

# F048 - Física Estatística II

Prof. José Antônio Brum

7 de agosto de 2012

# 1 Introdução

Tradicionalmente, o curso de Física Estatística na graduação aborda a descrição dos sistemas físicos, suas leis físicas que determinam as propriedades e dinâmica desses sistemas a partir do comportamento das partículas que compõe esses sistemas, estabelecendo uma relação entre o comportamento microscópico e as propriedades macroscópicas dos sistemas físicos. Esse estudo baseia-se nos trabalhos iniciados por Maxwell, com a teoria cinética dos gases, em 1859 e que vai inspirar o desenvolvimento da física estatística por Boltzmann, Clausius, Gibbs e outros ao longo da segunda metade do século XIX. A ideia básica está em abdicar de uma descrição determinística (no caso da física clássica) pela impossibilidade de lidar matematicamente com um número extraordinário de partículas interagindo e buscar uma descrição média do comportamento dessas partículas, baseado em conceitos probabilísticos. O sucesso desse “programa” verifica-se primeiramente no desenvolvimento de uma teoria microscópica que estabelece bases sólidas para a Termodinâmica.

A física estatística, no entanto, nos permite avançar no conhecimento dos sistemas físicos e não é “apenas” uma teoria microscópica para a termodinâmica. Em um curso de um semestre de graduação, em geral, nos limitamos a estudarmos sistemas em equilíbrio e não-interagentes. Alguns poucos exemplos, de solução acessível, que consideram a interação das partículas, são abordados. Nosso interesse nesse curso eletivo de Física Estatística II é olharmos com mais atenção como podemos utilizar os princípios da física estatística nessa situação mais complexa, quando consideramos também a interação entre as partículas. Essas interações estabelecem correlações entre as partículas e vão gerar uma grande riqueza de fenômenos físicos. A manifestação mais importante das interações nos sistemas físicos está na eventual alteração do comportamento do sistema, caracterizando diferentes *fases* do sistema físico, ou seja, as interações entre as partículas nos levam as *transições de fase* do sistema físico.

As diferentes fases dos sistemas físicos caracterizam os estados da matéria. Tradicionalmente, ou melhor, classicamente, considerávamos os estados da matéria como sendo três: sólido, líquido e gás. Um quarto estado, o plasma (átomos ionizados e seu respectivo gás de

elétrons) é acrescentado. Na verdade, hoje, conhecemos um grande número de estados da matéria. Os ferromagnetos, supercondutores, superfluidos, certamente merecem ser classificados como diferentes estados da matéria. Metais e isolantes também podem ser claramente distinguidos. Podemos citar muitos outros estados, como cristais líquidos, quase-cristais, estados desordenados como os vidros de spin, e até mesmo estados altamente correlacionados (fortemente interagentes) como os estados de quase partículas que dão origem ao efeito Hall quântico fracionário, onde as quase-partículas carregam uma carga igual a  $1/3$  da carga elementar. Esses estados caracterizam-se por algum tipo de quebra de simetria, estabelecendo uma ordem no sistema. Podemos, portanto, sintetizar o objetivo do curso como sendo o estudo dos estados físicos, sua caracterização e determinação, inclusive da transição entre os diferentes estados possíveis para um mesmo sistema físico.

O curso começará por um estudo de sistemas interagentes. Vamos examinar como podemos calcular a estatística de um sistema quando as interações são levadas em conta. O modelo para isso será o *modelo de Ising*. Uma vez compreendido como podemos tratar, pelo menos em algum nível de modelo ou aproximação, as interações, vamos estudar como os sistemas podem ser identificados por seus parâmetros de ordem e as quebras de simetria associadas. Essencialmente, as fases ou estados da matéria resultam da quebra de alguma simetria do sistema físico a qual determina um ordenamento do sistema físico que pode ser identificado por um parâmetro de ordem. Como consequência, podemos então identificar as excitações elementares do estado e também seus defeitos topológicos. Partindo das correlações entre as partículas, consequência das interações existentes, vamos estudar como o sistema responde as perturbações realizadas sobre ele e como podemos associar essa resposta as propriedades estatísticas do sistema físico. Finalmente chegamos a caracterização das transições de fase, considerando as transições de primeira ordem, ou abruptas, e as de segunda ordem, ou contínuas. Vamos analisar nessa oportunidade as soluções analíticas para o problema das interações, ou seja, a renormalização, teoria de campo médio, universalidade. Por último, vamos olhar para o problema da física estatística fora de equilíbrio. Embora essa seja uma

área em desenvolvimento, é interessante examinar como podemos tratar uma situação que, em um primeiro momento, aparenta ser de solução praticamente impossível.

---

Os temas envolvidos no curso são bastante sofisticados e requerem uma dedicação para a compreensão dos conceitos e sua aplicação. Para isso vamos organizar o curso de forma participativa, com trabalhos desenvolvidos coletivamente em sala de aula, quando procuraremos desenvolver os conceitos partindo de exemplos físicos. O curso terá notas de aula que serão disponibilizadas pela internet mas elas estarão baseadas no livro do Sethna (1). Outras referências que serão utilizadas como textos de base são o livro do Chandler (2), Salinas (3). Em particular, e na medida que houver convergência nos temas, utilizaremos o texto e as simulações do Gould e Tobocnik (4). Um texto mais avançado é o do Brézin (5) mas que pode ser útil em algumas discussões. Outras referências serão utilizadas ao longo do curso.

---

Como podemos olhar para a mudança de fase de um sistema físico? Vamos iniciar nossa discussão retomando um problema típico do curso de física estatística:

1. Considere uma superfície com  $N_0$  centros de adsorção. Cada centro de adsorção pode absorver apenas um átomo. A energia de adsorção é  $-\epsilon_0$ , onde  $\epsilon_0$  é positivo. A superfície está em contato com um gás ideal que tem  $N$  átomos, com massa  $m$ , em um volume  $V$ . Considere  $N_A$  o número de átomos adsorvidos a uma temperatura  $T$ . A interface e seus átomos adsorvidos estão em equilíbrio com o gás ideal. Considere o sistema clássico.
  - (a) Calcule o potencial químico,  $\mu$ , do gás ideal.
  - (b) Calcule o potencial químico,  $\mu_A$ , do gás adsorvido.
  - (c) Mostre que a razão de ocupação ( $N_A/N_0$ ) do sistema em função da densidade do gás ideal,  $n = N/V$ , e da temperatura  $T$  pode ser escrita na forma

$$\frac{N_A}{N} = \frac{1}{1 + a(T)e^{-\beta\epsilon_A}}$$

Qual o valor de  $a(T)$ ?

Esse problema, *a priori*, não aparenta ter alguma relação com a nossa discussão anterior. No entanto, podemos imaginar que os estados na interface representem alguma forma de “novo estado” do gás. Não é isso que queremos considerar, uma vez que esse problema tem os defeitos de interface atuando como força atrativa, ou seja, uma força externa, enquanto que o problema que queremos considerar é a mudança de estado devido às interações entre as partículas, portanto, forças externas. No entanto, a solução do problema nos sugere uma forma simples de abordar o problema das transições de fase. Consideremos o caso da solidificação de um gás sob pressão. Podemos construir a teoria da fase gasosa com os métodos da física estatística que conhecemos, partindo do gás ideal com algumas correções da expansão do virial. Para a fase sólida, podemos escrever a energia do sistema a partir da energia de extração dos átomos e a energia de vibração em torno das posições de equilíbrio. A partir dessas descrições, podemos escrever os potenciais termodinâmicos para cada fase. Com isso, podemos estabelecer uma linha de coexistência entre as duas fases em um gráfico de pressão-temperatura, fazendo

$$\mu_I(T, p) = \mu_{II}(T, p) \tag{1}$$

Esse método nos permite encontrar o diagrama de fase e tem sua utilidade. A figura 1 mostra um diagrama de fase de um fluido simples. A linha cheia representam justamente a coexistência entre duas fases. Se seguirmos a linha cheia da coexistência entre a fase gasosa e a fase líquida, essa linha termina em um ponto crítico, caracterizando a temperatura crítica,  $T_C$ . Na figura 2 representamos a transição de fase em um diagrama  $p \times v$  para três temperaturas:  $T > T_C$ ,  $T = T_C$  e  $T < T_C$ . Enquanto que para  $T > T_C$  temos uma curva suave, para  $T < T_C$  observamos a formação de um patamar com  $p$  constante, ou

seja, temos dois volumes diferentes em equilíbrio, um representando a fase líquida e a outra gasosa. A equação 1, embora útil, não permite compreender o que se passa entre uma fase e outra. Em particular, se considerarmos as interações entre as moléculas, elas tem origem em uma das forças da natureza, podendo-se resolver a evolução temporal do sistema por meio da mecânica clássica ou da mecânica quântica, dependendo do que for necessário para as condições do problema. Mas essas interações não dependem da pressão ou da temperatura, ou seja, elas não são de natureza estatística. É compreensível, portanto, que se questionasse a possibilidade de, uma vez em equilíbrio, as mesmas interações possam formar um sólido, um fluido, um supercondutor, um ferromagneto, etc. Essa dúvida persiste até os trabalhos de Peierls em 1936 e Onsager em 1944 quando ficou demonstrado que os princípios da mecânica estatística permitem descrever as transições de fase inclusive nos seus pontos críticos.

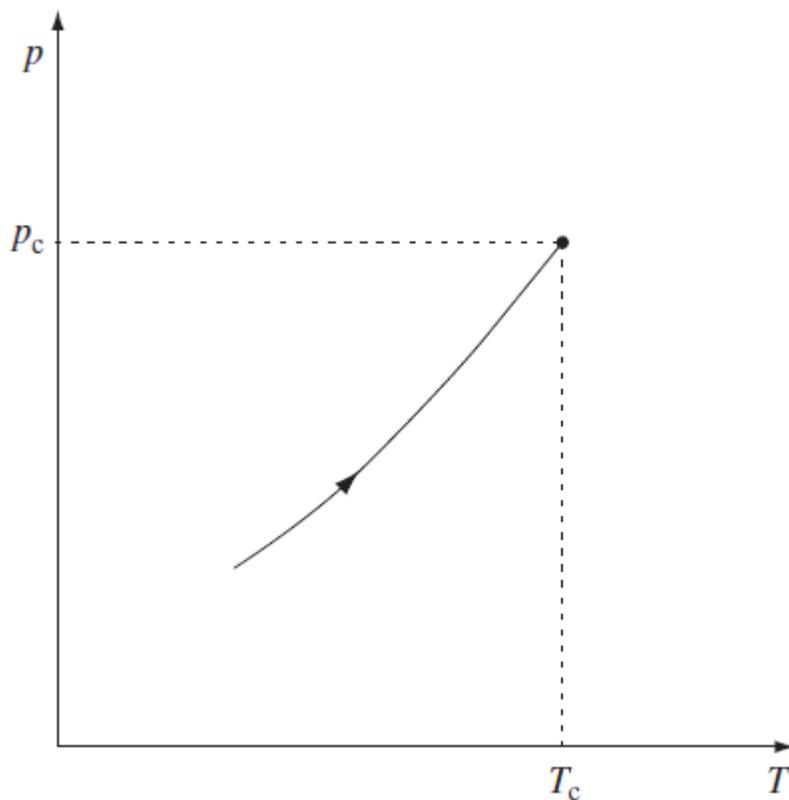


Figura 1: Diagrama de fase  $p \times T$  para um fluido. Extraído da ref. 5.

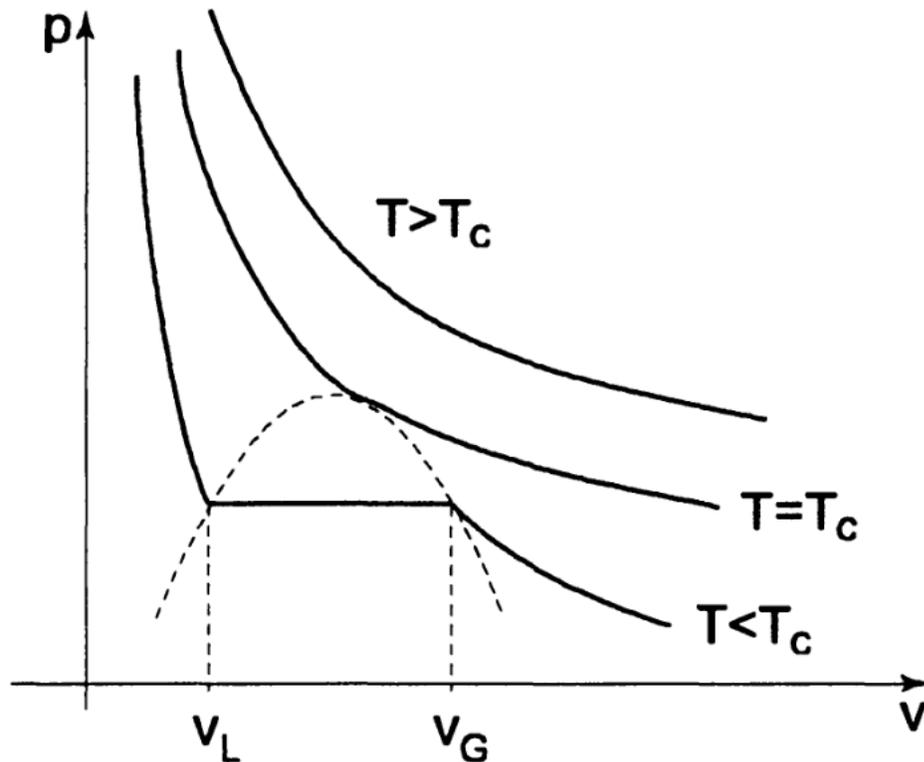


Figura 2: Diagrama de fase  $p \times v$  para um fluido para temperaturas  $T < T_C$ ,  $T = T_C$  e  $T > T_C$ . Extraído da ref. 3.

Antes de iniciarmos nosso estudo propriamente dito, vamos examinar alguns modelos que já abordamos (ou que são normalmente abordados em um curso de Física Estatística I). O modelo mais simples que podemos considerar para a interação entre as partículas em um gás é a interação de ponto de contato:

$$\begin{aligned}
 V_C(\vec{r}) &= \infty, \text{ para } r < r_0 \\
 &= 0, \text{ para } r > r_0
 \end{aligned} \tag{2}$$

Essencialmente, assumimos que as partículas tem uma dimensão finita e não podem se superpor no espaço. Esse problema encontra-se no livro do Sethna (1), problema 3.5 do capítulo 3, para um sistema (caixa) bidimensional, preenchido com discos de tamanho finito.

O resultado que encontramos para a equação de estado desse sistema interagente é

$$p(a - b) = k_B T \quad (3)$$

onde  $a = A/N$  e  $A$  é a área dos discos,  $N$  o número de discos na caixa de dimensão  $L$ . O parâmetro  $b$  está relacionado ao espaço ocupado pelos discos (alcance da interação) e vale

$$b = \frac{A\epsilon}{N} \frac{N-1}{2} \approx 2\pi r^2 \quad (4)$$

onde  $\epsilon = d/L$  e  $d = \pi(2r)^2$  que é a seção de choque de cada disco.

Esse exemplo simples já introduz uma correção para a equação de estado dos gases ideais. Para irmos além, precisamos levar em conta o potencial atrativo entre as partículas. Para isso, podemos fazer a expansão do virial partindo da equação de estado do gás ideal (ver capítulo 6 do Salinas (3)). Guardando apenas os dois primeiros termos, obtemos a equação de estado de van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT \quad (5)$$

onde  $v = V/N$  e

$$a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 u_0 \quad (6)$$

e

$$b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \quad (7)$$

onde utilizamos o potencial de interação de Sutherland,

$$V_S(r) = \infty, \text{ para } r < r_0$$

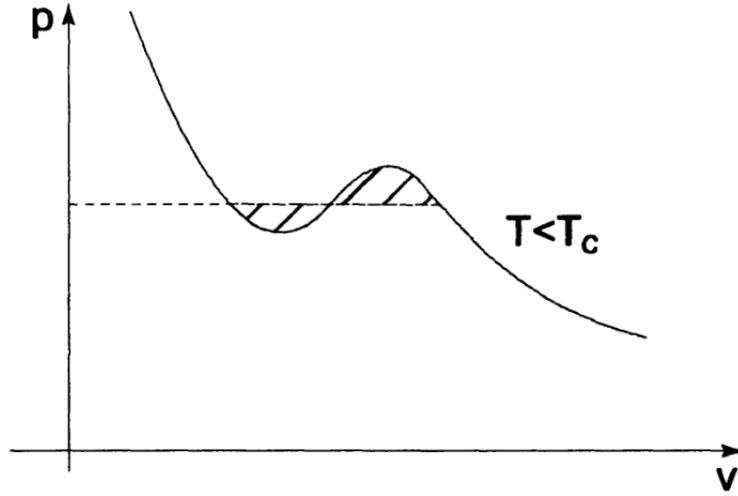


Figura 3: Diagrama  $p \times v$  para um fluido descrito pela equação de estado de van der Waals para  $T < T_C$ . Extraído da ref. 3.

$$= -u_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6, \text{ para } r > r_0 \quad (8)$$

Podemos reconhecer na equação de estado de van der Waals o mesmo termo geométrico que aparece no modelo simples do potencial de contato e também a contribuição do termo atrativo do potencial (cuja origem é a atração tipo dipolo-dipolo). A figura 3 mostra o diagrama  $p \times v$  para um fluido de van der Waals para  $T < T_C$ . Observamos que há a formação de uma região que com mais de um valor de  $v$  mas com uma instabilidade, onde  $(\partial p / \partial v)_T > 0$ . Essa região é conhecida como *alças* de van der Waals e é um artefato do modelo. Em todo caso, podemos vislumbrar um início de solução para o problema. Não iremos adiante, por enquanto, voltando a esse problema mais tarde. Ficaremos apenas com a percepção de que a inclusão das interações nos permite avançar na compreensão da formação dos diferentes estados do sistema físico.

Um outro problema físico de interesse é o caso dos ferromagnetos. Essencialmente, temos um sistema onde as partículas possuem um spin não-nulo. Na ausência de interações esse problema foi amplamente discutido no curso de Física Estatística I, onde observamos o efeito paramagnético quando na presença de um campo magnético externo  $H$ . Na presença de

interações entre os spins, aparece uma fase ordenada. A figura 4 representa o ordenamento magnético em função do campo extern  $H$  ( $h$  na figura). Abaixo de uma temperatura crítica,  $T_C$ , há a formação do ordenamento magnético. Os spins alinham-se com o campo magnético no ferromagneto. Consequentemente, a fase magnética apresenta uma inversão do ordenamento quando o campo externo passa por zero. Para temperaturas acima de  $T_C$  o sistema é paramagnético. Podemos representar a magnetização  $m$  em função de  $T$  (fig. 5) que representa a lei de Curie-Weiss que é o equivalente ao diagrama do líquido. Na figura 6 apresentamos a magnetização em função do campo externo para  $T < T_C$  e  $T > T_C$ . Para temperaturas acima da temperatura crítica temos uma figura típica de um paramagneto. Para o ferromagneto, temperaturas abaixo da temperatura crítica, há uma descontinuidade a campo nulo, representando os dois valores opostos da magnetização do material.

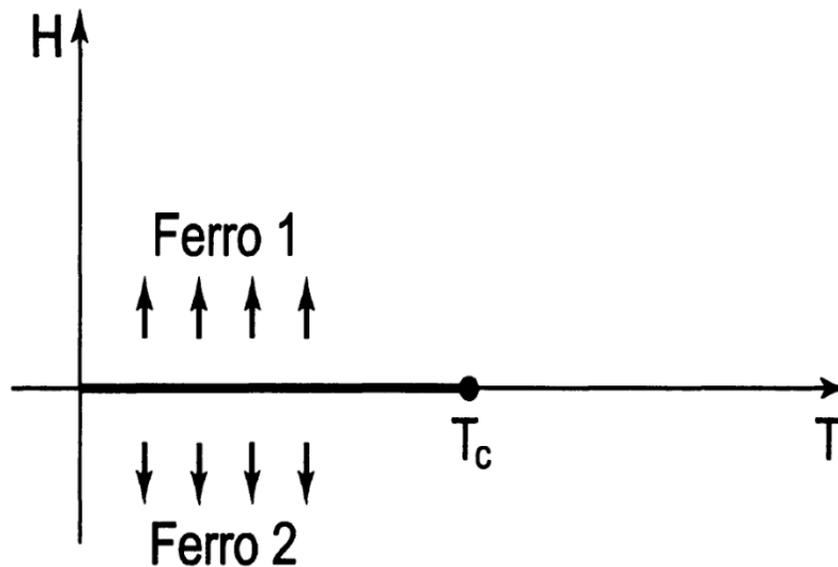


Figura 4: Ordenamento magnético em função da temperatura para um material ferromagnético. Extraído da ref. 3.

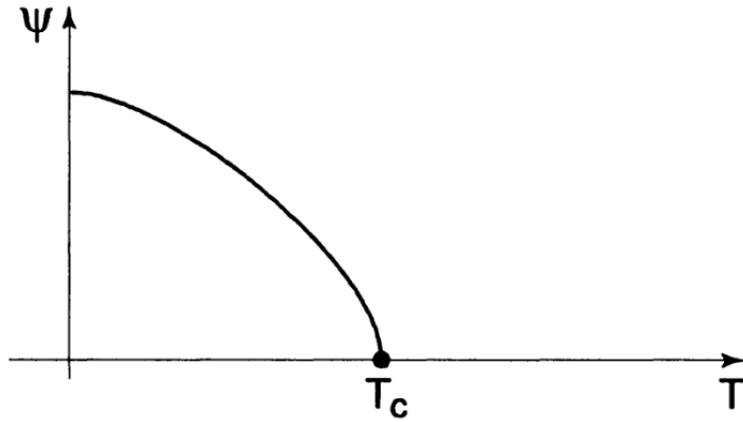


Figura 5: Magnetização em função da temperatura para um ferromagneto. Extraído da ref. 3.

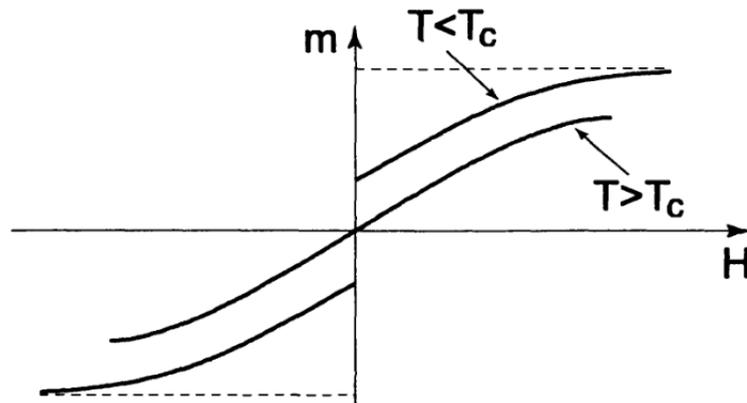


Figura 6: Magnetização em função do campo externo para um ferromagneto para duas temperaturas,  $T < T_c$  e  $T > T_c$ . Extraído da ref. 3.

Esses dois exemplos mostram a formação de uma transição de fase abrupta (gás-líquido ou orientações ferromagnéticas opostas) para uma certa região de temperatura (inferior a temperatura crítica) e a existência de um ponto crítico. Os dois sistemas apresentam, portanto, similaridades. Veremos a seguir como esses casos podem ser tratados dentro do mesmo modelo.

## Referências

- [1] James P. Sethna, **Entropy, Order Parameters, and Complexity**, Oxford Master Series, Oxford University Press, 2006; ver também a página do autor <http://www.lassp.cornell.edu/sethna/>
- [2] David Chandler, **Introduction to Modern Statistical Mechanics**, Oxford University Press, 1987.
- [3] Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.
- [4] Harvey Gould e Jan Tobochnik, **Statistical and Thermal Physics**, Princeton University Press, 2010 e <http://www.compadre.org/stp> (Statistical and Thermodynamic Project, apoiado pela National Science Foundations – EUA).
- [5] Edouard Brézin, **Introduction to Statistical Field Theory**, Cambridge University Press, 2010.