



## e-Boletim de Física

International Centre for Condensed Matter Physics  
Instituto de Física, Universidade de Brasília

Ano IV, Janeiro de 2015 • <http://periodicos.unb.br/index.php/e-bfis/index> • eBFIS 4 301-1(2015)

---

### Conceitos de física estatística - flutuações no equilíbrio (Concepts on statistical physics - fluctuations in equilibrium)\*

Silvio R. A. Salinas<sup>†</sup>  
*Instituto de Física*  
*Universidade de São Paulo.*

Esse texto corresponde ao conteúdo de três aulas sobre “física estatística”, destinadas aos participantes da sessão de 2014 da Escola de Física R. A. Salmeron da UnB. O nosso ponto de partida são modelos estatísticos muito simples (gás de rede, ferromagneto de spin-1/2), utilizados para ilustrar “as competências e o método da física estatística”. Introduzimos assim os ensembles de Gibbs, definindo a conexão com a termodinâmica, e discutindo o papel das flutuações e dos grandes números. Apresentamos aspectos fenomenológicos das transições de fase e fenômenos críticos em fluidos simples e ferromagnetos uniaxiais, enfatizando o caráter universal dos expoentes críticos. Descrevemos as teorias fenomenológicas de van der Waals e de Curie-Weiss, e a expansão de Landau, que têm relevância contemporânea, apesar de produzirem expoentes críticos em discordância com as experiências. Apresentamos então o paradigmático modelo de Ising do ferromagnetismo, que nos indica o caminho para superar os resultados fenomenológicos. Essas notas terminam com uma apresentação sumária da proposta fenomenológica de escala e das técnicas contemporâneas de grupo de renormalização.

Palavras-chave: Física Estatística; Transição de fase; Fenômenos críticos.

This essay corresponds to the content of three lectures about statistical physics delivered to the audience of the 2014 section of the R. A. Salmeron School of Physics, at the UnB. Our starting point was very simple statistical models (lattice gas, spin-1/2 ferromagnet), used as illustrations of the competencies and methods in statistical physics. Thus we introduce the Gibbs ensembles, defining a connection with thermodynamics and discussing the role played by fluctuations and large numbers. We present phenomenological aspects of phase transitions and critical phenomena in simple fluids and in uniaxial ferromagnets, emphasizing the universal character of the critical exponents. We describe the phenomenological van der Waals and Curie-Weiss theories and the Landau expansion, which are present-day relevant methods, despite the fact that such theories give rise to critical exponents in disagreement with experiments. We present then the paradigmatic Ising model, which points us to a way to overcome the phenomenological results. A brief presentation of the scale phenomenological methods and the contemporaneous renormalization group are considered at the end of these lectures.

Key words: Statistical Physics; Phase transition; Critical phenomena.

#### I. INTRODUÇÃO

A mecânica estatística fornece conceitos e métodos para estabelecer conexões entre o mundo microscópico, constituído por um número muito grande de partículas em movimento, governadas pelas leis da mecânica, e o mundo macroscópico da termodinâmica. No entanto,

a simples aplicação das leis da mecânica - por exemplo, a solução das equações de Newton - torna-se tarefa inviável frente ao número imenso de partículas dos sistemas físicos. Somos então forçados a recorrer à teoria das probabilidades, às chamadas leis estatísticas, a fim de justificar e reproduzir as regularidades macroscópicas da termodinâmica. A mecânica estatística resulta de uma aplicação conjunta das leis da mecânica - clássica ou quântica, dependendo do contexto e dos interesses de trabalho - e da teoria das probabilidades.

As variáveis termodinâmicas, como a pressão, o volume, ou a temperatura, são grandezas macroscópicas, “visíveis”, que se referem ao comportamento “global”

---

\* Palestra apresentada na Escola de Física Roberto A. Salmeron/Semana de Física na Universidade de Brasília em 2014.

<sup>†</sup> [ssalinas@if.usp.br](mailto:ssalinas@if.usp.br)

de um determinado sistema. Compete à termodinâmica organizar de forma sistemática as leis experimentais sobre o comportamento térmico da matéria macroscópica. A termodinâmica não depende da introdução de modelos específicos para as interações entre as partículas (microscópicas) que constituem um sistema físico. Não cabe à termodinâmica explicar a origem das leis fenomenológicas, como a paradigmática equação de estado de um gás perfeito, a lei de Boyle, conhecida desde o século XVII, quando se tornou possível medir pressão e temperatura. Essa limitação de objetivos contribuiu para que a termodinâmica clássica dos fenômenos em equilíbrio fosse capaz de transpor praticamente incólume as grandes mudanças da física atômica no século XX.

Nesse texto vamos nos preocupar com a mecânica estatística dos sistemas em equilíbrio termodinâmico, caracterizados por parâmetros macroscópicos que não variam com o tempo. Vamos nos referir a flutuações microscópicas na situação de equilíbrio. O estudo e a compreensão das situações de equilíbrio é um requisito preliminar importante para a análise de casos fora do equilíbrio, talvez até mais interessantes, mas em geral muito mais complicados. A mecânica estatística dos sistemas em equilíbrio está bem fundamentada, através da construção dos “ensembles” de Gibbs, que proporcionam justificativas sólidas para as leis empíricas da termodinâmica clássica e fornecem explicações para as flutuações microscópicas, de caráter estatístico, que continuam ocorrendo nas situações de equilíbrio termodinâmico.

Fixados os parâmetros macroscópicos de um sistema, temos um estado (macroscópico) de equilíbrio, ao qual em geral correspondem muitos estados microscópicos (microestados). No exemplo de um fluido simples, há um número muito grande de microestados que correspondem a valores dados da energia interna  $U$ , do volume  $V$ , e do número de partículas  $N$ . O estado termodinâmico (macroscópico) de equilíbrio pode ser inteiramente caracterizado pelas variáveis  $U$ ,  $V$  e  $N$ . Mas a caracterização do estado microscópico demanda um número muito maior de variáveis. Supondo que o fluido simples seja um gás clássico de partículas monoatômicas, os estados microscópicos são definidos pelo conjunto das coordenadas de posição e de momento de cada uma das partículas. Esses estados microscópicos do gás monoatômico são representados por pontos num espaço multidimensional de  $6N$  coordenadas ( $3N$  coordenadas de posição e  $3N$  momentos), conhecido como espaço de fase.

Compete à mecânica estatística a identificação dos estados microscópicos dos sistemas físicos, a formulação de alguma hipótese sobre o peso estatístico de cada um desses estados, e o estabelecimento de um elo de ligação entre os estados microscópicos e um potencial termodinâmico capaz de descrever o comportamento macroscópico do sistema.

Levando em conta a limitação a três aulas apenas, decidimos aproveitar a oportunidade para ilustrar as “competências e o método da física estatística” através da

utilização de modelos simplificados, que são um recurso muito útil e realista, principalmente nas aplicações da física estatística a problemas de interesse contemporâneo. A nossa primeira ilustração é o “modelo do gás de rede”, que se refere às propriedades termodinâmicas mais cozinhas de um fluido simples. Ao invés de escrever as equações de movimento (de Hamilton) para um gás clássico de  $N$  partículas num espaço de fase (contínuo) de  $6N$  dimensões, vamos considerar as configurações microscópicas do “gás de rede” equivalente, em que as  $N$  partículas podem ocupar  $V$  células. Cada célula pode estar vazia ou então ocupada por uma única partícula, simulando dessa forma a interação de volume excluído, de carço duro, entre pares de partículas de um gás real. Através de um cálculo das configurações microscópicas acessíveis a esse sistema, introduzimos o postulado fundamental das “probabilidades iguais a priori”, a ideia de ensemble microcanônico, e a definição estatística de entropia. A partir da entropia, que nesse contexto é uma equação fundamental da termodinâmica, obtemos uma equação de estado para a pressão, em termos da temperatura e da densidade de partículas, recuperando a lei de Boyle no limite de pequenas densidades. Esse gás de rede ideal talvez seja o exemplo mais simples e direto de um cálculo de mecânica estatística.

No tratamento de um gás real não é possível desprezar a interação entre as partículas. Portanto, para descrever um gás real é necessário ir além do carço duro, que dá conta da “impenetrabilidade” da matéria, e que está incorporado na própria definição do modelo na rede. O modelo de um gás real deve considerar também uma interação atrativa, de curto alcance. Isso pode ser facilmente adicionado ao nosso modelo de gás de rede, mas o novo problema estatístico se torna muitíssimo mais complicado. Nesse ponto recorreremos ao ensemble canônico de Gibbs, que descreve a situação mais comum de um sistema a temperatura constante, em equilíbrio térmico com o meio ambiente. Com a temperatura fixa, a energia do sistema pode flutuar em torno de um valor médio probabilístico, mas nós mostramos que em geral essas flutuações se tornam irrelevantes no “limite termodinâmico”. Esse é um aspecto essencial da mecânica estatística, produzido pelo número avassalador de partículas que compõem os sistemas de interesse físico.

Estamos celebrando os setenta anos da publicação do livrinho de Erwin Schroedinger, *What is life?*, com o texto das suas aulas no Instituto de Estudos Avançados do Trinity College, em Dublin, que estimularam Crick, Watson, e tantos outros construtores da biologia contemporânea. Segundo Schroedinger,

“o funcionamento dos organismos vivos depende de leis físicas .... e essas leis físicas se baseiam na estatística atômica. .... nós sabemos que todos os átomos se movimentam, o tempo todo, numa forma completamente desordenada de movimento associado ao calor, que de certa forma se opõe ao comportamento usualmente ordenado dos organismos .... então, um número pequeno de átomos não seria capaz de produzir eventos que se comportassem de acordo com algum tipo de lei ....

apenas na cooperação de um número imensamente grande de átomos é que as leis da estatística começam a operar e controlam o comportamento dos sistemas com uma precisão que aumenta com o número de átomos ...”.

Para Schroedinger, a precisão das leis físicas se baseia na presença de um número imenso de átomos, que ele chama “lei da raiz quadrada de  $N$ ”.

O ensemble canônico é uma ferramenta de muita relevância, que simplifica os cálculos estatísticos. No entanto, o tratamento analítico do gás de rede com interações na formulação canônica continua sendo um problema formidável. Vamos então simplificar drasticamente o problema do gás de rede, e fazer contato com a teoria fenomenológica de van de Waals, que continua mantendo interesse em trabalhos contemporâneos. Nessa direção decidimos deformar a energia de interação e definir um “modelo de rede de van der Waals”. Aproveitamos a discussão fenomenológica sobre transições de fase para introduzir a definição de alguns expoentes críticos, apontando o seu caráter universal. Apesar dessa universalidade, os expoentes obtidos experimentalmente são distintos dos valores de van der Waals, indicando dessa forma a necessidade de teorias mais refinadas para dar conta de fenômenos críticos.

O modelo do gás de rede é muito simples e intuitivo, mas os cálculos se tornam um pouco mais simples para um “modelo de spins”, que é o análogo magnético do gás de rede. No seu texto famoso, Schroedinger discute o exemplo do paramagneto ideal. O fenômeno do paramagnetismo, expresso através da lei de Curie, em que a magnetização é proporcional ao campo magnético aplicado, pode ser explicado por um modelo de spins não interagentes, que é equivalente ao gás de rede ideal. O fenômeno do ferromagnetismo, que consiste na existência de uma magnetização espontânea, abaixo de certa temperatura crítica, mesmo na ausência de campo aplicado, é explicado pelo modelo de Ising, que envolve interações entre spins localizados nos sítios mais próximos de uma rede cristalina, correspondendo ao gás de rede com interações. Vamos tirar partido do modelo de Ising, que incorpora as simetrias mais simples das interações magnéticas, para discutir as teorias modernas de transições de fase e fenômenos críticos, inclusive a ideia fundamental de “quebra espontânea de simetria”.

Quase trinta anos depois das palestras de Schroedinger, foi publicado em Science um artigo de P. W. Anderson, uma espécie de decano dos físicos da matéria condensada, cujo título e subtítulo dizem quase tudo: “More is different - broken symmetry and the nature of the hierarchical structure in science”, Science 177, 393-396 (1972). Anderson argumenta que, em sistemas muito grandes, pode surgir uma polarização (algun tipo de ordem, ou uma quebra de simetria) mesmo quando as moléculas individuais não têm nenhuma polarização preferencial. O modelo do gás de rede com interações ou modelo de Ising do ferromagnetismo proporcionam uma ilustração do papel dos grandes números e da emergência dessa quebra

espontânea de simetria.

Vamos usar a transição ferromagnética, a teoria fenomenológica de Curie-Weiss do ferromagnetismo e o próprio modelo de Ising, para discutir fenômenos e relações na região crítica, ilustrando o papel das interações de longo alcance, drasticamente simplificadoras, e da expansão fenomenológica de Landau. A solução exata do modelo de Ising na rede quadrada representou um desafio para as hipóteses de analiticidade que estão implícitas na expansão de Landau. As modernas teorias de escala, por outro lado, fazem hipóteses mais fracas, e são capazes de dar conta de muitas relações entre os expoentes críticos.

Na parte final dessas notas, vamos nos referir às técnicas modernas de renormalização. A ideia consiste em tirar partido da situação física, do enorme comprimento de correlação nas vizinhanças da criticalidade, com o objetivo de eliminar graus de liberdade de curto alcance, certamente muito correlacionados. Obtém-se então um hamiltoniano transformado, mais simples que o hamiltoniano inicial, que retém apenas os “operadores relevantes” do problema. O nosso espaço nessas notas permite apenas algumas ilustrações elementares dessas ideias, que revolucionaram a nossa compreensão dos fenômenos críticos.

Durante as aulas ainda nos referimos à questão do caminho para o equilíbrio, utilizando um modelo esquemático, de enorme simplicidade, que é uma excelente ilustração da presença de flutuações estatísticas no equilíbrio, do papel dos grandes números, e da questão da “seta do tempo”. Vai ficar para uma próxima oportunidade o tratamento desse “modelo da urna de Ehrenfest”, que permite o estabelecimento de uma equação mestra, incorpora as hipóteses usuais da mecânica estatística, e estabelece contato com as teorias contemporâneas do movimento browniano.

## II. GÁS IDEAL DE REDE - ENSEMBLE MICROCANÔNICO

A lei de Boyle, também conhecida como lei dos gases perfeitos, ou lei de Boyle-Mariotte, Charles ou Gay-Lussac, estabelecida desde o século XVII, quando se tornou possível medir pressão e temperatura, é uma expressão fenomenológica paradigmática da termodinâmica. Usando uma notação moderna, a lei de Boyle pode ser escrita como

$$pV = Nk_B T, \quad (1)$$

em que  $p$  é a pressão,  $V$  o volume do gás,  $N$  é o número de partículas,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura absoluta. Às vezes é interessante introduzir o volume específico,  $v = V/N$ , ou a densidade de partículas,  $\rho = N/V = 1/v$ . Portanto, a lei de Boyle também se escreve na forma

$$p = k_B T \frac{1}{v} = k_B T \rho. \quad (2)$$

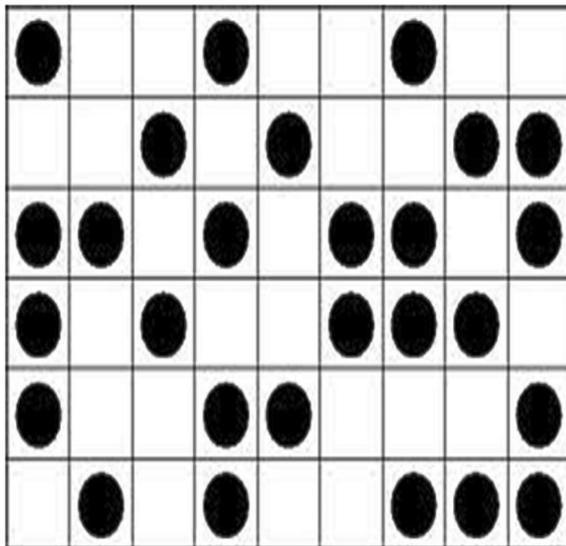


Figura 1: Gás de rede:  $N$  partículas em  $V$  células (com  $N \leq V$ ).

Num diagrama  $p - \rho$ , as isotermas da lei de Boyle correspondem a retas passando pela origem.

O nosso primeiro exercício consiste numa dedução estatística da lei de Boyle.

Vamos considerar um gás de rede, com  $N$  partículas distribuídas em  $V$  células, supondo que cada célula esteja vazia ou contenha no máximo uma única partícula ( $N \leq V$ ; ver a figura 1). De quantas maneiras diferentes é possível colocar essas  $N$  partículas nas  $V$  células?

Para responder formalmente a essa questão vamos numerar as células ( $i = 1, 2, 3, \dots, V$ ) e introduzir um conjunto de variáveis microscópicas,  $\{t_i; i = 1, 2, \dots, V\}$ , tal que

$$t_i = \begin{cases} 1, & \text{célula } i \text{ ocupada,} \\ 0, & \text{célula } i \text{ vazia.} \end{cases} \quad (3)$$

O número total de partículas está fixo, ou seja, temos que levar em conta a restrição

$$\sum_{i=1}^V t_i = N. \quad (4)$$

Portanto, devemos calcular o número  $\Omega(V, N)$  de configurações microscópicas desse sistema com  $N$  células ocupadas (partículas) e  $V - N$  células vazias (vacâncias). Formalmente esse número é dado por uma soma múltipla sobre as configurações microscópicas,

$$\Omega(V, N) = \sum'_{\{t_i\}} 1 = \sum'_{t_1, t_2, \dots, t_V} 1, \quad (5)$$

em que o superíndice nas somas indica a restrição imposta pela equação (4). Felizmente essa soma múltipla é trivial, pois é equivalente ao número de combinações

de escolher  $N$  objetos a partir de um total de  $V$  objetos. Então temos

$$\Omega(V, N) = \frac{V!}{N!(V - N)!}, \quad (6)$$

que é o número total de configurações microscópicas acessíveis a esse sistema (com “volume”  $V$  e número de partículas  $N$ ).

O primeiro postulado da mecânica estatística estabelece que todas essas  $\Omega(V, N)$  configurações microscópicas são acessíveis ao sistema, com igual probabilidade, pois não haveria maneira de preferir certas configurações específicas em detrimento de outras. Esse é o postuldo das “probabilidades iguais a priori”.

O segundo postuldo da mecânica estatística é a definição de entropia, que está gravada no túmulo de Boltzmann, no Cemitério Central de Viena. Na nossa linguagem do gás de rede ideal, a entropia é dada por

$$S = S(V, N) = k_B \ln \Omega(V, N), \quad (7)$$

permitindo dessa forma o acesso às equações usuais da termodinâmica.

A utilização do segundo postuldo, no entanto, deve ser feita com uma boa dose de cautela, pois a conexão com a termodinâmica somente se realiza no limite de um sistema muito grande, ou “limite termodinâmico”. Nesse limite devemos considerar variáveis extensivas muito grandes, mas com densidades fixas. Em outras palavras, o limite termodinâmico é dado por

$$V, N \rightarrow \infty, \quad \frac{V}{N} = v \text{ fixo.} \quad (8)$$

Para tomar esse limite, normalmente lançamos mão da expansão assintótica de Stirling, que é um resultado conhecido desde os tempos de Boltzmann. Essa expansão de Stirling, para  $N$  muito grande, é dada por

$$\ln N! = N \ln N - N + O(\ln N). \quad (9)$$

Levando em conta que tanto  $N$  quando  $V$  devem ser muito grandes, e que, portanto, a diferença  $V - N$  também é muito grande, a utilização criteriosa da expansão de Stirling produz o resultado limite

$$\frac{1}{N} \ln \Omega \implies v \ln \frac{v}{v - 1} + \ln(v - 1), \quad (10)$$

de onde obtemos a entropia termodinâmica do gás de rede ideal,

$$S = k_B V \ln \frac{V}{N} - k_B V \ln \left( \frac{V}{N} - 1 \right) + k_B N \ln \left( \frac{V}{N} - 1 \right), \quad (11)$$

que é uma função homogênea (de primeiro grau) das variáveis extensivas  $V$  e  $N$ , de acordo com os requisitos

da termodinâmica de Gibbs. Nessas questões de termodinâmica recomenda-se o recurso ao texto de H. B. Callen, *Thermodynamics*, publicado pela Wiley em 1962. Notem que a energia interna está fixa, embora a energia nem seja um parâmetro desse modelo supersimplificado (os químicos costumam incorporar trivialmente a energia cinética das partículas, mas nós não vamos nos preocupar com isso). Notem também que podemos escrever a entropia na forma

$$\frac{1}{V}S = -k_B [\rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln (1 - \rho)], \quad (12)$$

em que o lado direito é a conhecida expressão da “entropia de mistura”, muito utilizada em física e química de fluidos.

Vamos agora recordar alguns resultados da termodinâmica clássica de Clausius e Gibbs. Considerando um fluido simples, com um único componente, podemos escrever a relação diferencial

$$dU = T dS - p dV + \mu dN, \quad (13)$$

em que  $U$  é a energia interna e  $\mu$  é o potencial químico. Então

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (14)$$

Portanto, a partir da entropia, dada pela equação (11), temos a equação de estado para o gás de rede ideal,

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = k_B \ln \frac{V}{V - N}, \quad (15)$$

que poder ser considerada o análogo (na rede) da lei Boyle para os gases perfeitos. Vamos agora escrever a razão  $p/T$  em termos da densidade de partículas,

$$\frac{p}{k_B T} = -\ln(1 - \rho), \quad (16)$$

lembrando que  $N \leq V$ , ou seja,  $0 \leq \rho \leq 1$ . Na figura 2 desenhamos algumas isotermas dessa lei de Boyle na rede.

A expressão da lei de Boyle na rede ainda pode ser colocada na forma de uma “expansão do virial”, para baixas densidades,

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + \frac{1}{2}\rho^2 + \frac{1}{3}\rho^3 + \dots, \quad (17)$$

em que o primeiro termo corresponde exatamente à forma tradicional da lei de Boyle.

Nesse ponto conseguimos produzir uma dedução estatística da lei de Boyle, um dos nossos primeiros objetivos. No entanto, como ir além do gás ideal? Como reproduzir pelo menos a famosa equação de van der Waals sobre a continuidade dos estados da matéria?

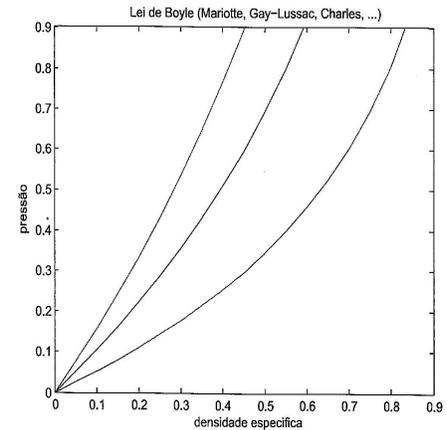


Figura 2: Lei de Boyle na rede: isotermas da pressão contra a densidade.

### III. GÁS REAL: TEORIA FENOMENOLÓGICA DE VAN DER WAALS

A dissertação de doutoramento de van der Waals, publicada em 1873, contém a primeira teoria de sucesso sobre a “continuidade dos estados líquido e gasoso da matéria”, e permanece como um cenário importante para a análise das transições de fases em sistemas fluidos (por exemplo, ver o artigo de Chandler, Weeks e Andersen, Van der Waals picture of liquids, solids and phase transformations, *Science* 220, 767, 1983). Mais adiante vamos ver que a transição para o ferromagnetismo também tem sido explicada, desde o início do século XX, por uma teoria fenomenológica proposta por Pierre Curie, e desenvolvida por Pierre Weiss, que é o “análogo magnético” da teoria de van der Waals.

Vamos considerar o diagrama de fases de um fluido simples em termos dos campos termodinâmicos, como a pressão e a temperatura. Na figura 3, as linhas cheias indicam uma coexistência de fases, com densidades diferentes, mas com os mesmos valores dos campos termodinâmicos. Atravessando uma das linhas cheias passamos por uma transição de primeira ordem. Nessas transições de primeira ordem coexistem duas fases diferentes, com densidades diferentes, mas com valores bem definidos da pressão e da temperatura (campos termodinâmicos). No ponto triplo,  $T_t, p_t$ , há uma coexistência de três fases distintas, com valores diferentes para as densidades termodinâmicas (volume específico, entropia por mol). O ponto crítico,  $T_c, p_c$ , representa o “terminus” de uma linha de coexistência de fases (na água pura, a temperatura crítica é muito alta, da ordem de 650K; no nitrogênio ou no monóxido de carbono, a temperatura crítica é bem mais baixa, inferior a 150K). Percorrendo a curva de coexistência entre as fases líquida e gasosa no diagrama  $p-T$ ,

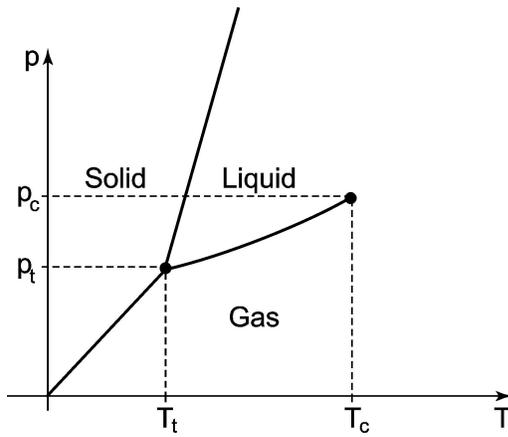


Figura 3: Diagrama de fases de um fluido simples em termos dos campos termodinâmicos, temperatura  $T$  e pressão  $p$ .

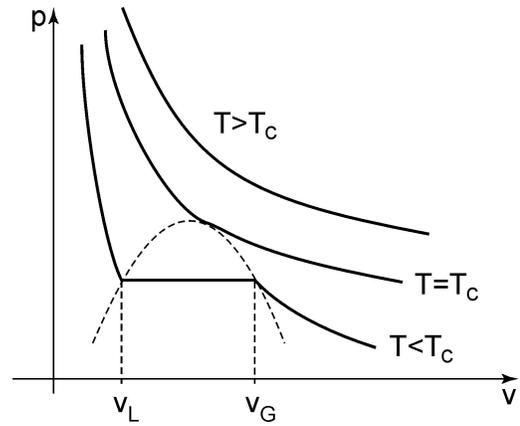


Figura 4: Isotermas de um fluido simples: gráficos da pressão  $p$  contra o volume específico  $v$  para alguns valores da temperatura, acima e abaixo da temperatura crítica.

a diferença entre as densidades do líquido e do gás é cada vez menor, anulando-se finalmente no ponto crítico, em que as duas fases se tornam idênticas (a transição crítica é, portanto, contínua, ou de segunda ordem). Nas vizinhanças do ponto crítico, determinadas derivadas termodinâmicas, como a compressibilidade ou o calor específico, podem apresentar um comportamento anômalo, que é associado a um “estado crítico” da matéria.

Às vezes é mais conhecido um diagrama  $p - v$ , em que  $v = V/N$  é o volume específico. Na figura 4 há um patamar, para  $T < T_c$ , indicando a coexistência, a uma dada pressão, de uma fase líquida (com volume específico  $v_L$ ) e uma fase gasosa (com volume específico  $v_G$ ). À medida que a temperatura  $T$  aumenta, a diferença  $\psi = v_G - v_L$  diminui, anulando-se finalmente no ponto crítico (também poderíamos ter definido  $\psi$  como a diferença de densidades,  $\rho_L - \rho_G$ , onde  $\rho = 1/v$ ). Acima da temperatura crítica, a pressão é uma função bem comportada e monotonicamente decrescente com o volume específico.

Agora já podemos introduzir um “expoente crítico” para caracterizar o comportamento assintótico de  $\psi$  quando  $T \rightarrow T_c$ ,

$$\psi \sim B \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta, \quad (18)$$

em que o prefator  $B$  e a temperatura crítica  $T_c$  não têm qualquer caráter universal, mas o expoente  $\beta$  é aproximadamente  $1/3$  para quaisquer fluidos (ou para as grandezas termodinamicamente análogas em outros sistemas físicos).

Já vimos que o comportamento de um sistema fluido diluído a temperaturas suficientemente altas pode ser explicado pela lei de Boyle,  $pv = k_B T$ . A proposta de van

der Waals consistiu em introduzir uma correção no volume específico,

$$v \implies v - b, \quad (19)$$

em que  $b > 0$  é uma parâmetro positivo, que deve levar em conta o caroço duro dos potenciais intermoleculares, e uma correção na pressão,

$$p = \frac{k_B T}{v - b} \implies p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (20)$$

em que  $a > 0$  é outro parâmetro positivo, característico de determinado gás, que leva em conta as forças atrativas, de curto alcance, entre pares de moléculas. O termo de correção é proporcional ao quadrado da densidade de partículas,  $\rho^2 = 1/v^2$ , pois deve dar conta do número de pares de partículas interagentes (pelo menos em média, é claro). Na sua forma usual a equação de van der Waals é escrita como

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T. \quad (21)$$

Essa equação de van der Waals explica a existência de uma temperatura crítica  $T_c$ . Na figura 5 desenhamos esquematicamente um gráfico de  $p$  contra  $v$ , para  $T < T_c$ , obtido através da equação de van der Waals (21). Ao invés de um patamar, como na situação experimental, surgem as famosas “alças” de van der Waals. Dadas a pressão e a temperatura, pode haver até três valores distintos de  $v$ . Há um intervalo termodinamicamente instável, com  $(\partial p / \partial v)_T > 0$ . Este defeito das equações de van der Waals foi corrigido por Maxwell através de uma famosa construção de áreas iguais, ou de dupla tangente. Acima da temperatura crítica  $T_c$ , as isotermas de van der Waals são funções biunívocas de  $p$  contra  $v$ , tendendo para a lei de Boyle à medida que a temperatura aumenta.

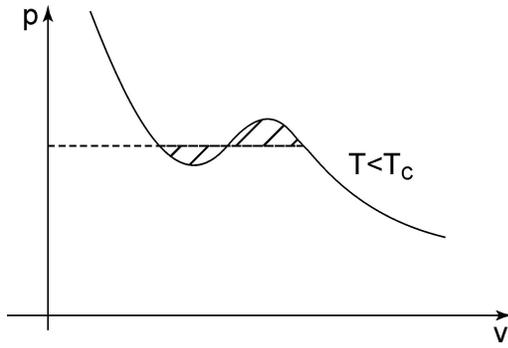


Figura 5: Diagrama  $p - v$ , para uma temperatura fixa, abaixo de  $T_c$ , obtido a partir da equação fenomenológica de van der Waals. Notem o formato de uma alça, e o trecho instável, quando  $(\partial p/\partial v)_T > 0$ .

Para calcular os parâmetros críticos ( $p_c$ ,  $v_c$  e  $T_c$ ) em função dos parâmetros fenomenológicos  $a$  e  $b$ , vamos escrever a equação de van der Waals na forma de um polinômio em  $v$ ,

$$v^3 - \left(b + \frac{k_B T}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0. \quad (22)$$

No ponto crítico ( $T = T_c; p = p_c$ ), esse polinômio tem três raízes idênticas, podendo ser escrito como

$$(v - v_c)^3 = 0. \quad (23)$$

Portanto, é fácil verificar que

$$v_c = 3b; \quad T_c = \frac{8a}{27bk_B}; \quad p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (24)$$

Para  $T > T_c$ , dada a pressão  $p$ , o polinômio cúbico ainda pode ter três raízes, mas duas delas são imaginárias conjugadas e devem ser descartadas. Abaixo de  $T_c$ , as três raízes são reais, dando origem às “alças” de van der Waals.

Vamos abrir mais um parêntese termodinâmico. Dada a equação fundamental  $U = U(S, V, N)$  podemos fazer uma transformação de Legendre, trocando a entropia  $S$  pela temperatura  $T$  como variável independente, e definir a energia livre de Helmholtz,  $F = F(T, V, N) = U - TS$ . Portanto, temos a forma diferencial  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ . Para um número fixo de partículas, podemos escrever uma energia livre de Helmholtz por partícula,  $f = F/N$ , tal que

$$df = -Tds - pdv, \quad (25)$$

de onde vem  $-p = (\partial f/\partial v)_T$ . Utilizando a equação de van der Waals, (20), podemos escrever  $p = p(T, v)$ . Integrando essa função, obtemos a energia livre de van der Waals,

$$f = f(T, v) = -k_B T \ln(v - b) - \frac{a}{v} + f_0(T), \quad (26)$$

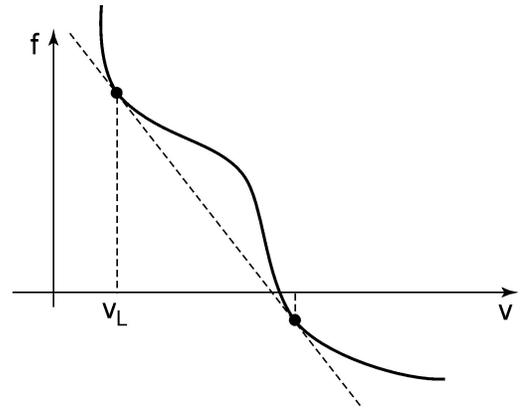


Figura 6: Esboço da energia livre de van der Waals,  $f = f(T, v)$ , contra o volume específico  $v$  para uma temperatura fixa, abaixo de  $T_c$ . A construção da dupla tangente é uma forma de restaurar a convexidade da energia livre.

em que  $f_0(T)$  é uma função apenas da temperatura. Lembrando que  $a > 0$ , pode-se perceber que os dois primeiros termos dessa expressão têm convexidades distintas (um deles é convexo, mas o outro é uma função côncava de  $v$ ). A energia livre, no entanto, tem que ser uma função convexa de  $v$ , pois  $(\partial^2 f/\partial v^2) = -(\partial p/\partial v)_T > 0$  para garantir a estabilidade termodinâmica. De novo, essa é uma manifestação das “alças” de van der Waals. Como indicado na figura 6, a convexidade da energia livre pode ser restaurada pela construção da dupla tangente de Maxwell (que é idêntica à construção de “áreas iguais” nas isotermas de um diagram  $p - v$ ).

Utilizando a equação de van der Waals, com  $v = v_c$ , acima da temperatura crítica, podemos escrever

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T;v=v_c} = -\frac{k_B T}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3} = -\frac{k_B}{4b^2} (T - T_c). \quad (27)$$

Essa equação indica uma divergência da compressibilidade isotérmica,  $\kappa_T = -(\partial v/\partial p)_T/v$ , com  $v = v_c$ , à medida que nos aproximamos da temperatura crítica. Temos então

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \sim C \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-\gamma}, \quad (28)$$

que dá origem à definição do expoente crítico  $\gamma = 1$ . Com maior esforço algébrico (e utilizando a construção de Maxwell) ainda é possível obter os seguintes resultados: (i) o mesmo expoente  $\gamma = 1$  continua caracterizando a divergência da compressibilidade isotérmica para temperaturas abaixo de  $T_c$ ; (ii) o expoente  $\beta = 1/2$  caracteriza o comportamento assintótico de  $\psi = v_G - v_L$  (ou, de forma equivalente,  $\psi = \rho_L - \rho_G$ ) ao longo da curva de coexistência; (iii) o calor específico a volume constante, para  $v = v_c$ , apresenta apenas uma descontinuidade através da

temperatura crítica (que pode ser associada a um expoente crítico  $\alpha = 0$ ). Os valores desses expoentes críticos ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) não dependem dos parâmetros  $a$  e  $b$ , ou seja, do particular sistema fluido sob consideração. Esses expoentes têm, portanto, um caráter universal, que vai se manter em outros sistemas físicos, se nós considerarmos grandezas termodinâmicas análogas. A partir de meados do século passado, foi possível realizar medidas mais precisas nas vizinhanças dos pontos críticos de muitos fluidos, indicando que os expoentes críticos são, de fato, universais, mas que os valores experimentais são claramente diferentes das previsões da teoria de van der Waals. Na tabela abaixo fazemos uma comparação entre os valores de van der Waals e os valores experimentais.

	van der Waals	experiências
$\alpha$	0	$> 0$
$\beta$	$\frac{1}{2}$	$\approx \frac{1}{3}$
$\gamma$	1	$\approx \frac{3}{4}$

Notem que  $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ , segundo a teoria de van der Waals, e que  $\alpha + 2\beta + \gamma \approx 2$  segundo os dados experimentais para um número enorme de sistemas.

#### IV. GÁS DE REDE COM INTERAÇÕES - ENSEMBLE CANÔNICO

Para fazer um cálculo estatístico na direção de van der Waals, ou seja, para ir além da lei de Boyle, temos que introduzir interações atrativas no modelo de gás de rede. Dada uma configuração microscópica  $\{t_i\}$  do gás de rede, uma forma simples e fisicamente relevante de incluir interações entre pares consiste em escrever a energia

$$\mathcal{H} = \mathcal{H} \{t_i\} = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j, \quad (29)$$

em que  $\epsilon > 0$  é um parâmetro positivo e o símbolo  $(i, j)$  indica que a soma deve ser feita sobre células vizinhas mais próximas. Um par de células vizinhas ocupadas ( $t_i = t_j = 1$ ) contribui com um termo  $-\epsilon$  para a energia da configuração, mas se uma das células estiver vazia a contribuição para a energia de interação é nula. O modelo do gás de rede, com interações dessa forma, representa um potencial intermolecular com um caroço duro e uma parte atrativa ( $\epsilon > 0$ ), de curto alcance, que é capaz de simular certas formas mais realistas, como o conhecidíssimo potencial de Lennard-Jones (ver a figura 7).

Temos então que obter o número total de configurações acessíveis a esse sistema,  $\Omega(U, V, N)$ , com valores fixos do número de partículas  $N$ , do número de células  $V$ , e da energia interna total,  $U = \mathcal{H} \{t_i\}$ . Esse número de configurações é dado por uma soma múltipla com duas restrições,

$$\Omega(U, V, N) = \sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ \sum_{i=1}^V t_i = N; \quad -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j = U}} 1. \quad (30)$$

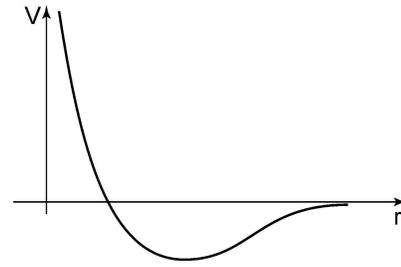


Figura 7: Potencial intermolecular típico (em função da distância  $r$  entre as partículas)

Devido à restrição adicional, associada à energia interna fixa, o problema da contagem das configurações se torna duríssimo. Esse problema somente foi resolvido em situações muito especiais. Por exemplo, em uma rede unidimensional é possível fazer um cálculo explícito, mas o resultado é decepcionante, pois não vai além de uma forma semelhante à lei de Boyle, sem nenhuma possibilidade de explicar a existência de um ponto crítico ou a separação do sistema em fases líquida e gasosa. Há uma conexão desse modelo de gás de rede com o famoso modelo de Ising do ferromagnetismo, que pode ser resolvido analiticamente em duas dimensões, na ausência de campo externo, e que exibe uma belíssima transição de fases. Mas esse cálculo exato fica restrito a redes bidimensionais, em condições de campo nulo, e envolveria manobras matemáticas muito além dos objetivos dessas notas. É claro que atualmente poderíamos lançar mão de diferentes tipos de simulação numérica para analisar detalhadamente tanto o gás de rede com interações quanto o modelo de Ising, mas nessas notas vamos nos restringir a abordagens mais simples, se possível analíticas, tentando pelo menos recuperar os resultados da teoria de van der Waals.

##### A. Ensemble canônico

Para enfrentar o problema do gás de rede com interações, vamos recorrer ao “ensemble canônico”, introduzido pelo professor Gibbs de Yale, que se transformou numa das técnicas mais poderosas da física estatística.

No ensemble canônico nós estamos interessados num sistema em contato com um reservatório térmico que define a temperatura  $T$ . O sistema composto, formado pelo sistema de interesse e o reservatório térmico, está devidamente isolado do restante do universo, com uma energia total fixa  $E_0$ . Portanto, as configurações microscópicas do sistema composto devem ser absolutamente equivalentes. O reservatório é um sistema muito grande, com uma temperatura fixa, que não é afetada pela troca de energia com o sistema de interesse. A parede externa desse conjunto é isolante, mas a parede ideal que separa o sistema de interesse  $S$  e o reservatório  $R$  é diatérmica, deixando passar energia na forma de calor.

Podemos então fazer uma pergunta sobre esse sistema composto: qual é a probabilidade  $P_j$  de encontrar o sistema de interesse  $S$  no estado microscópico  $j$ , com energia  $E_j$ ? A resposta é imediata, de acordo com o postulado das probabilidades iguais a priori,

$$P_j = C \Omega_R(E_0 - E_j), \quad (31)$$

em que  $\Omega_R(E_0 - E_j)$  é o número de estados microscópicos do reservatório  $R$  com energia  $E_0 - E_j$ , e  $C$  é uma constante (de normalização). Vamos agora tomar o logaritmo de  $P_j$  e fazer um desenvolvimento em série de Taylor (em potências de  $-E_j$ ),

$$\begin{aligned} \ln P_j = \ln C + \ln \Omega_R(E_0) + \left. \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} (-E_j) + \\ + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} \right|_{E=E_0} (-E_j)^2 + \dots \end{aligned} \quad (32)$$

Usando a definição de entropia (segundo postulado), é fácil perceber o significado da primeira derivada de  $\ln \Omega_R(E)$ , ou seja,

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R(E)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (33)$$

A segunda derivada de  $\ln \Omega_R(E)$  envolve uma derivada da temperatura do reservatório (que está fixa). Tanto esse termo, envolvendo a segunda derivada, quanto os termos seguintes na expansão de Taylor devem dar uma contribuição insignificante (num reservatório de ótima qualidade). Escrevemos então a probabilidade

$$P_j = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_j), \quad (34)$$

em que estamos usando a notação muito comum em física estatística,  $\beta = 1/k_B T$ , e o denominador  $Z$  é um fator de normalização, conhecido como “função canônica de partição”, dado pela soma sobre estados microscópicos do sistema  $S$ ,

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j). \quad (35)$$

O ensemble que o professor Gibbs de Yale arriscou-se a chamar de canônico, que corresponde à situação comum de um sistema em equilíbrio térmico com o meio, é definido pelo conjunto dos “estados de Gibbs” e suas respectivas probabilidades,  $\{j, P_j\}$ , em que  $P_j$  é dado pelas equações (34) e (35).

No equilíbrio (macroscópico), a temperatura permanece fixa, mas há enormes flutuações microscópicas. O sistema de interesse está continuamente trocando energia com o reservatório térmico, passando por muitas configurações microscópicas distintas, com valores distintos

da energia. Podemos então escrever o valor médio (ou valor esperado) probabilístico da energia do sistema de interesse,

$$\langle E_j \rangle = \sum_j E_j P_j = \frac{1}{Z} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (36)$$

em que é possível escrever a última forma compacta, pois  $Z = Z(\beta)$  é uma função de  $\beta$  (além de função também do volume  $V$  e do número de partículas  $N$  do sistema de interesse).

A energia interna termodinâmica  $U$  somente pode ser identificada com o valor esperado  $\langle E_j \rangle$  quando as flutuações em torno desse valor forem “muito pequenas”. Vamos ver que é exatamente isso que ocorre, em situações normais, no limite termodinâmico de um sistema muito grande. O valor médio do desvio da energia em relação à média é nulo, e não produz nenhuma informação,

$$\langle \Delta E_j \rangle = \langle (E_j - \langle E_j \rangle) \rangle = 0. \quad (37)$$

Vamos então calcular o valor médio do desvio quadrático em relação à média,

$$\langle (\Delta E_j)^2 \rangle = \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 \geq 0. \quad (38)$$

Com algumas manipulações algébricas, é possível mostrar que

$$\langle (\Delta E_j)^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_j \rangle \implies \langle (\Delta E_j)^2 \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T}, \quad (39)$$

em que já fizemos a identificação entre o valor médio  $\langle E_j \rangle$  e a energia interna  $U$ . Vale notar que  $\partial U / \partial T$  é a capacidade calorífica (a volume constante) do sistema  $S$ , grandeza que deve ser positiva, proporcional ao número  $N$  de partículas,

$$\frac{\partial U}{\partial T} = N c_V > 0, \quad (40)$$

em que  $c_V$  é o calor específico a volume constante. Podemos então escrever o desvio relativo, que vai se comportar como  $1/\sqrt{N}$  para um sistema suficientemente grande (no limite termodinâmico  $N \rightarrow \infty$ ), justificando dessa forma a nossa identificação do valor médio com a energia interna,

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E_j)^2 \rangle}}{\langle E_j \rangle} = \frac{1}{U} \left[ k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \right]^{1/2} \implies \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (41)$$

Essa é uma das fórmulas mais famosas da mecânica estatística. Praticamente com a mesma notação, ela foi escrita por Gibbs, no seu livro clássico, publicado em 1902, e pelo jovem Einstein, em artigo independente de 1904, especulando sobre a possível observação das flutuações microscópicas da energia numa situação de temperatura constante (em trabalho de 1905, Einstein considera as flutuações das posições de partículas no movimento browniano). Essa fórmula garante a recuperação

das grandezas termodinâmicas através da conexão com os valores médios estatísticos das grandezas correspondentes, no limite termodinâmico, exceto em condições muito especiais. O grande problema é que essas condições especiais ocorrem nas vizinhanças de um ponto crítico, em que há fartas indicações, experimentais e teóricas, de que o calor específico se torna excessivamente grande, podendo até mesmo divergir (com um expoente crítico  $\alpha > 0$ ). Na solução exata de Onsager para o modelo de Ising na rede quadrada, o calor específico diverge logaritmicamente nas vizinhanças da temperatura crítica. Então, nas vizinhanças dos pontos críticos, justamente onde ocorre o comportamento universal de várias grandezas, somos obrigados a procurar estratégias de cálculo que incorporem a força avassaladora das flutuações estatísticas. Esse vai ser um assunto para a parte final dessas notas.

No limite termodinâmico, através de algumas manipulações com a função canônica de partição  $Z(\beta)$ , não é difícil estabelecer uma conexão com a energia livre de Helmholtz,  $F = F(T, V, N)$ , que é uma equação fundamental da termodinâmica na representação  $T - V - N$ . Vamos escrever

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) = \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E), \quad (42)$$

em que a segunda soma foi simplesmente rearranjada (pois  $\Omega$  é a “degenerescência” dos estados com energia  $E$ ). Podemos agora apelar para uma técnica semelhante à expansão de Stirling, substituindo a soma pelo seu termo máximo, numa operação que tem sido amplamente justificada, no limite termodinâmico, para sistemas clássicos ou quânticos, desde que as interações microscópicas mantenham um alcance fisicamente aceitável. Então escrevemos

$$Z \sim \Omega(\tilde{E}) \exp(-\beta \tilde{E}) = \exp\{-\beta[U - TS(U)]\} = \exp[-\beta F], \quad (43)$$

em que fizemos as correspondências  $\tilde{E} \rightarrow U$  e  $k_B \ln \Omega(\tilde{E}) \rightarrow S(U)$ . Portanto, no limite termodinâmico temos

$$-\frac{1}{\beta} \frac{1}{N} \ln Z \implies f = \frac{F}{N}, \quad (44)$$

em que  $f$  é a energia livre de Helmholtz por partícula, através da qual é possível obter todo o comportamento termodinâmico do sistema.

## B. Gás de rede no ensemble canônico

Vamos voltar ao problema do gás de rede com interações entre pares de vizinhos mais próximos. No ensemble microcanônico, temos que obter o número total de configurações acessíveis ao sistema,  $\Omega(U, V, N)$ , dado pela equação (30). Então podemos escrever a função

canônica de partição

$$Z = Z(\beta, V, N) = \sum_E \exp(-\beta E) \left[ \sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ \sum_{i=1}^V t_i = N; \quad -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j = E}} 1 \right]. \quad (45)$$

Transferindo o termo  $\exp(-\beta E)$  para dentro da segunda soma, temos

$$Z(\beta, V, N) = \sum_E \sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ \sum_{i=1}^V t_i = N; \quad -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j = E}} \exp \left[ \beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right]. \quad (46)$$

Agora basta notar que estamos somando sobre configurações microscópicas com determinado valor da energia, e depois somamos sobre todos os valores da energia. Então, fazendo um rearranjo de termos, é fácil eliminar a restrição sobre os valores da energia, e escrever

$$Z = Z(\beta, V, N) = \sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ \sum_{i=1}^V t_i = N}} \exp \left[ \beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right], \quad (47)$$

em que a soma sobre as configurações deve ser feita com uma única restrição, para um número fixo  $N$  de partículas.

Esse problema ainda é muito difícil, mas agora pode ser diretamente associado ao modelo de Ising. Vamos calcular uma função geratriz da função canônica de partição  $Z$ , que é uma técnica equivalente a mudar para um ensemble grande canônico. Escrevemos então

$$\Xi = \Xi(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^V \exp(\beta \mu N) Z(\beta, V, N) = \sum_{N=0}^V \exp(\beta \mu N) \sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ \sum_{i=1}^V t_i = N}} \exp \left[ \beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right]. \quad (48)$$

Após um mero rearranjo da soma, temos a grande função de partição

$$\Xi = \Xi(\beta, V, \mu) = \sum_{\{t_1, t_2, \dots, t_V\}} \exp \left[ \beta \mu \sum_{i=1}^N t_i + \beta \epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \right], \quad (49)$$

em que a soma múltipla sobre as variáveis de ocupação  $\{t_i\}$  pode agora ser feita sem restrições. Fazendo uma mudança trivial de variáveis binárias, de  $t_i = 1$  (0) para  $\sigma_i = +1$  (-1), dada pela relação

$$t_i = \frac{1 + \sigma_i}{2}, \quad (50)$$

obtemos a forma da função canônica de partição do famosíssimo modelo de Ising na presença de um campo externo, como vai ser discutido um pouco mais adiante. Essa equivalência entre a função grande canônica (ou função geratriz do ensemble grande canônico) do gás de rede a função de partição canônica usual do modelo de Ising foi mostrada em artigo pioneiro de Yang e Lee, na década de cinquenta, que utilizaram os resultados conhecidos para o modelo de Ising, como a solução exata de Onsager na ausência de campo, em duas dimensões, para discutir o comportamento crítico dos gases reais. Por enquanto esse resultados ficam apenas registrados. São esses resultados que nos permitem ir muito além da visão (clássica) das equações de van der Waals.

### V. GÁS DE REDE DE VAN DER WAALS - CÁLCULO ESTATÍSTICO

Vamos agora simplificar drasticamente as interações no modelo do gás de rede a fim de fazer um cálculo elementar de mecânica estatística com o objetivo de procurar um contato com a teoria fenomenológica de van der Waals. Já mencionamos que, para dar conta das interações atrativas entre pares de moléculas, van der Waals introduziu um termo de correção proporcional à densidade ao quadrado na pressão da lei de Boyle. Vamos adotar um procedimento análogo, substituindo uma soma sobre pares de vizinhos mais próximos por outra soma, devidamente renormalizada, muito mais simples, sobre todos os pares de partículas. De acordo com essa simplificação, temos a soma sobre pares na energia de interação do gás de rede,

$$-\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j \implies -\frac{\epsilon}{2V} \sum_{i=1}^V \sum_{j=1}^V t_i t_j = -\frac{\epsilon}{2V} \left( \sum_{i=1}^V t_i \right)^2 = -\frac{1}{2} \epsilon V \left( \frac{N}{V} \right)^2. \quad (51)$$

A energia de interação, portanto, torna-se proporcional à densidade ao quadrado, independentemente das flutuações microscópicas, e facilitando drasticamente os cálculos estatísticos.

A partir da equação (47), escrevemos a função canônica de partição desse modelo de gás de rede de van der Waals,

$$Z_{vdw} = \sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ \sum_{i=1}^V t_i = N}} \exp \left[ \frac{\beta \epsilon N^2}{2V} \right] = \exp \left[ \frac{\beta \epsilon N^2}{2V} \right] \sum_{\substack{\{t_1, t_2, \dots, t_V\} \\ \sum_{i=1}^V t_i = N}} 1, \quad (52)$$

em que a última soma já tinha sido obtida no contexto do gás de rede ideal. Chegamos então ao resultado trivial

$$Z_{vdw} = \exp \left[ \frac{\beta \epsilon N^2}{2V} \right] \frac{V!}{N! (V - N)!}. \quad (53)$$

No limite termodinâmico, temos a energia livre de Helmholtz por partícula,

$$\begin{aligned} f_{vdw} &= -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_{vdw} = -\frac{1}{2} \epsilon \frac{N}{V} - T \frac{S}{N} = \\ &= -\frac{\epsilon}{2v} - k_B T [v \ln v - v \ln(v - 1) + \ln(v - 1)], \quad (54) \end{aligned}$$

em que a entropia  $S$  é dada pela mesma equação (11) obtida para o gás de rede ideal (no contexto do ensemble microcanônico). Com algumas manipulações termodinâmicas na representação de Helmholtz, temos

$$p = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -\frac{\epsilon}{2v^2} - k_B T \ln \left( 1 - \frac{1}{v} \right), \quad (55)$$

que é o análogo na rede da equação fenomenológica de van der Waals. Note que, com  $\epsilon = 0$ , isto é, sem interações, nós recuperamos a pressão do gás de rede ideal, dada pela equação (16).

A equação de estado desse gás de rede é bem simples, mas ligeiramente mais complicada do que o polinômio cúbico em  $v$  encontrado por van der Waals, que talvez seja a forma algébrica mais simples que ainda apresenta uma bifurcação de raízes, capaz de explicar a existência de um ponto crítico. A nossa expressão, no entanto, tem as qualidades (e os defeitos) da teoria fenomenológica de van der Waals.

Fazendo uma expansão da equação de estado (55) em potências da densidades,  $\rho = 1/v \ll 1$ ,

$$p = k_B T \rho + \frac{1}{2} (k_B T - \epsilon) \rho^2 + k_B T \left[ \frac{1}{3} \rho^3 + \frac{1}{4} \rho^4 + \dots \right], \quad (56)$$

podemos notar algumas características das isotermas  $p - v$ . No limite  $\rho \rightarrow 0$ , recuperamos a lei de Boyle dos gases perfeitos. Para temperaturas suficientemente altas ( $k_B T \gg \epsilon$ ), todos os coeficientes das potências de  $\rho$  são positivos. Mas, para temperaturas baixas, o coeficiente de  $\rho^2$  pode mudar de sinal, aparecendo então o cenário de uma instabilidade, como na teoria fenomenológica de van der Waals. Sgerimos que os leitores tracem algumas isotermas típicas desse problema. Em outras palavras, que façam alguns gráficos típicos de  $p/\epsilon$  (pressão em unidades convenientes) contra o volume específico  $v$  (com  $v > 1$ , é claro) para diferentes valores de  $k_B T/\epsilon$  (temperatura em unidades convenientes), como está ilustrado na figura 8.

Para investigar o aparecimento de uma instabilidade termodinâmica, devemos analisar o sinal da derivada  $(\partial p/\partial v)_T$ , que precisa ser negativo, pois  $(\partial p/\partial v)_T = -(\partial^2 f/\partial v^2)_T$ . A energia livre  $f = f(T, v)$  somente se torna fisicamente aceitável quando for uma função convexa das variáveis  $T$  e  $v$ . Vamos então estudar o sinal da expressão

$$\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = \frac{k_B T}{v^3 (v - 1)} \left[ v^2 - \frac{\epsilon}{k_B T} v + \frac{\epsilon}{k_B T} \right]. \quad (57)$$

Obtenham os valores de  $T$  e  $v$  em que o termo entre colchetes muda de sinal (obtendo assim as coordenadas do ponto crítico). Obtenham também os valores da temperatura  $T_c$ , do volume específico  $v_c$ , e da pressão  $p_c$  no ponto crítico. Calcule o valor da razão  $p_c v_c / k_B T_c$ .

Há vários cálculos de grandezas termodinâmicas que podem ser feitos com certa facilidade no contexto desse modelo de rede de van der Waals. Vamos deixar os exemplos seguintes como exercícios complementares (mas obrigatórios) dessas notas:

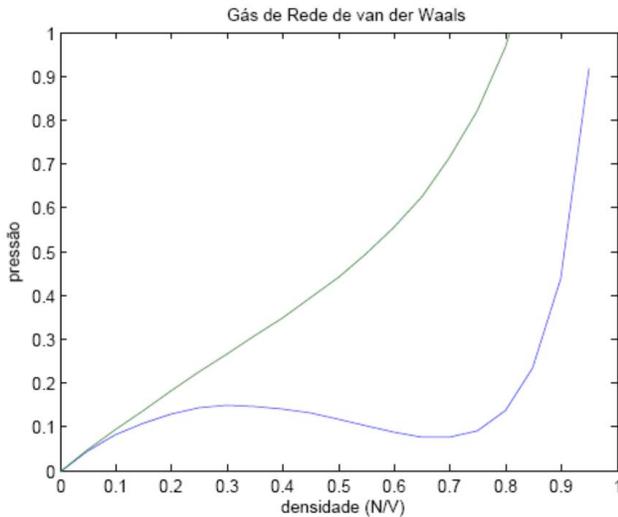


Figura 8: Isotermas do gás de rede de van der Waals. Abaixo da temperatura crítica a isoterma apresenta o trecho característico de instabilidade.

(i) É fácil calcular a compressibilidade isotérmica,  $\kappa_T = \kappa_T(T, v)$ . Verifiquem o comportamento assintótico

$$\kappa_T(T, v = v_c) \sim C \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}, \quad (58)$$

na imediata vizinhança do ponto crítico ( $T \rightarrow T_c$ ), ao longo de um percurso termodinâmico com  $v = v_c$ , acima da temperatura crítica. Qual o valor do prefator  $C$  e do expoente crítico  $\gamma$ ?

(ii) Mostrem que o potencial químico do modelo do gás de rede de van der Waals é dado por

$$\mu = -\epsilon\rho - k_B T \ln \frac{1 - \rho}{\rho}, \quad (59)$$

em que  $\rho = 1/v$  é a densidade. Usando os valores críticos, obtenha o potencial químico  $\mu_c$  no ponto crítico. Qual o sinal da derivada  $(\partial\mu/\partial\rho)_T$ ? Desenhem algumas curvas de  $\mu/\epsilon$  contra a densidade  $\rho$  para valores típicos de  $k_B T/\epsilon$ . Notem que os requisitos de estabilidade termodinâmica exigem que, a temperatura fixa, o potencial químico  $\mu$  seja uma função monotonicamente crescente de  $\rho$ .

(iii) Obtenham o potencial químico como função da temperatura e da pressão,  $\mu = \mu(T, p)$ . Qual o significado termodinâmico dessa função? Trace alguns gráficos típicos de  $\mu$  contra a pressão  $p$  para valores característicos da temperatura.

(iv) Acima da temperatura crítica, com  $v = v_c$ , o calor específico a volume constante deve ser nulo. Com um certo esforço, é possível obter o calor específico abaixo da temperatura crítica, com  $v = v_c$ , ao longo da curva de coexistência. Mostrem que esse calor específico é sempre

finito, que não há divergência no ponto crítico (resultando, portanto, num expoente crítico  $\alpha = 0$ ).

## VI. PARAMAGNETISMO: MODELO DE LANGEVIN-BRILLOUIN

No final do século XIX já se conheciam os materiais paramagnéticos, que obedeciam a lei de Curie,

$$M = \frac{CH}{T}, \quad (60)$$

em que a magnetização  $M$  é diretamente proporcional ao campo magnético aplicado  $H$  e inversamente proporcional à temperatura absoluta. Nesses materiais paramagnéticos, somente existe magnetização na presença de um campo aplicado. Além disso, a magnetização se torna mais fraca com o aumento da agitação térmica (da temperatura). Essa lei fenomenológica de Curie é o análogo magnético da lei de Boyle para os fluidos. Essa expressão é incapaz de dar conta do fenômeno do ferromagnetismo, em que aparece uma magnetização (espontânea), abaixo de determinada temperatura, mesmo na ausência de campo magnético externo.

O paramagnetismo foi explicado classicamente por Paul Langevin, em 1905, utilizando um sistema clássico de momentos magnéticos independentes, localizados nos sítios de uma rede cristalina, interagindo com um campo magnético externo. A energia total de interação dos  $N$  momentos magnéticos localizados com o campo externo é dada por

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = - \sum_{i=1}^N \mu_{zi} H, \quad (61)$$

em que o campo está aplicado ao longo da direção  $z$ . Vamos considerar esse modelo de Langevin de acordo com uma proposta de Léon Brillouin, numa perspectiva quântica, para o caso específico de íons localizados de spin  $1/2$ . Nesse caso, cada projeção  $\mu_z$  pode assumir apenas dois valores,  $+\mu_0$  ou  $-\mu_0$ , tornando-se interessante introduzir um conjunto de “variáveis de spin”,  $\{\sigma_i\}$ , com  $\sigma_i = \pm 1$  para todos os sítios  $i = 1, 2, \dots, N$  da rede. Então temos o hamiltoniano de Brillouin de spin- $1/2$ ,

$$\mathcal{H} = -\mu_0 H \sum_{i=1}^N \sigma_i. \quad (62)$$

Como o estado microscópico do sistema é caracterizado pelo conjunto de valores das variáveis de spin,  $\{\sigma_i\}$ , podemos escrever uma função de partição, num ensemble canônico do tipo  $(T, H, N)$ , que é dada por

$$Z = Z(T, H, N) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta\mathcal{H}) = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \exp\left(\beta\mu_0 H \sum_{i=1}^N \sigma_i\right). \quad (63)$$

É fácil perceber que a soma múltipla se fatoriza. Então

$$Z = \left[ \sum_{\sigma=\pm 1} \exp(\beta\mu_0 H\sigma) \right]^N = [2 \cosh(\beta\mu_0 H)]^N. \quad (64)$$

A conexão com a termodinâmica é estabelecida através da energia livre magnética por partícula,

$$g(T, H) = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = -k_B T \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right) \right]. \quad (65)$$

$$s = - \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_H = k_B \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right) \right] - k_B \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right) \tanh \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right), \quad (66)$$

através da qual podemos calcular o calor específico a campo fixo. A magnetização por partícula é dada por

$$m = \frac{1}{N} \left\langle \mu_0 \sum_{j=1}^N \sigma_j \right\rangle = - \left( \frac{\partial g}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \tanh \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right), \quad (67)$$

de onde obtemos a suscetibilidade magnética,

$$\chi(T, H) = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0^2}{k_B T} \cosh^{-2} \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right). \quad (68)$$

A lei de Curie funciona para os campos fracos, que eram experimentalmente produzidos no início do século XX. Nesse caso temos a suscetibilidade a campo nulo,

$$\chi(T, H = 0) = \frac{\mu_0^2}{k_B T}, \quad (69)$$

e a forma limite da magnetização,

$$m \rightarrow \frac{\mu_0^2 H}{k_B T} = \frac{CH}{T}, \quad (70)$$

indicando que medidas da constante  $C$  dão informações sobre os valores dos momentos magnéticos.

### A. Ferromagneto uniaxial simples. Equação de Curie-Weiss

Um ferromagneto uniaxial simples é muito mais simétrico do que um fluido, tornando-se então um sistema de análise bem mais fácil. O diagrama de fases no plano do campo externo aplicado contra a temperatura (que é o análogo do diagrama  $p - T$  dos fluidos) está esquematizado na figura 9.

Ao longo da curva de coexistência ( $H = 0$ ,  $T < T_c$ ), as fases ordenadas ferro-1 (“spins para cima”) e ferro-2 (“spins para baixo”) têm a mesma energia livre

Devido à forma do hamiltoniano, que reflete a nossa escolha da energia magnética, incluindo a interação com o campo aplicado, a energia livre magnética por partícula se torna uma função de  $T$  e de  $H$ . Vamos então adotar a nomenclatura  $g = g(T, H)$ , em analogia com a função de Gibbs de um fluido puro, que depende dos campos termodinâmicos  $p$  e  $T$ . Agora é fácil obter as diversas propriedades termodinâmicas. A entropia por partícula é dada por

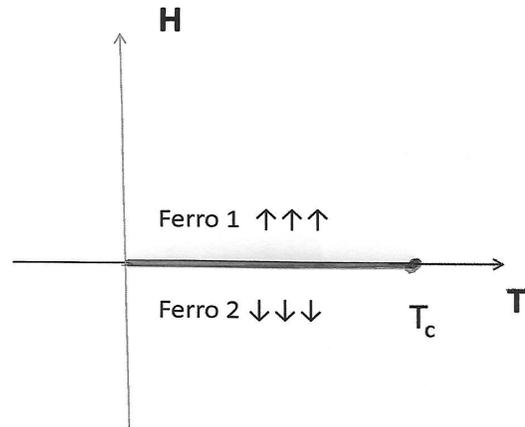


Figura 9: Esboço do diagrama de fases (campo externo  $H$  contra a temperatura  $T$ ) de um ferromagneto uniaxial simples.

magnética por átomo,  $g(T, H = 0)$ , e magnetizações (espontâneas) iguais em módulo mas com sinais contrários. Podemos então desenhar o gráfico da figura 10, em que  $\psi$  é a magnetização espontânea e  $T_c$  é a temperatura de Curie. A magnetização espontânea, que se anula acima de  $T_c$ , desempenha aqui um papel semelhante à diferença  $v_G - v_L$  (ou  $\rho_L - \rho_G$ ) no caso dos fluidos simples, embora seja muito mais simétrica. Grandezas deste tipo são denominadas “parâmetros de ordem”. O comportamento do parâmetro de ordem  $\psi$  fornece um dos exemplos mais simples e paradigmáticos de “quebra espontânea de simetria”. Em campo nulo,  $H = 0$ , acima de  $T_c$ , há apenas uma fase, simétrica, com  $\psi = 0$ . Abaixo da temperatura crítica, mesmo na ausência de um direção definida pelo

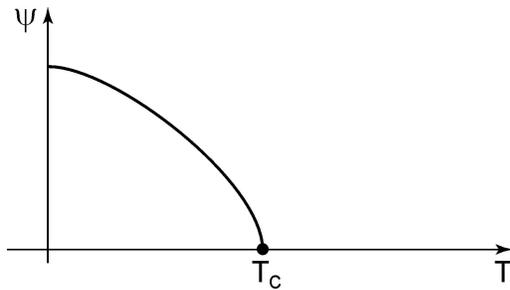


Figura 10: Esboço da magnetização espontânea (em módulo) contra a temperatura, ao longo da curva de coexistência ( $H = 0$ ), abaixo de  $T_c$ .

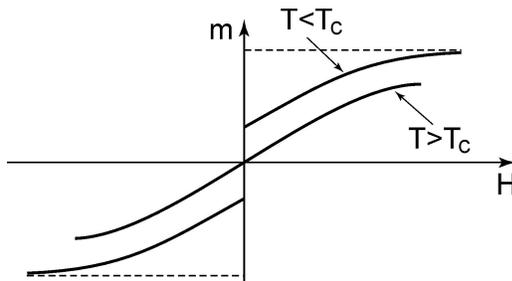


Figura 11: Isothermas da magnetização contra o campo aplicado.

campo, essa simetria é quebrada, pois  $\psi \neq 0$ .

Landau introduziu a noção de parâmetro de ordem e deu vários exemplos: a magnetização espontânea de um ferromagneto; a diferença  $v_G - v_L$  ao longo da curva de coexistência de um fluido; a diferença entre as densidades do cobre e do zinco num sítio da rede cristalina da liga binária de cobre e zinco; a polarização espontânea de um material ferroelétrico; a magnetização espontânea de subrede ou magnetização alternada de um sistema anti-ferromagnético; etc, etc.

Vamos explorar um pouco mais as propriedades de um ferromagneto uniaxial. O diagrama  $m - H$ , onde  $m$  é a magnetização (corrigida eventualmente para eliminar os efeitos de desmagnetização, associados à forma do cristal), é dado pelo esquema esboçado na figura 11. A situação agora é bem mais simétrica do que no caso dos fluidos. Vamos então tirar partido desta simetria - e da linguagem mais intuitiva do ferromagnetismo - para definir os expoentes críticos mais conhecidos:

(i) o parâmetro de ordem da transição comporta-se como

$$\psi = m(T, H \rightarrow 0+) \sim B(-t)^\beta, \quad (71)$$

com  $T < T_c$ , e  $t = (T - T_c)/T_c$ . O prefator  $B$  não é universal, mas o valor experimental do expoente  $\beta$  está sempre próximo de  $1/3$ , como no caso dos fluidos. Na realidade, também poderíamos ter definido  $\psi$  através

de  $m(T, H \rightarrow 0-)$  ou da diferença  $m(T, H \rightarrow 0+) - m(T, H \rightarrow 0-)$ . Vamos sempre usar o sinal  $\sim$  para indicar um comportamento assintótico nas vizinhanças do ponto crítico, ao longo de um determinado percurso no diagrama de fases;

(ii) a susceptibilidade magnética,

$$\chi(T, H) = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T, \quad (72)$$

que corresponde à resposta do parâmetro de ordem em relação ao campo termodinamicamente conjugado, comporta-se como

$$\chi(T, H = 0) \sim \begin{cases} C_+ t^{-\gamma}; & (T > T_c), \\ C_- (-t)^{-\gamma}; & (T < T_c), \end{cases} \quad (73)$$

dando origem a um expoente crítico  $\gamma$  entre os valores 1, 2 e 4, como no caso dos fluidos;

(iii) o calor específico a campo nulo (ou seja, ao longo de um “locus” paralelo à curva de coexistência no diagrama dos campos termodinâmicos) comporta-se como

$$c_{H=0} \sim \begin{cases} A_+ t^{-\alpha}; & (T > T_c), \\ A_- (-t)^{-\alpha}; & (T < T_c), \end{cases} \quad (74)$$

com um expoente crítico  $\alpha$  positivo, mas próximo de zero (compatível, portanto, com uma divergência muito fraca, de caráter logarítmico);

(iv) a partir da isoterma crítica,

$$m(T = T_c, H) \sim H^{1/\delta}, \quad (75)$$

define-se o expoente  $\delta \approx 3$ .

## B. A teoria fenomenológica de Curie-Weiss

Para explicar a ocorrência da magnetização espontânea, vamos lançar mão do conceito de campo efetivo, também conhecido como campo molecular ou campo médio, introduzido por Pierre Weiss. No estilo do tratamento fenomenológico de van der Waals, vamos substituir o campo externo aplicado  $H$  por um campo efetivo  $H_{ef}$ ,

$$H \implies H_{ef} = H + \lambda m, \quad (76)$$

em que  $m$  é a magnetização por spin e  $\lambda$  é um parâmetro que exprime a influência (em média) do campo produzido pelos spins da vizinhança sobre um determinado sítio da rede. Utilizando o resultado para o modelo de spin-1/2 de Brillouin, temos a relação

$$m = \mu_0 \tanh(\beta \mu_0 H + \beta \lambda m), \quad (77)$$

que é conhecida como equação de Curie-Weiss. Para  $H = 0$  é fácil pesquisar as soluções gráficas desta equação. Considerando a figura 12, é fácil perceber que  $m = 0$  é

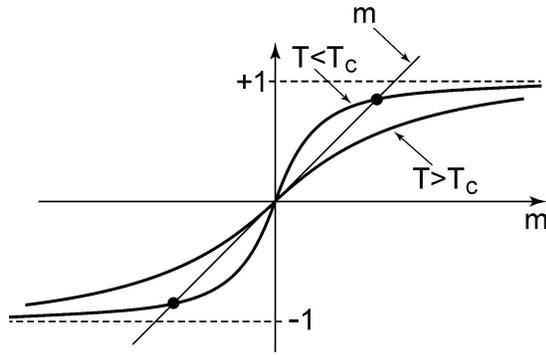


Figura 12: Representação gráfica das soluções da equação de Curie-Weiss. Para  $T > T_c$ , há uma única solução,  $m = 0$ . Abaixo da temperatura crítica, há três soluções.

uma solução sempre. No entanto, para  $\beta\lambda > 1$ , ou seja, para

$$T < T_c = \frac{\lambda}{k_B}, \quad (78)$$

há duas soluções adicionais,  $\pm m \neq 0$ , iguais em módulo e simétricas.

Perto da criticalidade ( $T \approx T_c$ ,  $H \approx 0$ ), o valor de  $m$  é pequeno, justificando uma expansão da equação (77). Para simplificar a notação, a partir desse ponto vamos escrever  $m$  e  $H$  em unidades de  $\mu_0$  (ou seja, tomar  $\mu_0 = 1$ ). Então temos

$$\beta(H + \lambda m) = \tanh^{-1} m = m + \frac{1}{3}m^3 + \frac{1}{5}m^5 + \dots \quad (79)$$

Estamos agora em condições de deduzir explicitamente as formas assintóticas nas vizinhanças do ponto crítico:

(i) para calcular a magnetização espontânea (isto é, com  $H = 0$ ) vamos escrever

$$\beta\lambda m = m + \frac{1}{3}m^3 + \dots \quad (80)$$

Portanto,  $m^2 \approx -3t$ , de onde vem que

$$m(T, H = 0) \sim \pm\sqrt{3}(-t)^{1/2}. \quad (81)$$

Temos assim o expoente  $\beta = 1/2$ , de acordo com o resultado análogo da teoria de van der Waals, mas em franco desacordo com os dados experimentais;

(ii) para calcular a susceptibilidade magnética, que corresponde à compressibilidade dos sistemas fluidos, vamos tomar a derivada em relação  $m$  dos dois lados da equação (79),

$$\beta \left( \frac{\partial H}{\partial m} + \lambda \right) = 1 + m^2 + m^4 + \dots \quad (82)$$

Para  $H = 0$  e  $T > T_c$ , temos

$$\beta \left( \frac{1}{\chi_o} + \lambda \right) = 1. \quad (83)$$

Portanto,

$$\chi_o = \chi(T, H = 0) \sim \frac{1}{k_B T_c} t^{-1}. \quad (84)$$

Para  $H = 0$  e  $T < T_c$ , temos

$$\beta \left( \frac{1}{\chi_o} + \lambda \right) = 1 - 3t + O(t^2). \quad (85)$$

Portanto,

$$\chi_o \sim \frac{1}{2k_B T_c} (-t)^{-1}. \quad (86)$$

Então,  $\gamma = 1$ , e  $C_+/C_- = 2$ , de acordo com a teoria de van der Waals (mas em desacordo com a maioria dos resultados experimentais);

(iii) para obter a isoterma crítica, com  $T = T_c$ , ou seja,  $\beta\lambda = 1$ , podemos escrever

$$\beta_c H + m = m + \frac{1}{3}m^3 + \dots \quad (87)$$

Portanto, temos a forma assintótica

$$H \sim \frac{k_B T_c}{3} m^3, \quad (88)$$

de onde obtemos  $\delta = 3$ , que também está de acordo com van der Waals.

Não seria difícil mostrar que o calor específico a campo nulo é finito, mas exibe uma descontinuidade em  $T_c$ . Portanto, o calor específico a campo nulo pode ser caracterizado por um expoente  $\alpha = 0$ .

Como no caso da teoria de van der Waals, podemos escrever uma expansão para a energia livre em termos do parâmetro de ordem. Devido à simetria do sistema ferromagnético, a expansão magnética correspondente é muito mais simples. Então vamos fazer algumas manobras termodinâmicas com o ferromagneto (uniaxial) simples. A partir da magnetização, podemos construir uma energia livre de Helmholtz magnética,

$$f(T, m) = g(T, H) + mH, \quad (89)$$

em que

$$H = \left( \frac{\partial f}{\partial m} \right)_T. \quad (90)$$

Escrevendo a equação de Curie-Weiss (77) na forma

$$H = \frac{1}{\beta} \tanh^{-1} m - \lambda m, \quad (91)$$

temos

$$f(T, m) = \frac{1}{\beta} \int (\tanh^{-1} m) dm - \frac{\lambda}{2} m^2 + f_o(T), \quad (92)$$

em que  $f_o(T)$  deve ser uma função bem comportada da temperatura. Fazendo uma expansão de  $\tanh^{-1} m$  e integrando termo a termo, obtemos \*

$$f(T, m) = f_o(T) + \frac{1}{2\beta} (1 - \beta\lambda) m^2 + \frac{1}{\beta} \left( \frac{1}{12} m^4 + \frac{1}{30} m^6 + \dots \right). \quad (93)$$

Ao contrário do que ocorre no caso dos fluidos, nesta expansão apenas aparecem as potências pares do parâmetro de ordem, simplificando significativamente o

$$g(T, H; m) = f_o(T) - Hm + \frac{1}{2\beta} (1 - \beta\lambda) m^2 + \frac{1}{12\beta} m^4 + \frac{1}{30\beta} m^6 + \dots, \quad (95)$$

que deve ser minimizada em relação a  $m$ . Na criticalidade devem ser nulos os coeficientes do termo linear ( $H = 0$ ) e do termo quadrático ( $\beta\lambda = 1$ ), permanecendo positivo o coeficiente do termo quártico. Com  $H = 0$  e  $T > T_c$ , o mínimo de  $g(T, H; m)$  se verifica para  $m = 0$ . Com  $H = 0$  e  $T < T_c$ , a solução  $m = 0$  é um máximo; neste caso há dois mínimos simétricos para  $\pm m \neq 0$ .

## VII. TEORIA DE LANDAU PARA AS TRANSIÇÕES DE FASE

A teoria de Landau para as transições de fases contínuas, de segunda ordem, é absolutamente geral e fenomenológica, prescindindo de qualquer modelo estatístico. Landau introduziu o conceito de parâmetro de ordem, que depende do sistema físico sob consideração, e propôs que a energia livre do sistema fosse expandida em termos dos invariantes desse parâmetro de ordem, com coeficientes dependentes dos campos termodinâmicos em jogo. Exige-se apenas que a energia livre tenha uma expansão, seja uma função analítica nas vizinhanças da transição.

Muitas vezes é possível definir o parâmetro de ordem associado a uma determinada transição de diferentes maneiras. Nem sempre o parâmetro de ordem é um escalar (para sistema mais complexos, pode ser um vetor ou até mesmo um tensor). Em geral temos  $\psi = 0$  na fase mais simétrica (desordenada ou que ocorre a altas temperaturas) e  $\psi \neq 0$  na fase menos simétrica (ou ordenada). Já mencionamos vários exemplos: (i) a transição líquido-gás, em que  $\psi$  pode ser tomado como  $v_G - v_L$  ou  $\rho_L - \rho_G$  ( $v$  é um volume específico e  $\rho$  é uma densidade); (ii) a transição para-ferromagnética, em que o parâmetro de ordem  $\psi$  pode ser o vetor magnetização (que se torna um escalar para um magneto uniaxial); (iii) a transição para-antiferromagnética, em que  $\psi$  pode ser associado à magnetização de subrede; (iv) a transição ordem-desordem nas ligas binárias do tipo  $Cu - Zn$ , em que o parâmetro de ordem pode ser escolhido como a diferença entre as densidades de  $Cu$  e de  $Zn$  nos sítios de uma das subre-

de problemas (embora ocorram aqui os mesmos problemas de quebra de convexidade apontados anteriormente na equação de van der Waals). Como a energia livre de Gibbs por partícula é dada por

$$g(T, H) = \min_m \{g(T, H; m)\} = \min_m \{f(T, m) - mH\}, \quad (94)$$

obtemos a expansão (de Landau) para o ferromagnetismo,

des; (v) a transição estrutural em substâncias como o titanato de bário,  $BaTiO_3$ , em que  $\psi$  está associado ao deslocamento de uma subrede de íons em relação a outra subrede; (vi) a transição superfluida no hélio líquido, em que  $\psi$  está associado a uma função de onda complexa. Em todos esses casos a energia livre deve ser expandida em termos dos invariantes do parâmetro de ordem, refletindo a simetria subjacente do sistema físico.

No caso particular de um ferromagneto uniaxial, a expansão de Landau é bem simples. A ideia consiste em supor que, devido à simetria do sistema magnético, a energia livre  $f(T, m)$ , como função da temperatura e da magnetização, possa ser escrita como uma série de potências pares da magnetização,

$$f(T, m) = f_o(T) + A(T) m^2 + B(T) m^4 + \dots, \quad (96)$$

em que os coeficientes  $A(T)$  e  $B(T)$ , provenientes das experiências, não precisam necessariamente se relacionar com nenhum tipo de modelo. Portanto, levando em conta que  $g = f - Hm$ , temos também a expansão

$$g(T, H; m) = f_o(T) - Hm + A(T) m^2 + B(T) m^4 + \dots \quad (97)$$

No ponto crítico, devemos ter  $H = 0$  e  $A(T) = 0$ . Nas vizinhanças da criticalidade, temos então

$$A(T) = a(T - T_c), \quad (98)$$

com  $a > 0$ ,  $B(T) = b > 0$  e  $f_o(T) \approx f_o(T_c)$ . Portanto, de forma abreviada podemos escrever

$$g(T, H; m) = f_o(T_c) - Hm + a(T - T_c) m^2 + bm^4. \quad (99)$$

Para que ocorra uma transição contínua (de segunda ordem) é necessário que  $a$  e  $b$  sejam constantes positivas nas vizinhanças do ponto crítico. Em campo nulo,  $H = 0$ , supondo que as constantes  $a$  e  $b$  sejam positivas, temos os gráficos esboçados na figura 13, em que  $g_s = g - f_o$  representa a “parte singular” do potencial termodinâmico. Esse é um dos gráficos mais notáveis da física teórica contemporânea, indicando com toda a generalidade a ocorrência de uma “quebra espontânea de

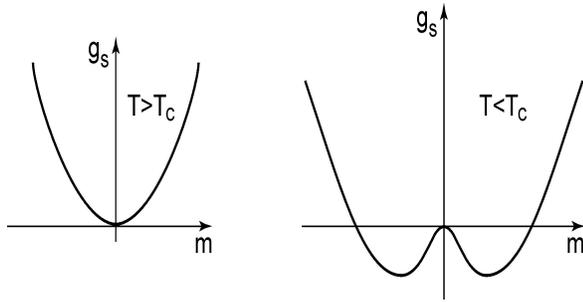


Figura 13: Gráficos da parte singular da energia livre de Landau em função do parâmetro de ordem, acima e abaixo da temperatura crítica. Acima da temperatura crítica, há um único mínimo, em  $m = 0$ , que se transforma num máximo, com o aparecimento de dois mínimos simétricos, abaixo da temperatura crítica.

simetria”. Acima da temperatura crítica, há um único mínimo, em  $m = 0$ , que se transforma num máximo, com o aparecimento de dois mínimos simétricos, abaixo da temperatura crítica. O coeficiente  $b > 0$  garante a estabilidade desse cenário.

Não é difícil utilizar a expansão de Landau para obter diversas grandezas termodinâmicas a fim de mostrar que  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$ ,  $C_+/C_- = 2$ , e  $\delta = 3$ , independentemente das características do sistema particular que esteja sendo considerado. Também é fácil verificar que o calor específico a campo nulo apresenta a descontinuidade  $\Delta c = a^2 T_c / 2b$  na temperatura crítica (justificando assim o expoente crítico  $\alpha = 0$ ). Em campo nulo, acima de  $T_c$ , o mínimo de  $g_s$  é quadrático em função de  $m$  (no ponto crítico, o mínimo se transforma numa função quártica).

A expansão de Landau tem sido muito útil para dar conta de situações bem mais complexas. No caso do fluido simples teríamos que levar em conta todas as potências do parâmetro de ordem  $\psi$ , pois não há uma simetria  $\pm\psi$ , como no ferromagneto. No entanto, através de uma translação simples, em geral podemos eliminar os termos linear e cúbico em  $\psi$ , obtendo uma expansão semelhante ao caso magnético. Em algumas situações, no entanto, isso não funciona. Quando não for possível eliminar o termo cúbico, ocorre uma transição de primeira ordem (com parâmetro de ordem descontínuo). Quando houver mais variáveis em jogo, o coeficiente do termo quártico também pode ser anulado, e nós temos que ir adiante na expansão e investigar a ocorrência de fenômenos multicríticos.

### VIII. MODELO ESTATÍSTICO DE CURIE-WEISS

Para construir uma teoria microscópica da transição ferromagnética, em analogia com o gás de rede com interações, é interessante considerar um modelo muito simples, mas não trivial, incorporando interações de curto

alcance na rede. Esse é o modelo de Ising, definido pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H}_I = -J \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (100)$$

em que  $\sigma_i$  é uma variável aleatória binária, que pode assumir os valores  $\pm 1$  nos sítios  $i = 1, 2, \dots, N$  de uma rede cristalina em  $d$  dimensões. O primeiro termo, em que a soma deve ser realizada sobre os pares de sítios vizinhos mais próximos da rede, representa as energias de interação, de curto alcance, que devem ser capazes de produzir um estado ferromagneticamente ordenado (quando  $J > 0$ ). Como vimos anteriormente, o segundo termo, envolvendo as interações entre um campo externo aplicado  $H$  e o sistema de spins, tem um caráter puramente paramagnético. O modelo de Ising percorreu uma longa história depois de ter sido resolvido exatamente em uma dimensão por Ernst Ising em 1924 [ver, por exemplo, o artigo de S. G. Brush, em Rev. Mod. Phys. 39, 883 (1967)].

Ao invés de enfrentar o problema duríssimo de obter a função canônica de partição associada ao modelo de Ising, vamos partir para a construção do modelo de Curie-Weiss, que é o correspondente magnético do gás de rede de van der Waals. Através desse modelo, que tem enorme utilidade em física estatística, vamos justificar microscopicamente a teoria de Curie-Weiss. Também podemos utilizar esse modelo para obter de forma explícita, em termos da temperatura e dos parâmetros em jogo, todos os coeficientes de uma expansão de Landau.

Na mesma linha de raciocínio adotada anteriormente para o gás de rede de van der Waals, vamos deformar o termo de interação do modelo de Ising, introduzindo o hamiltoniano do “modelo de Curie-Weiss”,

$$\mathcal{H}_{CW} = -\frac{J}{2N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (101)$$

em que cada íon magnético interage com todos os seus vizinhos. Essas interações são de longo alcance, envolvendo todos os pares, mas muito fracas, da ordem de  $1/N$ , a fim de garantir a existência do limite termodinâmico.

A função canônica de partição desse modelo de Curie-Weiss é dada por

$$Z_{CW} = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[ \frac{\beta J}{2N} \left( \sum_{i=1}^N \sigma_i \right)^2 + \beta H \sum_{i=1}^N \sigma_i \right]. \quad (102)$$

Torna-se então conveniente usar a identidade gaussiana,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2 + 2ax) dx = \sqrt{\pi} \exp(a^2), \quad (103)$$

para calcular a soma sobre as variáveis de spin,

$$Z_{CW} = \sum_{\{\sigma_i\}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left[ -x^2 + 2 \left( \frac{\beta J}{2N} \right)^{1/2} x \sum_{i=1}^N \sigma_i + \beta H \sum_{i=1}^N \sigma_i \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2) \left\{ 2 \cosh \left[ 2 \left( \frac{\beta J}{2N} \right)^{1/2} x + \beta H \right] \right\}^N.$$

Introduzindo a mudança de variáveis

$$2 \left( \frac{\beta J}{2N} \right)^{1/2} x = \beta J y, \quad (104)$$

temos

$$Z_{CW} = \left( \frac{N}{2\pi\beta J} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp[-N\beta g(T, H; y)], \quad (105)$$

com

$$g(T, H; y) = \frac{1}{2} J y^2 - \frac{1}{\beta} \ln [2 \cosh(\beta J y + \beta H)]. \quad (106)$$

Para obter a energia livre no limite termodinâmico, é suficiente calcular a forma assintótica da integral na equação (105), para  $N \rightarrow \infty$ , através de uma aplicação direta do método de integração assintótica de Laplace. Assim, temos

$$g(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{1}{\beta N} \ln Z_{CW} \right\} = \min_y \{g(T, H; y)\}. \quad (107)$$

Então,

$$\frac{\partial g(T, H; y)}{\partial y} = J y - J \tanh(\beta J y + \beta H) = 0, \quad (108)$$

de onde vem a equação de estado (de Curie-Weiss),

$$y = \tanh(\beta J y + \beta H), \quad (109)$$

que talvez seja a equação mais famosa do ferromagnetismo. Não é difícil verificar que a variável  $y$  pode ser interpretada como a magnetização, e que este modelo conduz aos mesmos resultados das aproximações clássicas de campo médio para o modelo de Ising numa rede de Bravais. No espírito da fenomenologia de Landau, a expansão do “funcional”  $g(T, H = 0; y)$  em potências de  $y$  permite uma análise (rigorosa) da transição no modelo de Curie-Weiss,

$$g(T, H = 0; y) = -\frac{1}{\beta} \ln 2 + \frac{1}{2} J (1 - \beta J) y^2 + \frac{1}{12} J (\beta J)^3 y^4 + \dots, \quad (110)$$

de onde é possível obter as formas explícitas dos coeficientes  $A$  e  $B$  da expansão fenomenológica de Landau.

Modelos desse tipo, totalmente conectados, são de muita utilidade em mecânica estatística, particularmente no estudo de sistemas desordenados. Por exemplo, o modelo de Sherrington-Kirkpatrick (SK) para os vidros de spin é definido com interações entre todos os pares, mas é totalmente não trivial. Atualmente já se conhece a solução do modelo SK, que envolve uma região ordenada complicada, com um parâmetro de ordem funcional, mas ainda se discute a relevância desse resultado para vidros de spin reais, com interações de curto alcance.

## IX. MODELO DE ISING DO FERROMAGNETISMO

As experiências nas vizinhanças da criticalidade indicam que os expoentes críticos assumem valores universais, razoavelmente bem definidos, mas que certamente não coincidem com as previsões das teorias fenomenológicas clássicas, tipo van der Waals ou Curie-Weiss, englobadas pela expansão de Landau.

A partir de meados do século XX, foi aos poucos sendo reconhecido que os expoentes críticos são determinados por pouquíssimos fatores: (i) a dimensionalidade dos sistemas físicos (em uma dimensão nem existe transição); (ii) a dimensionalidade do parâmetro de ordem (que é um escalar para fluidos simples e ferromagnetos uniaxiais); (iii) o alcance das interações microscópicas (modelos completamente conectados produzem expoentes clássicos, do tipo Landau).

O caráter universal dos expoentes críticos, que são afetados por poucos fatores essenciais, torna muito relevante importante o estudo de modelos matemáticos simples, genéricos, que sejam capazes de captar esses aspectos essenciais. Isso justifica a enorme relevância do modelo de Ising, cujas variáveis binárias são compatíveis com um extenso conjunto de aplicações. Essas variáveis de spin podem ser pensadas de diversas maneiras: (i) como componentes do spin dos átomos (na direção do campo externo), que podem “apontar para cima ou para baixo”; (ii) como uma indicação de que o sítio  $i$  pode estar ocupado por um átomo do tipo  $A$ , ou por um átomo do tipo  $B$ , como numa liga binária do tipo  $AB$  (vizinhos iguais contribuiriam com uma energia  $-J$ ; vizinhos distintos, com uma energia  $+J$ ); (iii) como um número de ocupação, que assinala a presença ou a ausência de uma molécula numa determinada célula de um “gás de rede”. Esta multiplicidade de interpretações de certa forma já indica o caráter universal do modelo. O modelo de Ising também pode ser considerado como uma espécie de corruptela do modelo de Heisenberg para um sistema magnético isolante altamente anisotrópico de spin-1/2 (nesse caso a energia  $J$  é interpretada como um termo quântico, devido à antissimetria das funções de onda elertônica, e de natureza coulombiana).

Resolver o modelo de Ising significa escrever a função canônica de partição,

$$Z_N = Z(T, H, N) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta \mathcal{H}_I), \quad (111)$$

em que a soma deve ser realizada sobre todas as configurações das variáveis de spin e o hamiltoniano  $\mathcal{H}_I$  é dado

pela equação (100), e obter a energia livre magnética por sítio,

$$g = g(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ -\frac{1}{\beta N} \ln Z_N \right]. \quad (112)$$

Numa cadeia de spins (rede unidimensional), é possível calcular  $g$  sem muita dificuldade. Mas a solução unidimensional, obtida na tese famosa de Ernst Ising de 1924, é decepcionante, pois a energia livre é perfeitamente analítica (exceto no ponto trivial  $T = H = 0$ ), não produzindo nenhuma magnetização espontânea (e nenhum tipo de transição).

Várias técnicas aproximadas foram desenvolvidas para resolver o modelo de Ising em duas ou três dimensões. Muitas vezes são técnicas úteis, que fornecem bons resultados para os aspectos qualitativos dos diagramas de fases, e que constituem ferramentas importantes para o estudo analítico de sistemas mais complexos. Todas as aproximações fechadas, do tipo campo médio, sempre conduzem a uma energia livre que pode ser colocada na forma da expansão de Landau e que, portanto, reproduz os resultados clássicos para os expoentes críticos, em contradição com os resultados experimentais. Nesse nível de tratamento é certamente interessante considerar hamiltonianos totalmente conectados, no estilo dos modelos estatísticos de van der Waals ou de Curie-Weiss. Mas é importante deixar claro que as transições de fases estão associadas a algum tipo de não analiticidade da energia livre no limite termodinâmico, tornando discutíveis quaisquer truncamentos ou expansões no estilo de Landau.

Em 1944, num verdadeiro “tour de force” matemático, Lars Onsager produziu uma solução analítica para o modelo de Ising numa rede quadrada, com interações de primeiros vizinhos, na ausência de campo externo. Para  $T \rightarrow T_c$ , o calor específico diverge de acordo com uma forma assintótica logarítmica,

$$c_{H=0} \sim \ln |T - T_c|, \quad (113)$$

com uma temperatura crítica bem definida,  $k_B T_c / J = 2 / \ln(1 + \sqrt{2})$ . Portanto, a forma assintótica da energia livre é dada por

$$f \sim (T - T_c)^2 \ln |T - T_c|, \quad (114)$$

que definitivamente não é uma função analítica e, portanto, não pode ser colocada na forma de uma expansão de Landau. A solução de Onsager, que foi reproduzida e confirmada por diferentes técnicas e nas mais diversas geometrias planares, representa um marco no desenvolvimento das modernas teorias críticas. Pela primeira vez foi possível mostrar que um modelo estatístico microscópico, no limite termodinâmico, consegue produzir um comportamento não analítico dentro do contexto da mecânica estatística em equilíbrio. As origens dessa não analiticidade foram depois explicadas, em termos bem mais gerais, pela teoria de Yang e Lee sobre transições

de fases, mostrando a correspondência entre o gás de rede e o modelo de Ising, e demonstrando um famoso “teorema do círculo” sobre os zeros da função da partição no limite termodinâmico. No início da década de cinquenta, C. N. Yang verificou um resultado de Onsager para a magnetização espontânea da rede quadrada, obtendo o expoente  $\beta = 1/8$ . Atualmente, embora não haja soluções exatas na presença de campo, pode-se afirmar com segurança que  $\gamma = 7/4$ . Todas as redes planares, com interações de curto alcance, apresentam o mesmo conjunto de expoentes críticos ( $\alpha = 0, \beta = 1/8, \gamma = 7/4$ ), distantes dos valores das experiências para sistemas tridimensionais, mas distantes também dos resultados clássicos.

A solução do modelo de Ising em três dimensões permanece um problema aberto, embora seja possível provar a existência de magnetização espontânea para temperaturas suficientemente baixas (através de um argumento proposto por Peierls, válido em duas ou mais dimensões). No entanto, desde a década de sessenta, há excelentes expansões em séries de altas temperaturas de diversas grandezas termodinâmicas, fornecendo com segurança um conjunto de expoentes críticos dentro da faixa experimental para os sistemas físicos em três dimensões ( $\beta \approx 5/16, \gamma \approx 5/4, \alpha \approx 1/8$ ). As técnicas mais sofisticadas de grupo de renormalização - além de inúmeras simulações - também corroboram esses resultados. Na tabela abaixo reunimos os valores dos expoentes críticos de maior significado termodinâmico. Notem a “relação de escala”,  $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ , obedecida por todos esses conjuntos de valores!

	Landau	Ising ( $d = 2$ )	Ising ( $d = 3$ )	Experiências
$\beta$	1/2	1/8	$\approx 5/16$	0,3 - 0,35
$\gamma$	1	7/4	$\approx 5/4$	1,2 - 1,4
$\alpha$	0	0 (log)	$\approx 1/8$	$\gtrsim 0$

### A. Modelo de Ising em uma dimensão

A solução exata do modelo de Ising em uma dimensão, dado pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H}_{1d} = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (115)$$

pode ser obtida através de várias técnicas razoavelmente simples. Devido à sua utilidade em duas ou mais dimensões, sugerimos o estudo da técnica da matriz de transferência, que está descrita em quase todos os textos modernos de mecânica estatística, e que deve ser parte importante da formação de um físico teórico. Vamos apenas registrar alguns resultados. No limite termodinâmico, a energia livre é dada por uma função analítica, de onde vêm todas as propriedades termodinâmicas do sistema. Em particular, temos a magnetização,

$$m(T, H) = \frac{\sinh(\beta H)}{[\sinh^2(\beta H) + \exp(-4\beta J)]^{1/2}}, \quad (116)$$

que se anula para  $H = 0$ , mostrando que o modelo em uma dimensão não explica o ferromagnetismo. A campo nulo, o calor específico é dado por

$$c_{H=0} = \frac{J^2}{k_B T^2} \left[ \operatorname{sech} \left( \frac{J}{k_B T} \right) \right]^2, \quad (117)$$

que é uma função bem comportada, exibindo apenas um máximo achatado em termos da temperatura.

Há um argumento atribuído a Landau para mostrar que não existe um estado ordenado (e, portanto, não há transição de fases) num sistema unidimensional com interações de curto alcance. Vamos considerar a cadeia de Ising no estado fundamental, na ausência de campo, com todos os spins positivos. Para criar dois domínios diferentes, bastaria inverter o sinal de todos os spins a partir de um determinado ponto. Isto custaria uma energia muito pequena,  $\Delta U = 2J > 0$ . No entanto, haveria um aumento de entropia muito grande,  $\Delta S = k_B \ln N$ , pois a parede entre os domínios teria a possibilidade de ser colocada em  $N$  posições distintas (no caso de uma cadeia com  $N + 1$  sítios). A temperatura finita, a energia livre do modelo sofreria uma variação

$$\Delta G = 2J - k_B T \ln N, \quad (118)$$

que poderia se tornar negativa para valores suficientemente grandes de  $N$  (com  $T \neq 0$ ). Como a energia livre diminui com o aumento de  $N$ , há uma tendência de criação de domínios, que impediria a estabilidade de qualquer fase ordenada.

Ainda utilizando a técnica da matriz de transferência, podemos calcular correlações spin-spin, ou seja, os valores esperados

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_k \sigma_l \exp(-\beta \mathcal{H}). \quad (119)$$

A campo nulo, com um pouco de trabalho algébrico, é possível mostrar que

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle_{H=0} = (\tanh K)^r, \quad (120)$$

em que  $K = \beta J$  e  $r = |l - k|$  é a distância entre os sítios  $k$  e  $l$ . Esta expressão também pode ser colocada na forma

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle_{H=0} = \exp \{ r \ln (\tanh K) \} = \exp \left( -\frac{r}{\xi} \right), \quad (121)$$

indicando que as correlações spin-spin decaem exponencialmente com a distância, e definindo o “comprimento característico de correlação”

$$\xi = \frac{1}{|\ln (\tanh K)|}. \quad (122)$$

Notem o comportamento divergente desse comprimento de correlação,  $\xi \rightarrow \infty$  quando  $K \rightarrow \infty$  (ou seja, no ponto crítico trivial  $T = 0$ ). Para  $T \neq 0$ , no entanto, as correlações de pares decaem exponencialmente com a distância, governadas pelo comprimento característico  $\xi$ .

### B. Modelo de Ising na rede quadrada simples

No caso do modelo de Ising em duas dimensões, é possível mostrar que, fora da criticalidade, as correlações de pares decaem exponencialmente, para grandes distâncias, com um comprimento de correlação da forma  $\xi \sim |t|^{-\nu}$ , em que  $t = (T - T_C) / T_C$ , dando origem à definição de novo expoente crítico,  $\nu = 1$ . No ponto crítico, as correlações do modelo de Ising decaem para grandes distâncias na forma de uma lei de potência,

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}}, \quad (123)$$

definido dessa maneira o expoente crítico  $\eta$ . Para o modelo de Ising na rede quadrada, o próprio Onsager mostrou que  $\nu = 1$  e  $\eta = 1/4$ . A teoria clássica (de Ornstein e Zernike) para os expoentes associados ao decaimento das correlações fornece  $\nu = 1/2$  e  $\eta = 0$ .

Foge ao espírito dessas notas a discussão da solução de Onsager (e de suas múltiplas variantes) para o modelo de Ising na rede quadrada. O leitor interessado, e com certa disponibilidade de tempo, aprenderia muito estudando o artigo de T. D. Schultz, D. C. Mattis e E. H. Lieb, em Rev. Mod. Phys. 36, 856 (1964), em que o cálculo dos autovalores da matriz de transferência se reduz ao problema da diagonalização do hamiltoniano de um sistema de férmions livres (a matriz de transferência é escrita em termos de operadores de Pauli, que se transformam em férmions através de uma aplicação da transformação de Jordan-Wigner). Vamos nos limitar ao registro de alguns resultados de Onsager para a rede quadrada. Em campo nulo, no limite termodinâmico, a energia livre pode ser escrita na forma de uma integral dupla,

$$-\beta g(T) = \ln 2 + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \ln [\cosh^2 2K - \sinh 2K (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)] d\theta_1 d\theta_2, \quad (124)$$

em que  $K = \beta J$ . Com um pouco de esforço é possível

perceber que essa expressão conduz a uma singularidade

quando  $\cosh^2 2K = 2 \sinh 2K$ , ou seja,

$$\sinh 2K = 1, \quad (125)$$

que define a temperatura crítica do modelo,

$$K_c^{-1} = \frac{k_B T_c}{J} = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} = 2,269\dots \quad (126)$$

Na vizinhanças da temperatura crítica, a energia interna é dada por

$$u \sim -\frac{J}{\tanh K_c} [1 + A(K - K_c) \ln |K - K_c|], \quad (127)$$

onde  $A$  é uma constante. Tomando a derivada em relação à temperatura, obtemos a fórmula famosa para a divergência logarítmica do calor específico a campo nulo,

$$c_{H=0} \sim B \ln |K - K_c|, \quad (128)$$

com  $K \rightarrow K_c$  e onde  $B$  é uma constante.

Às vezes surgem propostas de cálculos analíticos para o modelo de Ising em três dimensões. Recentemente, um extenso trabalho de Z. D. Zhang [Conjectures on exact solution of three-dimensional (3D) simple orthorhombic Ising lattices, *Phil. Mag.* 87, 5309 (2007)] causou muita polêmica (ver críticas, réplicas e tréplicas nos arxivs). Finalmente, os circunstantes parecem ter chegado à conclusão de que Zhang usou certas conjeturas que não podiam ser provadas. Em trabalho mais recente, um grupo de Saclay alega ter obtido certos resultados em três dimensões utilizando uma metodologia de teoria de campos [ver S. El-Showk e outros, *Solving the 3D Ising model with the conformal bootstrap*, *Phys. Rev. D* 86, 025022, 2012].

## X. LEIS DE ESCALA DO COMPORTAMENTO CRÍTICO

A expansão da energia livre em uma série de potências do parâmetro de ordem é uma hipótese demasiadamente forte na região crítica. A solução exata de Onsager na rede quadrada indicou que não seria possível escrever uma expansão da energia cujos coeficientes seriam funções analíticas da temperatura. Em meados do século passado foram então formuladas hipóteses de escala, de caráter fenomenológico, que se baseiam apenas em certas formas gerais para os potenciais termodinâmicos, sem a preocupação de obter valores específicos para os expoentes críticos. Embora não permitam uma abordagem microscópica dos fenômenos críticos, estas formulações apontam um caminho para ultrapassar as equações de van der Waals ou de Curie-Weiss. O embasamento microscópico das hipóteses de escala, bem como a possibilidade real de calcular os expoentes críticos, foram proporcionados pelas técnicas modernas de grupo de renormalização.

Vamos utilizar a linguagem mais simples do ferromagneto uniaxial. Nas vizinhanças do ponto crítico, vamos supor que a energia livre por spin  $g(T, H)$  seja dada pela soma de uma parte regular,  $g_o(T, H)$ , que é bem comportada e pouco interessante, e de uma parte singular,  $g_s(T, H)$ , que contém todas as anomalias do problema. É mais conveniente escrever a parte singular deste potencial termodinâmico em termos das variáveis  $t = (T - T_c)/T_c$  e  $H$ , que se anulam na criticalidade. Então temos

$$g(T, H) = g_o(T, H) + g_s(t, H). \quad (129)$$

A hipótese de escala ou de homogeneidade, como também é conhecida, consiste em supor que a parte singular  $g_s$  seja uma função homogênea generalizada das variáveis  $t$  e  $H$ , isto é, que

$$g_s(t, H) = \lambda g_s(\lambda^a t, \lambda^b H), \quad (130)$$

em que  $\lambda$  é um parâmetro arbitrário e  $a$  e  $b$  são dois expoentes bem definidos. A própria energia livre da teoria de Landau obedece uma forma homogênea generalizada desta natureza, mas com valores bem definidos de  $a$  e  $b$ , que resultam em expoentes críticos clássicos.

A arbitrariedade de  $\lambda$  nos permite em particular fazer a escolha  $\lambda^a t = 1$ , ou seja,  $\lambda = t^{-1/a}$ . Então podemos escrever

$$g_s(t, H) = t^{-1/a} g_s\left(1, \frac{H}{t^{b/a}}\right) = t^{-1/a} F\left(\frac{H}{t^{b/a}}\right). \quad (131)$$

Supondo agora que a função  $F(x)$  seja bem comportada, podemos utilizar as ferramentas usuais da termodinâmica para exprimir os expoentes críticos ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) em termos de  $a$  e  $b$ . Temos então a parte singular da entropia,

$$s = s(T, H) = -\left(\frac{\partial g_s}{\partial T}\right)_H =$$

$$= -\frac{1}{T_c} \left\{ -\frac{1}{a} t^{-1/a-1} F\left(\frac{H}{t^{b/a}}\right) - \frac{b}{a} t^{-1/a-b/a-1} H F'\left(\frac{H}{t^{b/a}}\right) \right\}, \quad (132)$$

e a magnetização,

$$m = m(T, H) = -\frac{\partial g_s}{\partial H} = -t^{-1/a-b/a} F'\left(\frac{H}{t^{b/a}}\right). \quad (133)$$

A campo nulo,  $H = 0$ , podemos escrever

$$s(T, H = 0) = \frac{1}{a T_c} t^{-1/a-1} F(0), \quad (134)$$

e

$$m(T, H = 0) = -t^{-1/a-b/a} F'(0). \quad (135)$$

Esta última equação já fornece o expoente

$$\beta = -\frac{1}{a} - \frac{b}{a}. \quad (136)$$

Para obter o expoente  $\alpha$ , vamos tomar a derivada em relação à temperatura da função  $s(T, H)$ . Temos então

$$c(T, H = 0) = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{H=0} \sim -\frac{1}{aT_c} \left( \frac{1}{a} + 1 \right) t^{-1/a-2} F(0). \quad (137)$$

Portanto,

$$\alpha = 2 + \frac{1}{a}. \quad (138)$$

Para obter  $\gamma$ , vamos escrever a susceptibilidade magnética,

$$\chi(T, H) = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = -t^{-1/a-2b/a} F'' \left( \frac{H}{t^{b/a}} \right). \quad (139)$$

A campo nulo temos

$$\chi_o(T) = \chi(T, H = 0) = -t^{-1/a-2b/a} F''(0), \quad (140)$$

fornecendo o expoente

$$\gamma = \frac{2b}{a} + \frac{1}{a}. \quad (141)$$

A partir das equações (138), (136) e (141), temos a relação famosa,

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \quad (142)$$

Essa é uma “relação de escala”, que já foi mencionada sem nenhuma justificativa nas partes anteriores desse texto, e que tem sido sistematicamente verificada através da análise de dados experimentais e de cálculos exatos ou numéricos. Os expoentes clássicos ( $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$ ) também obedecem esta relação, bem como os valores exatos para o modelo de Ising em duas dimensões. Na realidade, uma relação deste tipo já tinha sido antecipada por Rushbrooke, na forma de uma desigualdade,  $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$ , que pode ser provada através de argumentos puramente termodinâmicos (e da definição dos expoentes críticos). Há diversos exemplos de desigualdades entre os expoentes críticos que acabam sendo satisfeitas pelas teoria de escala (e pelos dados experimentais) como simples igualdades.

No contexto dessa teoria fenomenológica de escala, apenas dois expoentes,  $a$  e  $b$ , determinam todos os demais expoentes críticos termodinâmicos. A magnetização, por exemplo, pode ser escrita na forma

$$m(t, H) = t^\beta Y \left( \frac{H}{t^\Delta} \right), \quad (143)$$

onde  $Y(x)$  deve ser uma função bem comportada e  $\Delta = b/a = 2 - \alpha - \beta = \beta + \gamma$ . Temos então

$$\frac{m}{t^\beta} = Y \left( \frac{H}{t^\Delta} \right). \quad (144)$$

O gráfico dos dados experimentais de  $m/t^\beta$ , isto é, da magnetização numa escala definida por  $t^\beta$ , contra  $H/t^\Delta$ ,

em que  $t^\Delta$  é a escala associada ao campo externo  $H$ , deve corresponder à função universal  $Y(x)$ . Com o objetivo de mostrar a incompatibilidade entre os valores clássicos dos expoentes críticos e os dados experimentais, J. S. Kouvel e M. E. Fisher [Phys. Rev. **136**, A1626 (1964)] realizaram uma análise detalhada de dados antigos de P. Weiss e R. Forrer [Ann. Phys. (Paris) **5**, 133 (1926)] para a equação de estado do níquel. Na tabela abaixo, nós reproduzimos um conjunto desses dados para a magnetização  $m$  (em unidades apropriadas) em termos da temperatura (em graus Kelvin) e do campo magnético (em Gauss). Notem que os valores do campo magnético têm que ser corrigidos devido a efeitos de desmagnetização (para cada valor da magnetização  $m$ , Weiss e Forrer obtêm o campo aplicado subtraindo  $39.3m$  do valor do campo na primeira coluna da tabela).

	348.78 °C	350.66 °C	352.53 °C	358.18 °C
430 G	11.361	10.452	8.114	—
890 G	13.787	—	—	—
1355 G	14.307	12.646	10.626	4.235
3230 G	15.651	14.322	12.752	7.567
6015 G	16.938	15.780	14.519	10.312
10070 G	18.209	17.271	16.198	12.775
14210 G	19.212	18.348	17.395	14.385
17775 G	19.976	19.141	18.293	15.504

De acordo com uma análise de J. S. Kouvel e J. B. Comley [Phys. Rev. Lett. **20**, 1237 (1968)], os parâmetros críticos do níquel que otimizam o ajuste dos dados experimentais a determinada forma (ótima) de são  $T_c = 627.4$  K,  $\gamma = 1.34$  (1),  $\beta = 0.378$  (4) e  $\delta = 4.58$  (5), com as incertezas indicadas entre parênteses. Notem que esses valores são compatíveis com a relação de escala  $\gamma = \beta(\delta - 1)$ . Os leitores estão agora convidados a utilizar os dados experimentais da Tabela para fazer uma verificação independente desses resultados, mostrando que a magnetização obedece a forma de escala dada pela equação (144), mas com duas funções de escala distintas,  $Y_\pm \left( H/|t|^\Delta \right)$ , acima e abaixo da temperatura crítica. Sugerimos também um trabalho mais completo, analisando o comportamento de escala com os dados publicados no trabalho original de Weiss e Forrer, em 1926, que pode ser obtido na rede.

## XI. GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO

Como justificar a hipótese da homogeneidade e as leis de escala? Como calcular os expoentes  $a$  e  $b$ ? Respostas para estas questões começaram a ser obtidas na segunda metade do século passado, com o surgimento das idéias do grupo de renormalização.

Temos pouco espaço para discorrer sobre a metodologia do grupo de renormalização. A ideia consiste em tirar partido da situação física, do enorme comprimento de correlação nas vizinhanças da criticalidade, eliminando graus de liberdade de curto alcance, que não devem ter

relevância na região crítica. Obtém-se então um hamiltoniano transformado, mais simples, que retém apenas os “operadores relevantes” do problema. Há técnicas diferentes para fazer essa transformação de escala, através de aproximações sutis, fiéis à física do problema, que não se resumem a simples truncamentos do hamiltoniano, e que mantêm o curto alcance das interações.

As ideias sobre a transformação de escala, que nós vamos explicar logo abaixo, foram muito difundidas por Kadanoff. Essas ideias constituíam um argumento para justificar as leis fenomenológicas de escala, mas não iam muito além disso. O trabalho que representou um avanço real nesses cálculos foi publicado por Kenneth Wilson em 1971 (resultando no prêmio Nobel de 1982). Logo em seguida, Wilson e Fisher propuseram uma técnica de cálculo no espaço de Fourier, envolvendo um parâmetro pequeno de expansão,  $\epsilon = 4 - d$ , em torno dos resulta-

dos (clássicos) em  $d = 4$  dimensões. Essa expansão de Wilson-Fisher, que se mostrou de muita utilidade, mas que está além dos objetivos dessas notas, possibilitou os primeiros cálculos dos expoentes críticos de uma grande variedade de sistemas de interesse físico [ver a revisão de M. E. Fisher, *The renormalization group in the theory of critical behavior*. *Rev. Mod. Phys.* 46, 597, 1975].

No esquema de Wilson-Fisher, é interessante usar a energia livre de Landau, que se torna então um “hamiltoniano” de partida. Vamos considerar de novo a expansão de Landau da energia livre associada ao ferromagneto uniaxial simpls. Vamos também supor que a magnetização  $m$  seja dependente da posição,  $m = m(r)$ , vamos adicionar um termo de gradiente, e levar em conta que o termo quártico é essencial para descrever o comportamento crítico de um ferromagneto simples. Escrevemos então a energia de Landau-Ginzburg,

$$F = \int d^3r f[m(r)] = \int d^3r \left\{ a [m(r)]^2 + b [\nabla m(r)]^2 + c [m(r)]^4 \right\}, \quad (145)$$

em que  $a = a_0(T - T_C)$ , e as constantes  $a_0$ ,  $b$  e  $c$  são positivas. Essa energia livre de Landau pode ser vista como um “hamiltoniano de grão grosso” do sistema, quando já foram eliminados graus de liberdade atuando a curtíssimas distâncias. Levando em conta a universalidade do comportamento crítico, esse hamiltoniano de Ginzburg-Landau-Wilson deve ter o mesmo comportamento crítico do modelo de Ising. Esse é o melhor ponto de partida dos cálculos modernos de grupo de renormalização, mas os detalhes técnicos estariam muito além dos objetivos dessas notas.

Por enquanto, vamos rever as idéias de Kadanoff, e fazer cálculos simples para dois exemplos rudimentares de renormalização.

Mais uma vez é interessante utilizar o modelo de Ising numa rede  $d$ -dimensional, definido pelo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H}_I = -J \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (146)$$

em que a primeira soma é sobre vizinhos mais próximos e  $\sigma_i = \pm 1$ . Já mencionamos que, nas vizinhanças da temperatura crítica, o comprimento de correlação  $\xi$  se torna muito grande (em comparação com os espaçamentos da rede cristalina). Portanto, nas vizinhanças da criticalidade, grandes grupos de spins ficam muito correlacionados (ver a rede quadrada da figura 14). Como indicado nessa figura, perto da temperatura crítica vamos considerar células de dimensão  $b$  (com  $b \ll \xi$ ) contendo  $b^d$  spins altamente correlacionados. Podemos então associar a cada célula uma nova variável de spin,  $\theta_\alpha$ , com  $\alpha = 1, 2, \dots, N/b^d$ , tal que  $\theta_\alpha = \pm 1$  para qualquer  $\alpha$ . Vamos ainda supor que o hamiltoniano transformado possa ser

expresso por uma fórmula “semelhante” à sua forma anterior,

$$\mathcal{H}' = -J' \sum_{(\alpha\beta)} \theta_\alpha \theta_\beta - H' \sum_{\alpha} \theta_\alpha, \quad (147)$$

mas com novos parâmetros,  $J'$  e  $H'$ . Como  $J$  define a temperatura crítica, a mudança de  $J$  para  $J'$  equivale a uma mudança de  $t = (T - T_c)/T_c$  para  $t' = (T - T'_c)/T'_c$ .

Qual a relação entre  $(t', H')$  e  $(t, H)$ ? Como os hamiltonianos têm a mesma forma funcional, podemos escrever a relação

$$g(t', H') = b^d g(t, H), \quad (148)$$

onde  $g$  é a energia livre por spin. A “hipótese da similaridade” utilizada por Kadanoff consiste em supor a invariância da forma hamiltoniano, produzindo a relação (148) entre as energia livres por grau de liberdade, e as relações

$$t' = b^{\lambda_1} t \quad \text{e} \quad H' = b^{\lambda_2} H, \quad (149)$$

em que  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são dois expoentes críticos. Esta hipótese preserva os aspectos físicos do problema e fornece imediatamente uma justificativa para a forma de escala, pois

$$g(b^{\lambda_1} t, b^{\lambda_2} H) = b^d g(t, H). \quad (150)$$

Cabe agora examinar as possibilidades de implementação dessas idéias em casos específicos, calculando explicitamente os expoentes de escala. Essas notas não comportam uma discussão dos notáveis desenvolvimentos nessa área, que acabaram conduzindo à compreensão

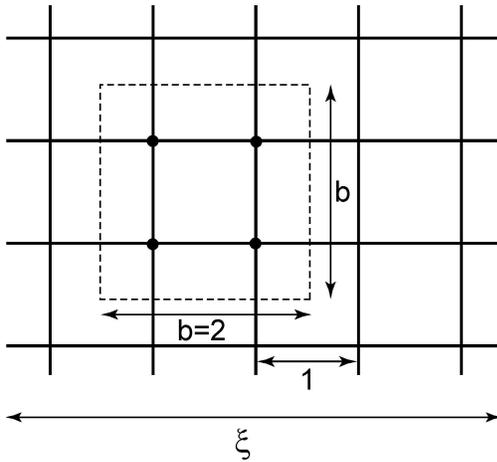


Figura 14: Blocos de quatro spins (altamente correlacionados) numa rede quadrada de parâmetro de rede unitário. O fator de escala  $b > 1$  ainda produz blocos de spins de dimensões muito menores do que o comprimento característico de correlação  $\xi$  nas vizinhanças do ponto crítico.

moderna dos fenômenos críticos. Vamos nos limitar a discutir dois exemplos relacionados ao modelo de Ising no espaço real (embora as aplicações de fôlego tenham sido feitas no espaço de Fourier).

### A. Renormalização para o modelo de Ising unidimensional

Em uma dimensão o hamiltoniano de Ising é dado pela equação (115). Temos então a função canônica de partição,

$$Z = Tr \exp \left[ K \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + L \sum_{i=1}^N \sigma_i \right], \quad (151)$$

em que  $K = \beta J$ ,  $L = \beta H$ , e o traço significa uma soma sobre todas as configurações das variáveis de spin.

Considerando uma célula de comprimento  $b = 2$ , podemos eliminar metade dos graus de liberdade somando, por exemplo, sobre todos os spins em sítios pares (de acordo com um processo que é conhecido como dizimação). Esse processo envolve somas do tipo

$$\sum_{\sigma_4} \exp [K \sigma_3 \sigma_4 + K \sigma_4 \sigma_5 + L \sigma_4] = 2 \cosh (K \sigma_3 + K \sigma_5 + L) = A \exp [B \sigma_3 \sigma_5 + C (\sigma_3 + \sigma_5)], \quad (152)$$

em que

$$B = \frac{1}{4} \ln [\cosh (2K + L) \cosh (2K - L)] - \frac{1}{2} \ln \cosh L, \quad (153)$$

e

$$C = \frac{1}{4} \ln \frac{\cosh (2K + L)}{\cosh (2K - L)}. \quad (154)$$

Fazendo essas somas parciais, a função de partição pode então ser escrita na forma

$$Z = A^{N/2} \sum_{\{\theta_i\}} \exp \left[ K' \sum_i \theta_i \theta_{i+1} + L' \sum_i \theta_i \right], \quad (155)$$

em que  $\theta_i$  é identificado com  $\sigma_i$  nos sítios ímpares, temos apenas a metade dos graus de liberdade, e os novos parâmetros  $K'$  e  $L'$  são dados por

$$K' = \frac{1}{4} \ln [\cosh (2K + L) \cosh (2K - L)] - \frac{1}{2} \ln \cosh L \quad (156)$$

e

$$L' = L + \frac{1}{2} \ln \frac{\cosh (2K + L)}{\cosh (2K - L)}, \quad (157)$$

definindo as relações de recorrência (não lineares) no espaço de parâmetros do sistema. Essas relações têm que ser aplicadas muitas e muitas vezes, gerando fluxos e eventuais pontos fixos num diagrama dos parâmetros  $K$  e  $L$ . Esse é um ponto fundamental da ideia do grupo de renormalização, tirando proveito dos enormes comprimentos de correlação nas vizinhanças dos pontos críticos.

Tomando  $H = 0$  de saída, a transformação é dada por uma única relação de recorrência,

$$K' = \frac{1}{2} \ln [\cosh (2K)]. \quad (158)$$

Os pontos fixos ( $K' = K = K^*$ ) dessa relação de recorrência são  $K^* = 0$  (correspondente a temperatura infinita) e  $K^* = \infty$  (correspondente a temperatura nula). Não é difícil verificar que, para qualquer condição inicial  $K > 0$ , a aplicação sucessiva desta relação de recorrência produz um fluxo em direção ao ponto fixo trivial,  $K^* = 0$ . O ponto fixo físico (isto é, associado à transição em  $T = 0$ ) é totalmente instável (somente pode ser atingido quando, de saída, já estamos nele)

Como a transição no modelo unidimensional ocorre apenas para temperatura nula, é interessante introduzir novas variáveis,

$$x = \exp (-4K) \text{ e } y = \exp (-2L), \quad (159)$$

em termos das quais as relações de recorrência (156) e (157) podem ser escritas na forma

$$x' = \frac{x(1+y)^2}{x(1+y^2) + y(1+x^2)} \quad (160)$$

e

$$y' = y \left( \frac{x+y}{1+xy} \right). \quad (161)$$

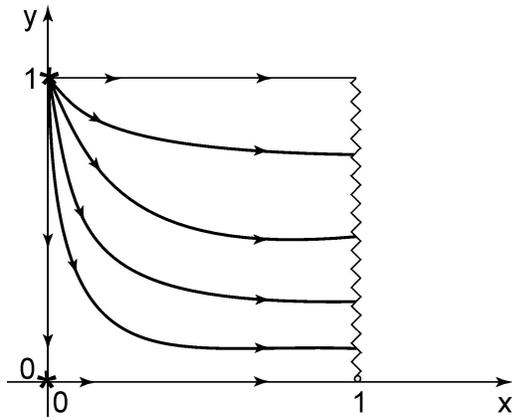


Figura 15: Fluxos das relações de recorrência para o modelo de Ising unidimensional.

Para campo nulo ( $H = 0$ ), temos  $y = 1$  e

$$x' = \frac{4x}{(1+x)^2}, \tag{162}$$

cujos pontos fixos são  $x^* = 0$  (temperatura nula) e  $x^* = 1$  (temperatura infinita). Linearizando esta relação nas vizinhanças do ponto fixo instável, de interesse físico,  $x^* = 0$ , obtemos

$$x' \approx 4x = 2^2 x. \tag{163}$$

Portanto, já temos um expoente crítico,  $\lambda_t = 2$ , conhecido como expoente térmico. Para qualquer valor positivo de  $\lambda_t$ , o ponto fixo  $x^* = 0$  é instável na direção  $x$ .

Vamos agora considerar esse sistema de relações de recorrência com  $H \neq 0$  (ver a figura 15). Não é difícil verificar que há dois pontos fixos isolados, ao longo do eixo  $x = 0$ , e uma linha de pontos fixos para  $x = 1$ . Linearizando as relações de recorrência nas vizinhanças do ponto fixo físico ( $x^* = 0; y^* = 1$ ), temos

$$x' \approx 2^2 x \quad \text{e} \quad \Delta y' \approx 2\Delta y, \tag{164}$$

com  $\Delta y = y - 1$ . Portanto, obtemos os expoentes críticos  $\lambda_t = 2 > 0$  e  $\lambda_H = 1 > 0$ , indicando a instabilidade deste ponto fixo. Infelizmente a transição na cadeia de Ising é muito artificial, pois ocorre apenas para temperatura nula, dificultando uma descrição precisa do comportamento assintótico das grandezas termodinâmicas em termos de expoentes críticos. Vamos então considerar outro exemplo, ainda artificial, mas com um ponto fixo associado a um valor finito da temperatura.

### B. Renormalização do ferromagneto de Ising na rede quadrada

Uma rede quadrada simples pode ser dividida em duas subredes distintas, como indicado na figura 16. No

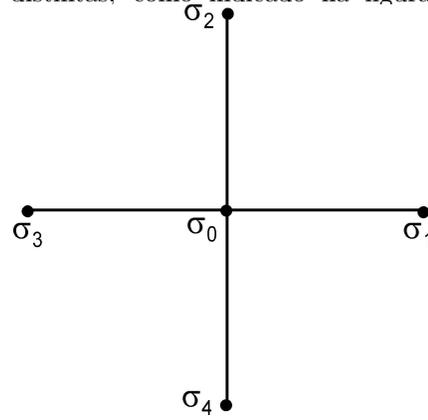


Figura 16: Esquema de decimação na rede quadrada.

Vamos somar sobre a variável de spin  $\sigma_0$  do sítio central, que interage com os quatro vizinhos indicados.

mesmo espírito do processo de dizimação utilizado para a cadeia de Ising, vamos fixar os spins de uma das subredes e somar sobre as variáveis de spin dos vizinhos mais próximos da outra subrede.

Considerando a figura 16, temos

$$\sum_{\sigma_0} \exp [K\sigma_0 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)] = 2 \cosh [K (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)] = A \exp [B (\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4 + \sigma_1\sigma_4) + C (\sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_4) + D\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4], \tag{165}$$

em que

$$A = 2 (\cosh 2K)^{1/2} (\cosh 4K)^{1/8}, \tag{166}$$

$$B = C = \frac{1}{8} \ln \cosh 4K, \tag{167}$$

$$D = \frac{1}{8} \ln \cosh 4K - \frac{1}{2} \ln \cosh 2K. \tag{168}$$

Portanto, eliminando todos os spins de uma das subredes em que pode ser dividida a rede quadrada, obtemos um novo modelo de Ising definido pelos spins da subrede preservada, mas envolvendo interações de primeiros vizinhos, de segundos vizinhos e até mesmo de quatro spins!

Numa segunda etapa da transformação (para seguir os fluxos no espaço de parâmetros), o problema vai envolver termos ainda mais complicados. Neste caso é impossível manter a mesma forma do hamiltoniano em cada etapa da aplicação das relações de recorrência. Poderíamos, no entanto, considerar desde o início um hamiltoniano que contemplasse a possibilidade de muitas interações, entre vizinhos mais distantes e com múltiplos spins [como realmente foi tentado por Kenneth Wilson, em trabalho publicado em *Rev. Mod. Phys.* 47, 773 (1975), retendo cerca de 200 termos]. Este caminho, entretanto, nunca se mostrou promissor!

Os cálculos do parágrafo anterior podem servir para escrever relações de recorrência aproximadas, como se o problema pudesse ficar limitado a um espaço com apenas três parâmetros. Teríamos então

$$K'_1 = 2B = \frac{1}{4} \ln \cosh 4K_1, \quad (169)$$

para os primeiros vizinhos (onde  $K_1 \equiv K \equiv \beta J$  representa as interações entre primeiros vizinhos, presentes na etapa inicial do processo iterativo),

$$K'_2 = B = \frac{1}{8} \ln \cosh 4K_1, \quad (170)$$

para os segundos vizinhos, e

$$U' = D = \frac{1}{8} \ln \cosh 4K_1 - \frac{1}{2} \ln \cosh 2K_1, \quad (171)$$

para o termo de quatro spins. Simplificando drasticamente o problema, vamos levar em conta apenas o termo dominante destas relações de recorrência no regime de altas temperaturas (isto é, para  $K = \beta J$  muito pequeno). Assim temos

$$K'_1 \approx 2K_1^2, \quad (172)$$

$$K'_2 \approx K_1^2, \quad (173)$$

e

$$U' \approx O(K_1^4). \quad (174)$$

Nesta aproximação vamos abandonar o termo de quatro spins, de ordem  $(\beta J)^4$ , retendo apenas os termos de interação de primeiros e de segundos vizinhos. No entanto, seria importante introduzir desde o início dos cálculos um termo de segundos vizinhos. Nas condições desta aproximação de altas temperaturas, não é difícil fazer algumas manipulações algébricas para verificar que em ordem dominante bastaria adicionar o termo  $K_2$  na equação (172). No regime das altas temperaturas, teríamos então as relações de recorrência

$$K'_1 = 2K_1^2 + K_2 \quad (175)$$

e

$$K'_2 = K_1^2. \quad (176)$$

A despeito de toda a artificialidade dessas aproximações, que não estão submetidas a nenhum controle, vamos fazer um exercício para encontrar os pontos fixos e os fluxos correspondentes às relações de recorrência (175) e (176). Os nossos resultados quantitativos (para o modelo de Ising na rede quadrada) vão ser apenas sofríveis. No entanto, estas equações constituem uma espécie de modelo de brinquedo, que ainda lembra o modelo de Ising, produzindo resultados qualitativos com valor didático. Vamos aprender o mecanismo do grupo de renormalização através desse modelo de brinquedo.

Os pontos fixos das relações de recorrência (175) e (176) são dados por  $O \equiv (K_1^* = 0; K_2^* = 0)$  e  $P \equiv (K_1^* = 1/3; K_2^* = 1/9)$ . Linearizando essas relações de recorrência nas vizinhanças do ponto fixo não trivial  $P$ , temos

$$\begin{pmatrix} \Delta K'_1 \\ \Delta K'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4/3 & 1 \\ 2/3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta K_1 \\ \Delta K_2 \end{pmatrix}, \quad (177)$$

em que  $\Delta K_1 = K_1 - K_1^*$  e  $\Delta K_2 = K_2 - K_2^*$ . Os autovalores dessa matriz de transformação são dados por

$$\Lambda_1 = \frac{2 + \sqrt{10}}{3} = 1,7207... > 1, \quad (178)$$

e

$$|\Lambda_2| = \left| \frac{2 - \sqrt{10}}{3} \right| = 0,3874... < 1. \quad (179)$$

Portanto, no espaço  $K_1 - K_2$ , este ponto fixo deve ser instável numa direção (associada ao autovalor  $\Lambda_1$ ) e linearmente estável em outra direção (associada a  $\Lambda_2$ ). A figura 17, onde estão identificados os fluxos característicos, deve ser conferida numericamente. Partindo da condição inicial,  $K_1 = K_c = \beta_c J$ ,  $K_2 = 0$ , conseguimos atingir o ponto fixo não trivial  $P$ . Portanto, o valor  $K_c = 0,3921...$ , obtido numericamente, deve corresponder à temperatura crítica do modelo de Ising bidimensional com interações restritas aos primeiros vizinhos (a solução de Onsager fornece  $K_c = 0,4407...$ ). Embora esse resultado numérico seja distante do valor exato, é interessante notar que essa formulação indica o caráter universal do comportamento crítico. Mesmo que haja interações entre segundos vizinhos, partindo de uma situação inicial sobre a separatriz da figura 17 sempre acabamos fluindo para o ponto fixo não trivial (que é caracterizado por expoentes bem definidos).

Levando em conta que o comprimento da rede original fica reduzido por um fator  $b = \sqrt{2}$  em cada aplicação das relações de recorrência, temos

$$\Lambda_1 = (\sqrt{2})^{\lambda_1} \text{ e } |\Lambda_2| = (\sqrt{2})^{\lambda_2}. \quad (180)$$

Portanto,

$$\lambda_1 = \frac{2 \ln \Lambda_1}{\ln 2} = 1,56609... \quad (181)$$

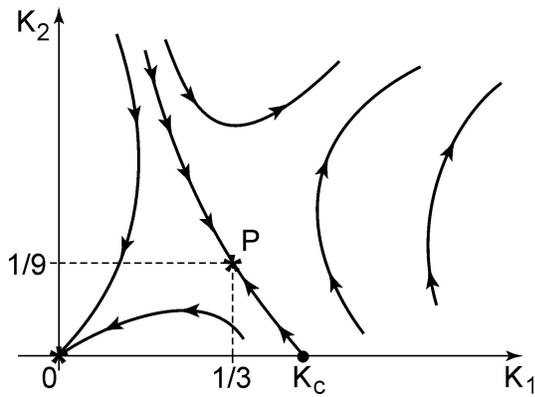


Figura 17: Fluxos e ponto fixos das relações de recorrência no espaço de parâmetros  $K_1 - K_2$ . O ponto fixo de interesse físico pode ser atingido por um percurso que determina a temperatura crítica do modelo.

e

$$\lambda_2 = \frac{2 \ln |\Lambda_2|}{\ln 2} = -2,7360\dots \quad (182)$$

Para aplicar a teoria de escala (a campo nulo), basta fazer as identificações mais óbvias:  $h_1 = t = (\Delta K_1)_{tr}$ ,  $h_2 = H = 0$  (campo nulo) e  $h_3 = (\Delta K_2)_{tr}$ , em que os novos parâmetros  $(\Delta K_1)_{tr}$  e  $(\Delta K_2)_{tr}$  correspondem a combinações lineares de  $\Delta K_1$  e  $\Delta K_2$  produzidas pela rotação que diagonaliza a matriz da transformação da equação (177). Como  $\lambda_2 < 0$ , a contribuição dos segundos vizinhos é irrelevante, desaparece depois de muitas iterações das relações de recorrência. Como  $\lambda_1 > 0$ , o operador energia associado é relevante, e resulta no expoente crítico

$$\alpha = 2 - \frac{d}{\lambda_1} = 2 - \frac{2}{1,566\dots} = 0,722\dots, \quad (183)$$

que está certamente distante das expectativas para o modelo de Ising bidimensional, mas que também é diferente dos resultados das fenomenologias clássicas.

### Referências

- Essas notas são em grande parte baseados no meu texto, Introdução à Física Estatística, publicado

pela Editora da Universidade de São Paulo em 1977.

- Referências mais específicas foram dadas de forma explícita ao longo do próprio texto dessas notas.
- As manobras termodinâmicas foram baseados no texto clássico de H. B. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley, 1960 (com segunda edição revista, incluindo uma introdução à física estatística, publicada em 1985).
- O gás de rede é bastante discutido na literatura da área de química e adjacências. Nesse sentido, recomendo o texto de K. A. Dill e S. Bromberg, *Molecular Driving Forces - Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*, Garland Science, 2003.
- Há ótimos artigos de revisão e livros sobre o grupo de renormalização. Recomendo, por exemplo o texto de D. Amit e V. M. Mayor, *Field theory, the renormalization group, and critical phenomena*, publicado em 1984 pela World Scientific.
- Há algumas edições de *Reviews of Modern Physics* com bons artigos de revisão para comemorar os cem anos da American Physical Society. Recomendo os seguintes artigos: (i) M. E. Fisher, *Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics*, *Rev. Mod. Phys.* 70, 653, 1998; (ii) H. E. Stanley, *Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena*, *Rev. Mod. Phys.* 71, S358, 1999; (iii) J. L. Lebowitz, *Statistical mechanics: A selective review of two central issues*, *Rev. Mod. Phys.* 71, S346, 1999.
- Nos últimos anos L. P. Kadanoff inseriu nos arxivs ([www.arxiv.org](http://www.arxiv.org)) alguns artigos sobre aspectos conceituais e históricos da formulação da física estatística e das técnicas de renormalização. Recomendo os seguintes artigos: (i) *Innovations in Statistical Physics*, 1403.6464; (ii) Kenneth Geddes Wilson, 1936-2013, *An Appreciation*, 1307.0152; (iii) *Real Space Renormalization in Statistical Mechanics*, 1301.6323; (iv) *Relating Theories via Renormalization*, 1102.3705; (v) *Theories of Matter: Infinities and Renormalization*, 1002.2985; (v) *More is the Same; Phase Transitions and Mean Field Theories*, 0906.0653.