Part VI

Quebra de Simetria, Ordem, Simetria e Modelos

No capítulo anterior revisamos a termodinâmica e a física estatística tendo como paradigma o fluido isotrópico homogêneo. Consideramos a não-homogeneidade quando da aplicação de uma força externa dependente espacialmente mas ainda para um fluido não-interagente. No capítulo 2 discutimos várias estruturas de sistemas ordenados onde o aparecimento de um parâmetro de ordem foi discutido. Aqui vamos correlacionar essas duas características, isto é, discutirmos formalmente a quebra de simetria e o aparecimento do parâmetro de ordem. Para isso, vamos introduzir a nova variável - parâmetro de ordem - na nossa termodinâmica e física estatística. Vamos também discutir os diversos modelos que permitem uma ampla generalização da análise dos sistemas condensados obtidos a partir da quebra de simetria. Vamos nos limitar ao caso das fases condensadas obtidas quando ocorre quebrar de simetria. Para isso, vamos iniciar a nossa discussão com uma apresentação superficial e geral sobre simetrias mas com alguns elementos que nos serão úteis, seguido de uma discussão sobre quebra de simetria e parâmetro de ordem. Voltaremos a discussão sobre simetrias e finalmente uma apresentação básica dos modelos nos quais podemos discutir essas fases.

1 Simetrias, Quebra de Simetria e Parâmetro de Ordem

Um sistema físico, ou, equivalentemente, suas propriedades dinâmicas, é descrito pelo hamiltoniano $\mathcal{H}$, o qual é invariante sob as transformações do seu grupo de simetria $\mathcal{G}$. Consideramos no capítulo anterior o exemplo de um fluido isotrópico homogêneo. O seu grupo de simetria é o grupo $E(3)$ onde 3 refere-se a dimensionalidade do sistema físico e é composto por todas as translações, rotações e reflexões. A transição de um gás para um líquido não apresenta quebra de simetria. Normalmente,

para associarmos com a teoria de Landau, introduzimos um parâmetro de ordem que é a diferença entre as densidades das duas fases: $\rho_{liq} - \rho_{gas}$. A figura 1 apresenta um diagrama de fase $\rho - T$ para o gás-líquido.

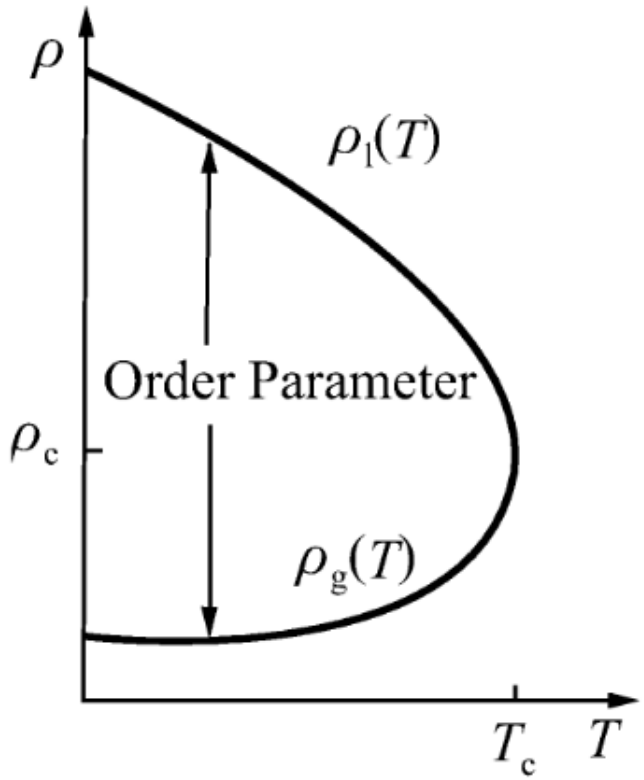

Figure 1: Diagrama de fase $\rho - T$ para a transição gás-líquido. Extraído de DG.

Quando temos uma quebra de simetria e o aparecimento de uma nova ordem que exige um parâmetro de ordem para sua descrição, é necessário introduzirmos uma nova variável que representa a quebra de simetria na termodinâmica e na física estatística. Essa nova variável não existe na fase desordenada. Para facilitarmos a análise, vamos antes discutir um exemplo de sistema físico que apresenta quebra de simetria quando ocorre a transição de fase.

O caso mais simples para discutirmos e é o exemplo do CL é a ordem magnética. Vamos analisar as modificações necessárias em relação ao que discutimos até agora para esse caso, antes de discutirmos os aspectos gerais de parâmetro de ordem e simetrias. Consideremos um gás ideal no qual cada partícula αpossui um spin $\vec{s}_\alpha$ e tem um momento magnético associado $\mu_s \vec{s}_\alpha$. Vamos

considerar inicialmente que não temos nenhuma interação entre os spins. Ou seja, vamos desprezar a interação dipolo-dipolo que, como já discutimos, é muito fraca. Nesse caso, não há nenhuma magnetização na ausência de campos externos. Quando aplicamos um campo magnético H, o gás apresenta um momento magnético proporcional ao número total de partículas,

$$\vec{M} = \left\langle \sum_{\alpha} \mu_s \vec{s}_\alpha \right\rangle \tag{1}$$

O sistema nesse caso é paramagnético. A magnetização $\vec{M}$ é uma variável extensiva. A sua densidade volumétrica é a magnetização intensiva, $\langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle$,

$$\langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle = \left\langle \sum_{\alpha} \mu_s \vec{s}_\alpha \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha \right\rangle \tag{2}$$

Vemos que $\vec{m}(\vec{r})$ é um operador similar ao operador densidade. A partícula α contribui com a densidade de magnetização apenas na posição do spin (átomo), $\vec{r}_\alpha$. A magnetização total é a integral em $\vec{r}$ sobre a contribuição de todas as partículas, da mesma forma que o número total de partículas era a integral na posição da densidade. No caso em que a magnetização é uniforme, temos

$$\langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle = \frac{\vec{M}}{V} \tag{3}$$

Nesse caso, temos que incluir a densidade de magnetização na nossa descrição termodinâmica e estatística, juntamente com o campo externo, que forma o par de variáveis conjugadas. A simetria do gás, com os spins completamente aleatórios, foi quebrada pela presença de um campo magnético externo. Nesse caso, o hamiltoniano foi modificado e teve sua simetria reduzida.

Vamos considerar o caso em que há uma interação entre os spins. O modelo que utilizaremos foi discutido anteriormente e é o modelo de Heisenberg,

$$\mathcal{H}_{Heis} = -2J \sum_{\langle \vec{l}, \vec{l}' \rangle} \vec{s}_{\vec{l}} \cdot \vec{s}_{\vec{l}'} \tag{4}$$

Para melhor descrever essa situação, consideramos que os átomos encontram-se em uma fase cristalina e que cada ponto da rede de Bravais possui um átomo com um spin não-nulo de valor $\vec{s}_\alpha$. Vamos desprezar os efeitos relacionados a fase cristalina e nos concentrarmos apenas nos spins. Como a interação do hamiltoniano de Heisenberg tem origem na interação de troca, essa é de curto alcance e podemos limitar a interação apenas entre os primeiros vizinhos, que é o que indica a somatória da equação 4. Essa aproximação é justificável tendo em vista a diferença de energia por átomo entre a energia da formação do cristal (ligação química) e a energia de interação entre os spins. Nesse caso, o sistema a altas temperaturas (relativamente a interação entre os spins) o sistema de spins encontra-se completamente desordenado e a magnetização aparece apenas na presença de um campo magnético externo, como no caso não-interagente. O sistema encontra-se na fase *paramagnética*. A medida que a temperatura diminui, a interação começa a dominar em relação ao termo entrópico e o sistema busca o equilíbrio minimizando a energia livre de Helmholtz, $F = E - TS$. Quando a interação domina sobre a temperatura, aparece uma fase ordenada, com uma magnetização não nula mesmo na ausência de campo magnético externo. Essa e a fase *ferromagnéticae* (assumindo que $J > 0$). Temos então uma média não nula para o spin em cada sítio cristalino, isto é, $\langle \vec{s} \rangle = \left\langle \vec{s}_{\vec{l}} \right\rangle$, independente do sítio, ou seja,

$$\langle \vec{m} \rangle = \frac{1}{v_0} \mu_s \langle \vec{s} \rangle \tag{5}$$

onde v_0 é o volume da célula unitária. Podemos identificar a magnetização $\langle \vec{m} \rangle$ como o *parâmetro de ordem* da nova fase ferromagnética. A figura 2 ilustra as duas fases, paramagnética e ferromagnética.

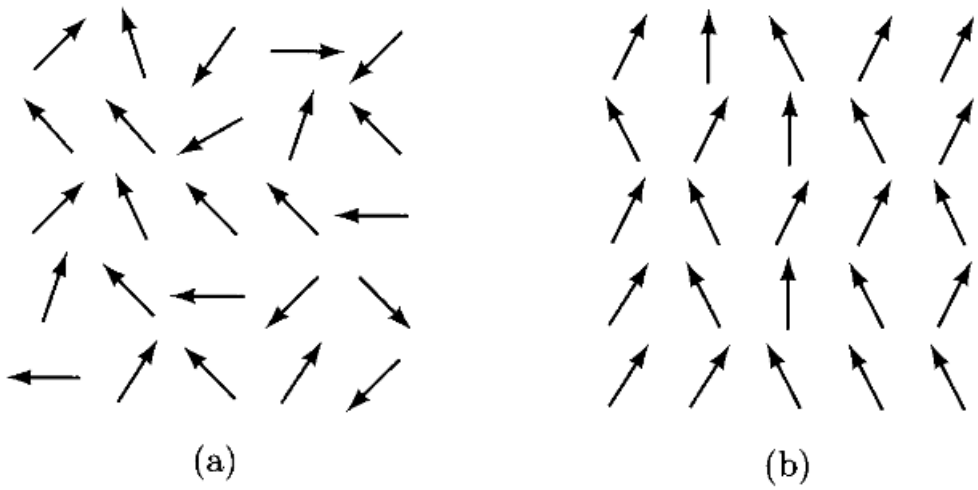

Figure 2: (a) Fase paramagnética do modelo de Heisenberg, com magnetização media nula e (b) fase ferromagnética do mesmo modelo a uma temperatura finita. Extraído de CL.

O hamiltoniano de Heisenberg é invariante para qualquer translação global, isto é, de todos os spins. Logo, não há uma direção de preferência para a magnetização no estado ferromagnético. Note que não há invariância para uma rotação qualquer dos spins individualmente. Para descrevermos a física estatística do sistema, vamos introduzir um campo externo $\vec{H}$, da mesma forma que fizemos para o líquido não-homogêneo. Podemos depois fazer $\vec{H} \to 0$. Nesse caso temos que adicionar ao hamiltoniano de Heisenberg um termo de origem na interação externa que é

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ext} &= -\sum_{\alpha} \mu_s \vec{s}_\alpha \cdot \vec{H}(\vec{r}_\alpha) = -\sum_{\vec{l}} \mu_s \vec{s}_{\vec{l}} \cdot \vec{H}(\vec{r}) \\ &= -\int \mathrm{d}\vec{r} H(\vec{r}) \cdot \vec{m}(\vec{r}) \end{aligned} \tag{6}$$

onde $\mathcal{H}_t = \mathcal{H}_{Heis} + \mathcal{H}_{ext}$ é o hamiltoniano total nesse caso.

Seguindo os mesmo passos, temos para a função de partição,

$$Z(T, N, \vec{H}(\vec{r})) = \mathrm{Tr}\left[\exp\left\{-\beta[\mathcal{H}_{Heis} - \int \mathrm{d}\vec{r} H(\vec{r}) \cdot \vec{m}(\vec{r})\right\}\right] \tag{7}$$

A magnetização em equilíbrio termodinâmico é

$$
\begin{aligned}
\left\langle \vec{m}(T,\vec{H}(\vec{r}))\right\rangle &= \lim_{N\to\infty}\frac{1}{Z(T,N,\vec{H}(\vec{r}))}\mathrm{Tr}\left[\exp\left\{-\beta[\mathcal{H}_{Heis}-\int \mathrm{d}\vec{r}H(\vec{r})\cdot\vec{m}(\vec{r})\right\}\right] \\
&= \lim_{N\to\infty}\left\langle \vec{m}_N(T,\vec{H}(\vec{r})\right\rangle
\end{aligned} \tag{8}
$$

No limite termodinâmico a magnetização vai alinhar-se com o campo externo mesmo que esse seja infinitesimalmente pequeno. Podemos obter então uma magnetização não-nula no limite $\vec{H}\to 0$ se este é tomado após o limite termodinâmico:

$$
\langle\vec{m}(T)\rangle = \lim_{\vec{H}\to 0}\lim_{N\to\infty}\left\langle \vec{m}_N(T,\vec{H}\right\rangle \tag{9}
$$

onde a dependência espacial foi suprimida porque assumimos $\vec{H}$ como sendo espacialmente uniforme.

A figura 3 resume o resultado mostrando o diagrama de fase (a) no plano $|\langle\vec{m}\rangle|-T$ e (b) no plano $\vec{H}-T$ para o modelo de Heisenberg. Consideramos um campo aplicado na direção $\vec{H}=H\hat{e}$. Para uma temperatura abaixo da temperatura crítica T_c aparece uma magnetização expontânea (eq. 9). Essa magnetização estará paralela a $\hat{e}$ para $H\to 0^+$ e antiparalela se $H\to 0^-$. Para $H=0$ temos uma linha de coexistência que é similar a do gás-líquido. Nessa região todas as direções de $\langle\vec{m}\rangle$ são equivalentes energeticamente. A linha de coexistência termina em $T=T_c$ e $\vec{H}=0$. Como não há nenhuma direção de preferência na linha de coexistência, a média sobre todas as direções possíveis nos leva a $\langle\vec{m}\rangle=0$. A magnitude da magnetizção $|\langle\vec{m}\rangle|$ou equivalentemente, $\langle m\rangle^2=\langle\vec{m}\rangle\cdot\langle\vec{m}\rangle$ tem o mesmo valor se fizermos a media sobre todas as direções possíveis. Essa é uma caracterização alternativa (parâmetro de ordem) para a existência de ordem ferromagnética.

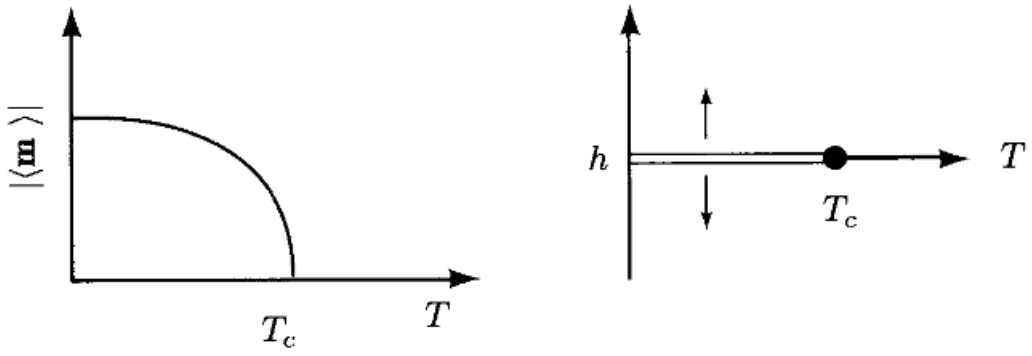

Figure 3: (a) Magnetização em função da temperatura para o modelo de Heisenberg. (b) Diagrama de fase do ferromagneto de Heisenberg no plano $H - T$. A linha $H = 0$, $T \leq T_c$ é a linha de coexistência onde a magnetização $\langle \vec{m} \rangle$ é energeticamente equivalente em qualquer direção. Extraído de CL.

A magnetização na ordem ferromagnética representa uma correlação espacial ou ordem de longo alcance. Já na fase paramagnética, devemos esperar uma correlação de curto alcance, com os spins a uma certa distância não "enxergando" os demais spins. Vamos introduzir a correlação espacial por meio da *função de correlação spin-spin*,

$$C_{mm}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{m}(\vec{r}') \rangle \tag{10}$$

No caso paramagnético, $C_{mm}(\vec{r}, \vec{r}')$ decai exponencialmente com $|\vec{r} - \vec{r}'|$ enquanto que na fase ferromagnética, no mesmo limite ela tende a $\langle m \rangle^2$da mesma forma que para o líquido tendia a $\langle n \rangle^2$.

A função de partição tem uma dependência explícita com o número de partículas mas não em relação ao volume. Como assumimos que as ligações cristalinas não se alteram, o volume permanece constante e não faz parte das variáveis termodinâmicas nesse caso. Eventuais dilatações do cristal, no entanto, alteram o valor de J e não podem ser ignoradas. Não consideramos essa situação aqui. Vamos generalizar a função de partição para o ensemble gran-canônico, dependente de $T, V, \mu(\vec{r}), \vec{H}(\vec{r})$. Vamos assumir agora que N é fixo e vamos trabalhar na extensão da função de partição gran-canônica, com o potencial químico variável com a posição sendo substituído por $\vec{H}(\vec{r})$. Generalizando a discussão anterior, temos então um *potencial termodinâmico magnético*,

$$\phi\left[T,\vec{H}(\vec{r})\right] = -k_B T \ln \mathcal{Z}\left[T,\vec{H}(\vec{r})\right] \tag{11}$$

e a magnetização

$$\langle m_i(\vec{r})\rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\delta\mathcal{Z}}{\beta\delta H_i(\vec{r})} = -\frac{\delta\phi}{\delta H_i(\vec{r})} \tag{12}$$

onde i refere-se a componente cartesiana dos vetores. A energia livre ϕ tem a relação termodinâmica diferencial

$$\mathrm{d}\phi = -S\mathrm{d}T - \int \mathrm{d}\vec{r}\,\langle\vec{m}(\vec{r})\rangle\cdot\delta\vec{H}(\vec{r}) \tag{13}$$

Podemos também generalizar a resposta do sistema equivalente a compressibilidade, isto é, a susceptibilidade generalizada, medindo $\langle m_i\rangle$ como resposta a um campo externo em $\vec{r}'$:

$$\chi_{ij}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{\delta\langle m_i(\vec{r})\rangle}{\delta H_j(\vec{r}')} \tag{14}$$

Ainda, para sistemas clássicos, a função de correlação do parâmetro de ordem é a derivada de $\langle m_i\rangle$ em relação a $\beta H_j(\vec{r}')$,

$$\begin{aligned} G_{ij}(\vec{r},\vec{r}') &= \langle[m_i(\vec{r})-\langle m_i(\vec{r})\rangle]\,[m_j(\vec{r}')-\langle m_j(\vec{r}')\rangle]\rangle \\ &= \langle\delta m_i(\vec{r})\delta m_i(\vec{r}')\rangle \\ &= \frac{\delta\langle m_i(\vec{r})\rangle}{\beta\delta H_j(\vec{r}')} = k_B T\chi_{ij}(\vec{r},\vec{r}') \end{aligned} \tag{15}$$

que é equivalente a função de Ursell para o fluido. De forma análoga, temos,

$$\chi_{ij} = \frac{\partial\langle m_i\rangle}{\partial H_j} = \lim_{\vec{q}\to 0}\beta G_{ij}(\vec{q}) \tag{16}$$

A equação 15 é válida somente classicamente enquanto que a equação 16 é válida também

quanticamente. Esse resultado, novamente, é de grande importância, e estabelece a resposta de um sistema a um potencial externo em termos apenas de suas flutuações em equilíbrio. Essa é uma versão do *teorema flutuação-dissipação*, que discutiremos mais adiante.

Muitas vezes preferimos expressar as grandezas termodinâmicas em função do parâmetro de ordem e não do campo externo. Nesse caso, temos que fazer uma transformada de Legendre em $\phi(T, \vec{H}(\vec{r}))$,

$$F[T, \langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle = \phi[T, \vec{H}(\vec{r})] + \int \mathrm{d}\vec{r} \vec{H}(\vec{r}) \cdot \langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle \tag{17}$$

A equação de estado para o sistema magnético é

$$\frac{\delta F}{\delta \langle m_i(\vec{r}) \rangle} = H_i(\vec{r}) \tag{18}$$

Se $\langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle$ é uniforme e igual a $\langle \vec{m} \rangle$, a energia livre pode ser escrita como uma integral de volume da densidade de energia livre,

$$F = \int \mathrm{d}\vec{r} f[T, \langle \vec{m} \rangle] \tag{19}$$

e a equação de estado toma a forma

$$\frac{\partial f}{\partial \langle m_i \rangle} = H_i \tag{20}$$

Finalmente temos uma expressão matemática para o aparecimento do parâmetro de ordem. Se o campo externo é nulo, o estado de equilíbrio é aquele que minimiza f. Se há soluções para a equação 20 para $\vec{H} = 0$ com valor não nulo para $\langle \vec{m} \rangle$, há uma quebra expontânea de simetria e o aparecimento do parâmetro de ordem se o estado de energia livre com valor não nulo de $\langle \vec{m} \rangle$ for menor do que para $\langle \vec{m} \rangle = 0$.

Finalmente podemos obter a função de correlação da magnetização a partir da diferenciação de ϕ em relação a $\beta H_i(\vec{r})$. O seu inverso pode ser obtido diferenciando F em relação a $\langle m_i(\vec{r}) \rangle$.

Para isso, vamos calcular

$$\begin{aligned}\frac{\delta \langle m_i(\vec{r})\rangle}{\delta \langle m_j(\vec{r}')\rangle} &= \delta_{ij}\delta(\vec{r}-\vec{r}') \\ &= \int \mathrm{d}\vec{r}''\frac{\delta \langle m_i(\vec{r})\rangle}{\delta H_k(\vec{r}'')}\frac{\delta H_k(\vec{r}'')}{\delta \langle m_j(\vec{r}')\rangle}\end{aligned} \tag{21}$$

onde a soma sobre índices repetidos está implícita.

Definindo o inverso da susceptibilidade pela expressão

$$\int \mathrm{d}\vec{r}\chi_{ik}(\vec{r},\vec{r}')\chi^{-1}_{kj}(\vec{r},\vec{r}') = \delta_{ij}\delta(\vec{r}-\vec{r}') \tag{22}$$

e então,

$$\chi^{-1}_{ij}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{\delta H_i(\vec{r})}{\delta \langle m_j(\vec{r}'\rangle} = \frac{\delta^2 F}{\delta \langle m_i(\vec{r})\rangle\, \delta \langle m_j(\vec{r}')\rangle} \tag{23}$$

Finalmente, na Tabela 1 comparamos as relações entre os fluidos e os sistemas com parâmetro de ordem, no caso, a ordem magnética.

Grand partition	$\longleftrightarrow$	Magnetic partition
$\left.\begin{array}{c}\Xi[T,V,\mu(\mathbf{x})]= \\ \mathrm{Tr}e^{-\beta[\mathscr{H}-\int d^dx\mu(\mathbf{x})n(\mathbf{x})]}\end{array}\right\}$	$\longleftrightarrow$	$\left\{\begin{array}{c}Z_N[T,\mathbf{h}(\mathbf{x})]= \\ \mathrm{Tr}e^{-\beta[\mathscr{H}-\int d^dx\mathbf{h}(\mathbf{x})\cdot\mathbf{m}(\mathbf{x})]}\end{array}\right.$
μ	$\longleftrightarrow$	$\mathbf{h}$
n	$\longleftrightarrow$	$\mathbf{m}$
$\mathscr{A}[T,\mathbf{h}(\mathbf{x})]=-T\ln\Xi[T,V,\mu(\mathbf{x})]$	$\longleftrightarrow$	$\mathscr{A}[T,\mathbf{h}(\mathbf{x})]=-T\ln Z_N[T,\mathbf{h}(\mathbf{x})]$
$\langle n(\mathbf{x})\rangle=-\delta\mathscr{A}[\mu(\mathbf{x})]/\delta\mu(\mathbf{x})$	$\longleftrightarrow$	$\langle m_i(\mathbf{x})\rangle=-\delta\mathscr{A}/\delta h_i(\mathbf{x})$
$S_{nn}(\mathbf{x},\mathbf{x}')=\langle\delta n(\mathbf{x})\delta n(\mathbf{x}')\rangle$	$\longleftrightarrow$	$G_{ij}(\mathbf{x},\mathbf{x}')=\langle\delta m_i(\mathbf{x})\delta m_j(\mathbf{x}')\rangle$
$\beta S_{nn}(\mathbf{x},\mathbf{x}')=\delta\langle n(\mathbf{x})\rangle/\delta\mu(\mathbf{x}')$	$\longleftrightarrow$	$\beta G_{ij}(\mathbf{x},\mathbf{x}')=\delta\langle m_i(\mathbf{x})\rangle/\delta h_j(\mathbf{x}')$
$\left.\begin{array}{c}\partial\langle n\rangle/\partial\mu=\langle n\rangle^2\kappa_T \\ =\beta S_{nn}(\mathbf{q}=0)\end{array}\right\}$	$\longleftrightarrow$	$\left\{\begin{array}{c}\chi_{ij}=\partial\langle m_i\rangle/\partial h_j \\ =\lim_{\mathbf{q}\to 0}\beta G_{ij}(\mathbf{q})\end{array}\right.$
$\left.\begin{array}{c}F[T,V,\langle n(\mathbf{x})\rangle]=\mathscr{A}[T,V,\mu(\mathbf{x})] \\ +\int d^dx\mu(\mathbf{x})\langle n(\mathbf{x})\rangle\end{array}\right\}$	$\longleftrightarrow$	$\left\{\begin{array}{c}F[T,\langle\mathbf{m}(\mathbf{x})\rangle]=\mathscr{A}[T,\mathbf{h}(\mathbf{x})] \\ +\int d^dx\mathbf{h}(\mathbf{x})\cdot\langle\mathbf{m}(\mathbf{x})\rangle\end{array}\right.$
$\delta F/\delta\langle n(\mathbf{x})\rangle=\mu(\mathbf{x})$	$\longleftrightarrow$	$\delta F/\delta\langle m_i(\mathbf{x})\rangle=h_i(\mathbf{x})$

Table 1: Comparação entre as grandezas estatísticas dos fluidos e dos sistemas magnéticos. Extraído de CL.

References

[1] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, **Principles of Condensed Matter Physics**, Cambridge University Press, 2000.

[2] Alexander L. Fetter e John D. Walecka, **Quantum Theory of Many-Particle Systems**, Dover, 1971 (ed. Dover 2003).

[3] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.

[4] W. Greiner, L. Neise e H. Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.