 - q_a) + \frac{1}{2} (1 - q_b) \ln (1 - q_b) + \frac{1}{4} (q_a + m_a) \ln \left[\frac{1}{2} (q_a + m_a)\right]$$
  
$$+ \frac{1}{4} (q_b + m_b) \ln \left[\frac{1}{2} (q_b + m_b)\right] + \frac{1}{4} (q_a - m_a) \ln \left[\frac{1}{2} (q_a - m_a)\right]$$
  
$$+ \frac{1}{4} (q_b - m_b) \ln \left[\frac{1}{2} (q_b - m_b)\right].$$
(C1)

At this point, it is convenient to introduce the variables associated with the global  $\boldsymbol{x} \equiv (m, q)$  and staggered  $\boldsymbol{x}_{s} \equiv (m_{s}, q_{s})$  order parameters, as well as their conjugate thermodynamic fields  $\boldsymbol{y} \equiv (h, \mu) = \boldsymbol{\nabla} f$ , and  $\boldsymbol{y}_{s} \equiv (h_{s}, \mu_{s}) = \boldsymbol{\nabla}_{s} f$ ,

$$m \equiv \frac{1}{2}(m_a + m_b) = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial h}\right)_{h_s,\boldsymbol{\mu}}, \qquad \qquad q \equiv \frac{1}{2}(q_a + q_b) = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial \mu}\right)_{\boldsymbol{h},\boldsymbol{\mu}_s}, \qquad (C2)$$

$$m_{\rm s} \equiv \frac{1}{2}(m_a - m_b) = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial h_{\rm s}}\right)_{h,\mu}, \qquad q_{\rm s} \equiv \frac{1}{2}(q_a - q_b) = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial \mu_{\rm s}}\right)_{h,\mu}, \qquad (C3)$$

$$h \equiv \frac{1}{2}(h_a + h_b), \quad \mu \equiv \frac{1}{2}(\mu_a + \mu_b), \qquad h_s \equiv \frac{1}{2}(h_a - h_b), \quad \mu_s \equiv \frac{1}{2}(\mu_a - \mu_b), \quad (C4)$$

in terms of which the dimensionless Helmholtz free-energy density per site  $f(x, x_s)$  reads

$$f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_{s}) = -\frac{1}{2}j(m^{2} - m_{s}^{2}) - \frac{1}{2}k(q^{2} - q_{s}^{2}) - \frac{1}{2}\ell(mq - m_{s}q_{s}) - \frac{1}{2}(q - m)\ln\omega + \frac{1}{2}(1 - q - q_{s})\ln(1 - q - q_{s}) + \frac{1}{2}(1 - q + q_{s})\ln(1 - q + q_{s}) + \frac{1}{4}(q + m + q_{s} + m_{s})\ln\left[\frac{1}{2}(q + m + q_{s} + m_{s})\right] + \frac{1}{4}(q + m - q_{s} - m_{s})\ln\left[\frac{1}{2}(q + m - q_{s} - m_{s})\right] + \frac{1}{4}(q - m + q_{s} - m_{s})\ln\left[\frac{1}{2}(q - m + q_{s} - m_{s})\right] + \frac{1}{4}(q - m - q_{s} + m_{s})\ln\left[\frac{1}{2}(q - m - q_{s} + m_{s})\right].$$
(C5)

As the equations of state for  $\delta x \equiv x - (m, q)$  represent even functions of  $m_s$ , while  $x_s$  represent odd functions of  $m_s$ , when considering the Taylor expansions of the equations of state  $(x, x_s)$  around the paramagnetic solution in the vicinity of the critical condition,  $(x, x_s) = (m + \delta, q + \epsilon, m_s, q_s)$ , the dominant terms of the expansion must assume the form

$$\delta = a'm_{\rm s}^2 + \mathcal{O}(m_{\rm s}^4), \qquad \epsilon = b'm_{\rm s}^2 + \mathcal{O}(m_{\rm s}^4), \qquad q_{\rm s} = c'm_{\rm s} + d'm_{\rm s}^3 + \mathcal{O}(m_{\rm s}^5). \tag{C6}$$

Replacing these Ansätze on the Taylor expansion of the equations of state in the Helmholtz representation for the conjugate thermodynamic fields  $(\boldsymbol{y}, \boldsymbol{y}_{\rm s})$  around of the paramagnetic solution  $(m + \delta, q + \epsilon, m_{\rm s}, q_{\rm s})$ , we obtain the set (a', b', c', d') of coefficients by self-consistency of the equations of state,

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = -\frac{1}{2(f_{2m}f_{2q} - f_{mq}^2)} \begin{pmatrix} f_{2q} & -f_{mq} \\ -f_{mq} & f_{2m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{m2m_s} + 2c'f_{mm_sq_s} + c'^2f_{m2q_s} \\ f_{q2m_s} + 2c'f_{qm_sq_s} + c'^2f_{q2q_s} \end{pmatrix},$$
(C7)

$$c' = -\frac{f_{m_s q_s}}{f_{2q_s}},\tag{C8}$$

$$d' = -\frac{1}{f_{2q_{\rm s}}} \Big[ a' \big( f_{mm_{\rm s}q_{\rm s}} + c' f_{m2q_{\rm s}} \big) + b' \big( f_{qm_{\rm s}q_{\rm s}} + c' f_{q2q_{\rm s}} \big) \\ + \frac{1}{6} \big( f_{3m_{\rm s}q_{\rm s}} + 3c' f_{2m_{\rm s}2q_{\rm s}} + 3c'^2 f_{m_{\rm s}3q_{\rm s}} + c'^3 f_{4q_{\rm s}} \big) \Big].$$
(C9)

One should remark that all partial derivatives above of  $f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_{s})$  are evaluated at  $\boldsymbol{x} = (m, q)$  and  $\boldsymbol{x}_{s} = (0, 0)$ .

In the same way as for the uniform system, the multicritical conditions are associated with the vanishing of the even-power  $\{B'_n\}$  coefficients of the Taylor expansion of the Helmholtz free-energy density  $f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_s)$  about the paramagnetic solution  $\boldsymbol{x}_s = \boldsymbol{0}$  — since the odd-power coefficients vanish trivially,  $B'_3 = B'_5 = 0$  —,

$$f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_{s}) = f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{0}) + \boldsymbol{\delta}\boldsymbol{x} \cdot \boldsymbol{y} + B_{2}' m_{s}^{2} + B_{4}' m_{s}^{4} + \mathcal{O}(m_{s}^{6}),$$
(C10)

$$B_2' \equiv \frac{1}{2} \left( f_{2m_s} + 2c' f_{m_s q_s} + {c'}^2 f_{2q_s} \right) = \frac{1}{2} \left( f_{2m_s} - \frac{f_{m_s q_s}^2}{f_{2q_s}} \right), \tag{C11}$$

$$B'_{4} \equiv \frac{1}{2}a' \left( f_{m2m_{s}} + 2c' f_{mm_{s}q_{s}} + c'^{2} f_{m2q_{s}} \right) + \frac{1}{2}b' \left( f_{q2m_{s}} + 2c' f_{qm_{s}q_{s}} + c'^{2} f_{q2q_{s}} \right) + \frac{1}{2} \left( a'^{2} f_{2m} + 2a' b' f_{mq} + b'^{2} f_{2q} \right) + d' \left( f_{m_{s}q_{s}} + c' f_{2q_{s}} \right) + \frac{1}{24} \left( f_{4m_{s}} + 4c' f_{3m_{s}q_{s}} + 6c'^{2} f_{2m_{s}2q_{s}} + 4c'^{3} f_{m_{s}3q_{s}} + c'^{4} f_{4q_{s}} \right).$$
(C12)

The Stg-LE (or Stg-G) critical-line condition  $B_2' = 0$  can be cast in the form

$$f_{2q_{\rm s}} = k_{\rm CL} + \frac{1}{1-q} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{q+m} + \frac{1}{q-m} \right) = \frac{f_{m_{\rm s}q_{\rm s}}^2}{f_{2m_{\rm s}}} = \frac{\frac{1}{4} \left( \ell + \frac{1}{q+m} - \frac{1}{q-m} \right)^2}{j + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{q+m} + \frac{1}{q-m} \right)^2},$$
 (C13)

and it is satisfied by  $k_{\text{CL}}$  previously obtained in Eq. (A3), through the eigenvalue  $\lambda = -1$  of the Jacobian matrix  $\mathbb{J}(m,q)$ .

Making the substitution  $f_{2q_s} = f_{m_sq_s}^2/f_{2m_s}$ , valid at the critical-line condition, and eliminating the partial derivatives that are identical, the tricriticality condition  $B'_4 = 0$  can be written in the form  $A + Bf_{2q} = 0$ , with coefficients

$$A \equiv 3f_{2m} \left( f_{m_{s}q_{s}}^{2} f_{mm_{s}q_{s}} - 2f_{2m_{s}} f_{m_{s}q_{s}} f_{qm_{s}q_{s}} + f_{2m_{s}}^{2} f_{q2q_{s}} \right)^{2} + f_{mq} \left\{ f_{m_{s}q_{s}}^{4} \left( f_{mq} f_{4m_{s}} - 6f_{mm_{s}q_{s}} f_{qm_{s}q_{s}} \right) + f_{2m_{s}}^{4} \left( f_{mq} f_{4q_{s}} - 6f_{qm_{s}q_{s}} f_{q2q_{s}} \right) + 6f_{2m_{s}}^{2} f_{m_{s}q_{s}}^{2} \left[ f_{mq} f_{4m_{s}} - f_{qm_{s}q_{s}} \left( 5f_{mm_{s}q_{s}} + f_{q2q_{s}} \right) \right] \right. \\ \left. + 4 \left( f_{2m_{s}} f_{m_{s}q_{s}}^{3} + f_{2m_{s}}^{3} f_{m_{s}q_{s}} \right) \left( 3f_{qm_{s}q_{s}}^{2} - f_{mq} f_{m_{s}3q_{s}} \right) \right. \\ \left. + 12 f_{2m_{s}} f_{m_{s}q_{s}} f_{mm_{s}q_{s}} \left( f_{m_{s}q_{s}}^{2} f_{mm_{s}q_{s}} + f_{2m_{s}}^{2} f_{q2q_{s}} \right) \right\},$$
(C14)

$$B \equiv 3 \left[ \left( f_{2m_{\rm s}}^2 + f_{m_{\rm s}q_{\rm s}}^2 \right) f_{qm_{\rm s}q_{\rm s}} - 2 f_{2m_{\rm s}} f_{m_{\rm s}q_{\rm s}} f_{mm_{\rm s}q_{\rm s}} \right]^2 - f_{2m} \left[ \left( 6 f_{2m_{\rm s}}^2 + f_{m_{\rm s}q_{\rm s}}^2 \right) f_{4m_{\rm s}} f_{m_{\rm s}q_{\rm s}}^2 - 4 \left( f_{2m_{\rm s}}^2 + f_{m_{\rm s}q_{\rm s}}^2 \right) f_{2m_{\rm s}} f_{m_{\rm s}q_{\rm s}} f_{m_{\rm s}q_{\rm s}} + f_{2m_{\rm s}}^4 f_{4q_{\rm s}} \right].$$
(C15)

The explicit expression of the tricritical parameter  $k_{\text{TCP}}(j, \ell; m, q)$  can be obtained by solving the above condition for  $f_{2q}$ , yielding

$$k_{\rm TCP} = -f_{2q} + \frac{1}{1-q} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{q+m} + \frac{1}{q-m} \right) = \frac{A}{B} + \frac{1}{1-q} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{q+m} + \frac{1}{q-m} \right).$$
(C16)
## Appendix D: Condition for the collapse of critical endpoints into the LE-LC first-order line

In this Appendix, we obtain the condition for the collapse of the critical endpoints into the first-order Stg-LC transition line. In order to determine the boundaries between the regions (e<sub>0</sub>)-(c<sub>0</sub>) and (f<sub>1</sub>)-(d<sub>1</sub>) i.e., the limit at which the phase Stg ceases to be present in the phase diagrams, we need to determine the condition at which the two critical endpoints of the edge of the Stg phase collapse into a single point on the LE-LC first-order line. If we plot the critical-line  $k = k_{\rm CL}$  coinciding with the critical endpoints as a function of  $\bar{\mu}$ , we notice that the target limit corresponds to the maximum of the curve  $k_{\rm CL}(\bar{\mu}, j)$ , constrained to belong to the first-order line. Therefore, the constrained maximum of  $k_{\rm CL}$ , Eq. (A3), can be more easily determined by maximizing the auxiliary function  $\varphi(\bar{\mu}, j)$ , obtained by adding a Lagrange-multiplier term to consider the constraint imposed by the first-order line,

$$\varphi(\bar{\mu}, j) \equiv k_{\rm CL} + \Lambda(\psi - \psi') = k_{\rm CL}(j, \ell; m, q) + \Lambda[\psi(j, k, \ell; m, q) - \psi'(j, k, \ell; m', q')], \tag{D1}$$

where  $\Lambda$  is the Lagrange multiplier associated with the first-order transition between the uniform LE (m, q)and LC (m', q') phases, whose grand-canonical potentials are denoted by  $\psi$  and  $\psi'$ , respectively, and whose associated Helmholtz free energies are  $f = \psi + mh + q\mu$  and  $f' = \psi' + m'h + q'\mu$ . Eliminating the Lagrange multiplier at the extremization of the auxiliary function  $\varphi(\bar{\mu}, j)$  leads us to the condition

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\bar{\mu}}\right)_{j} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial j}\right)_{\bar{\mu}} = 0 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial k_{\rm CL}}{\partial\bar{\mu}}\right)_{j} \left(\frac{\partial(\psi-\psi')}{\partial j}\right)_{\bar{\mu}} = \left(\frac{\partial k_{\rm CL}}{\partial j}\right)_{\bar{\mu}} \left(\frac{\partial(\psi-\psi')}{\partial\bar{\mu}}\right)_{j}, \tag{D2}$$

where  $\psi - \psi' = f - f' + (m' - m)h + (q' - q)\mu$ . As the above partial derivatives involve the uniform LE and LC phases, one may use the uniform-system Helmholtz free-energy density f, Eq. (B1). For null external field (h = 0), we can write, from Eqs. (19) and (20),

$$h = 0 \quad \rightarrow \quad j = \frac{1}{2m + \ell q/j} \left[ \ln \left( \frac{q+m}{q-m} \right) + \ln \omega \right],$$
 (D3)

$$\mu = \left(\frac{\partial f}{\partial q}\right)_m = -kq - \frac{1}{2}\ell m - \frac{1}{2}\ln\omega + \frac{1}{2}\ln(q+m) + \frac{1}{2}\ln(q-m) - \ln[2(1-q)], \tag{D4}$$

which allows us to obtain the Jacobian determinant

$$\frac{\partial(\mu,j)}{\partial(m,q)} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial\mu}{\partial m}\right)_q & \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_m \\ \left(\frac{\partial j}{\partial m}\right)_q & \left(\frac{\partial j}{\partial q}\right)_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{2m+\ell(q^2-m^2)}{2(q^2-m^2)} & \frac{q-m^2-k(1-q)(q^2-m^2)}{(1-q)(q^2-m^2)} \\ \frac{2j[q-j(q^2-m^2)]}{(2jm+\ell q)(q^2-m^2)} & -\frac{j[2m+\ell(q^2-m^2)]}{(2jm+\ell q)(q^2-m^2)} \end{pmatrix},$$
(D5)

suitable for the calculation of the collapse condition (D2). Evaluating and simplifying the remaining partial derivatives, the final result for the collapse condition of the critical endpoints into the LE-LC coexistence line reads, for h = 0,

$$\frac{\partial(k_{\rm CL}, j)}{\partial(m, q)} \left\{ \frac{1}{2} [j(m^2 - m'^2) + k(q^2 - q'^2) + \ell(mq - m'q')] + \mu(q - q') \right\} \\
= (q - q') \left\{ \left[ j \left( \frac{\partial k_{\rm CL}}{\partial j} \right) + \ell \left( \frac{\partial k_{\rm CL}}{\partial \ell} \right) \right] \frac{\partial(\mu, j)}{\partial(m, q)} - j \frac{\partial(k_{\rm CL}, \mu)}{\partial(m, q)} \right\}.$$
(D6)

This expression can be rewritten as a linear equation Ck + D = 0, where the coefficients (C, D) are functions of the parameters  $(j, \ell)$  and of (m, q, m', q'). The explicit form of the coefficients are quite long and for this reason they are not shown, but they can be calculated by using an algebraic manipulation program.