FI-104 - Matéria Condensada I

Prof. José Antônio Brum Sala 226 - DFMC, tel: 15476 e-mail: brum@ifi.unicamp.br 2 de março de 2015

Parte I

Introdução

O tema do nosso curso é a matéria condensada. Ele é vasto e considera uma ampla gama de sistemas físicos "condensados". No IFGW esse curso confundiu-se durante muito tempo com um curso de Estado Sólido Avançado. Vamos aqui procurar sair dessa descrição e estabelecer um curso mais próximo do que consideramos hoje um curso de matéria condensada no seu sentido mais geral. O objetivo dessa introdução é apresentarmos uma discussão sobre o tema, o que entendemos por matéria condensada, os esforços pela busca de uma descrição unificada, e como vamos organizar o curso procurando oferecer uma formação que permita uma compreensão das diversas formas na qual a matéria se organiza e como podemos entendê-la.

Como nota explicativa, que ficará melhor compreendida no final dessa introdução, ao longo desse curso alguns textos básicos nos quais o curso se baseia serão utilizados amplamente. Para simplificar a notação, vamos referenciá-los da seguinte forma:

CL: Chaikin e Lubenski, ref. 1Mr: Marder, ref. 2DG: Duan e Guojun, ref. 3PA: Anderson, ref. 4Wn: Wen, ref. 5.

1 Reducionismo versus Emergência

Antes de discutirmos a matéria condensada propriamente dita, vamos comentar brevemente um velho dilema - hoje, talvez pacificado - da física: o reducionismo versus a emergência ou poderíamos dizer a complexidade.

A tradição da física sempre foi de buscar uma descrição reducionista. Entendemos por isso uma descrição simplificada dos fenômenos físicos, onde procuramos encontrar as leis fundamentais que nos permitem descrever os sistemas complexos por meio de leis básicas simples. Podemos associar esse objetivo (ou estratégia, se preferirmos) até mesmo a compreensão da matéria por parte dos gregos antigos. Uma das proposições mais aceitas do chamado mundo antigo foi a ideia na qual a matéria era organizada a partir de quatro formas fundamentais: a terra, a água, o ar e o fogo (essa concepção é conhecida como pré-Socrática e atribuída a Empedocles - ca. 450 a.C.). Podemos sintetizar essa busca pela simplicidade como foi expresso por Einstein (citado na p. ref. 3) "The supreme test of the physicist is to arrive at those universal elementary laws from which the cosmos can be built up by deduction." Uma das principais motivações e razões do sucesso dessa empreitada está na estratificação da organização da natureza em escalas de energia ou dimensão. Não é por outra razão que durante um certo tempo acreditou-se que o conhecimento da eletrodinâmica clássica, da mecânica clássica e da física estatística permitiam a compreensão de todos os fenômenos da natureza, exceto, talvez, pela dificuldade de calculá-los. Essa percepção, errônea, iludiu muita gente no final do século XIX. É atribuída a Lord Kelvin a frase "there is nothing new to be discovered in physics now. All that remains is more and more precise measurement." De fato, não é de estranharmos que essa ideia de termos um conjunto completo de leis tenha sido desenvolvida. As características das leis físicas fazem com que a natureza organizese em diferentes escalas, de distância ou energia, exemplificadas na figura 1. Em cada escala leis físicas apropriadas aparecem partindo das propriedades fundamentais da escala anterior mas não necessariamente refletindo essas leis. Embora alguns efeitos da(s) escala(s) inferior(es) possa ser visível, a ciência se desenvolve quase que independentemente em cada "camada" física.



Figura 1: Estratificação do mundo físico em função da escala de comprimento e de energia. Figura extraída de DG.

Essa situação fica mais evidente durante o século XX, quando, no seu primeiro quarto foram desenvolvidos a relatividade especial e geral e a mecânica quântica. Com o advento desses dois ramos da física, a pesquisa científica desenvolve-se ativamente em duas direções, a *cosmologia*, onde a relatividade geral desempenha o papel predominante e a física atômica, seguida da física nuclear e física das partículas elementares, onde busca-se com grande intensidade uma descrição fundamental das leis da natureza. Esta fora do escopo da nossa discussão mas devemos lembrar que hoje essas duas áreas da física começam a influenciar diretamente uma a outra com a busca de uma explicação para a matéria escura e as possíveis partículas elementares além do modelo padrão. A associação da mecânica quântica com a física estatística permitiu, em paralelo, o desenvolvimento de uma outra área da física, que foi o estudo dos materiais sólidos, a física do estado sólido. Na verdade, ela confunde-se, em várias situações, com a química e a ciência dos

materiais. A física do estado sólido, em particular do estado sólido cristalino, com sua grande síntese que é o descobrimento dos raios X (W.C. Roengten, 1901) e sua aplicação ao estudo da estrutura atômica dos sólidos e consequente descobrimento das redes atômicas determinando a estrutura dos sólidos cristalinos (M. von Laue, 1912) e o teorema de Bloch (F. Bloch, 1932) que introduz paradigmaticamente o conceito de estrutura de bandas, permite compreender uma grande variedade de materiais e suas propriedades, em particular, os metais como o cobre e os semicondutores como o silício. Não devemos esquecer também o desenvolvimento da liquefação do He em 1908 por K. Onnes que permite o estudo da matéria em seu estado "menos excitado". A compreensão desses materiais contribuiu enormemente para o desenvolvimento tecnológico que vai formar o mundo moderno. Gradativamente, outros sistemas sólidos ou complexos vão sendo estudados, como os cristais líquidos, as membranas, polímeros entre outros. A física do estado sólido começa a tornar-se mais abrangente, começamos a chamar, por volta dos anos 1970s de física da matéria condensada.

E importante reconhecer que o esforço reducionista que associa-se a um esforço de síntese, teve (e tem) grande sucesso. A primeira unificação na física pode ser identificada como a realizada por Newton que consegue descrever com o mesmo conjunto de leis o comportamento de corpos tão distintos como os objetos materiais na superfície da terra e o movimento dos planetas. Maxwell, no século XIX, realiza a grande síntese das forças elétrica e magnética na sua teoria do o eletromagnetismo. Nos anos 1930-1940 o eletromagnetismo incorporou-se a teoria quântica de campos dando origem a eletrodinâmica quântica. Mais tarde, as interações fortes foram incorporadas formando a cromodinâmica quântica. Nos anos 1960s Glashow, Weinberg e Salam unificaram a força fraca com a força eletromagnética dando origem a força eletro-fraca. Com a teoria do modelo de quarks para os nucleons, forma-se o modelo padrão da física das partículas. A unificação com a força gravitacional permanece até hoje um tema de pesquisa. Essas diversas unificações formam teorias que se aplicam nas diversas estratificações em escalas do estudo da física. A figura 2 representa essa tratificação das áreas da física e suas escalas de abrangência, as quais podemos associar as diferentes ordens de unificação da teoria física.



Figura 2: Áreas da física de acordo com sua estratificação em escalas de comprimento. Extraído de DG.

O que parece hoje cada vez mais claro é que essa estratificação permite pensarmos cada escala da física com suas leis próprias e que a busca de teorias mais fundamentais para descrever a natureza não devem alterar (pelo menos não de forma significativa) as leis válidas em cada um dos *estratos* do mundo físico. Não esperamos que a unificação da força gravitacional com o modelo padrão, com todas suas consequências que pode ter para a compreensão das leis fundamentais, alterará o que conhecemos da estrutura dos materiais. Ou que as leis de Newton deixarão de serem aplicadas em problemas macroscópicos aos quais estamos acostumados. Esse comportamento do mundo físico, para os fenômenos críticos. Essa teoria foi inicialmente proposta nos anos 1960s por Widom e Kadanoff e foi desenvolvida plenamente no início dos anos 1970s por K.G. Wilson, onde ficou claro que a teoria de renormalização ia além de uma técnica de grande utilidade para ser uma forma de reescalarmos as interações físicas e suas leis. Ela vai dar a estrutura teórica que justifica as ideias de universalidade e escalonamento dos fenômenos críticos. Em última análise, ela permite compreendermos porque fenômenos em uma certa escala não alteram a física em outras escalas. Ou, porque o desenvolvimento mais profundo da física das partículas elementares pouco acrescentará a física dos materias.

Podemos sintetizar esse pensamento utilizando um diagrama simples proposto por Wilson (fig. 3). Nele, esquematizamos os fenômenos em duas grandes variáveis: alcance e intensidade de interação. Essencialmente, o que temos é que, uma vez determinado uma certa escala de trabalho, podemos desprezar interações fracas e de curto alcance (em relação a mencionada escala) como sendo necessárias para descrevermos o sistema físico. Mesmo que essas interações existam, elas não produzem efeitos mensuráveis na escala considerada. Para que um efeito seja observável, ele deve ter pelo menos ou uma interação forte, para compensar o curto alcance ou ter longo alcance para compensar a interação fraca. Na apresentação de Sean Carroll, esse esquema é aplicado para o conjunto de conhecimentos da física como descrita na Teoria Quântica de Campos.



Figura 3:Fenômenos físicos de acordo alcance intensiе com seu de Esquema de Κ. Wilson, de Sean dade interação. extraído Carroll, https://www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=Vrs-Azp0i3k).

Nesses termos, podemos dizer que a física da matéria condensada já possui a sua *Teoria Fun*damental (ou *TOE* - *Theory of Everything*). A mecânica quântica e a física estatística, tendo a força eletromagnética como única força efetiva e tendo os núcleos atômicos e os elétrons como partículas fundamentais devem permitir compreendermos todos os fenômenos associados a matéria condensada ou a ciência dos materiais. Essa visão foi expressa, de forma geral, por Dirac, uma vez a mecânica quântica estando estabelecida e já obtendo grande sucesso nas suas aplicações: "the general theory of quantum mechanics is now almost complete. … The underlying physical laws necessary for a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble." (citado p. 5-6, DG). Essa proposição pode ser representada pela solução da equação

$$H = \sum_{j=1}^{N} \frac{\vec{P}_{j}^{2}}{2M_{j}} + \sum_{i=1}^{M} \frac{\vec{p}_{i}^{2}}{2m} + \sum_{j' < j} \frac{Z_{j} Z_{j'} e^{2}}{\left|\vec{R}_{j} - \vec{R}_{j'}\right|} + \sum_{i' < i} \frac{e^{2}}{\left|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{i'}\right|} + \sum_{i,j} \frac{-Z_{j} e^{2}}{\left|\vec{R}_{j} - \vec{r}_{i}\right|}$$
(1)

onde M_j , Z_j e \vec{R}_j são, respectivamente, a massa, o número atômico e a posição do $j - \acute{esimo}$ átomo (íon), m é a massa do elétron e \vec{r}_i a posição do $i - \acute{esimo}$ életron. Na verdade, para termos a solução correta, devemos incluir na solução da equação 1 a simetrização adequada para o estado de N-partículas (ou melhor, no caso dos férmions, a anti-simetrização da função de onda total).

Poderíamos esperar que com o desenvolvimento das técnicas numéricas e do poder computacional de hoje em dia, a equação 1 pudesse ser resolvida e a expectativa de Dirac fosse atingida. Na prática, no entanto, isso não é possível. Seguindo a discussão de Wen (Wn), nos anos 1980s, uma estação de trabalho com 32 Mbytes de RAM podia resolver o problema exatamente para onze elétrons. Mais de vinte anos depois, com o poder computacional sendo multiplicado por um fator cem, podemos apenas acrescentar dois elétrons ao sistema. Um sistema físico sólido ou condensado é, geralmente (se deixarmos a importante área da nanociência um pouco de lado) composto por 10^{23} partículas. O cálculo de um sistema desses é totalmente impossível. Um computador clássico composto por todos os átomos do universo não conseguiria nem mesmo armazenar um único vetor desse sistema. Esse computador conseguiria resolver um sistema com cem elétrons apenas. Ainda continuando Wen, mesmo que conseguíssemos calcular os estados do sistema físico, seria impossível analisarmos o resultado. Podemos exemplificar essa situação considerando um sistema composto por duzentos elétrons com seus estados distribuídos em uma região de energia da ordem de 200 eV (tipicamente uma banda de um sólido cristalino tem poucas dezenas de eV). Esse sistema possui $2^{200} \approx 10^{60}$ níveis de energia. O intervalo de energia característico entre esses níveis é da ordem de $\Delta e \approx 200 \, eV/10^{60} \sim 10^{-58} \, eV$. Se realizarmos uma medida nesses sistema e a fizermos durante todo o tempo de existência do Universo, devido ao princípio de incerteza, poderíamos medir a

energia com uma precisão limitada a $\Delta t \sim 10^{-33} eV$, ou seja, seria impossível conhecer a dinâmica do sistema em todo o seu detalhe. Fica claro que é necessário termos uma outra estratégia para atacarmos o problema. Na prática, isso significa buscarmos leis próprias para o problema na escala (de energia ou comprimento) de interesse. Isso explica o sucesso da teoria para excitação de baixa energia nos materiais, a qual pode ser desenvolvida sem ter nenhuma memória dos elétrons e núcleos que compõem o material. Na verdade, a visão reducionista tem uma objeção mais fundamental, como expresso por Anderson em 1972 : "The ability to reduce everything to simple fundamental laws does not imply the ability to start from those laws an reconstruct the universe. The constructionist hypothesis breaks down when confronted by the twin difficulties of scale and complexity. The behavior of large and complex aggregates of elementary particles, it turns out, is not to be understood in terms of a simple extrapolation of the properties of a few particles. Instead, at each level of complexity entirely new properties appear, and the understanding of the new behaviors requires research which I think is as fundamental in its nature as any other." (citado na p. 5, DG). Ou ainda, como expresso por Kadanoff: "Here I wish to argue against the reductionist prejudice. It seems to me that considerable experience has been developed to show that there are levels of aggregation that represent natural subject areas of different groups of scientists. Thus, one group may study quarks (a variety of subnuclear particle), another, atomic nuclei, another, atoms, another, molecular biology, and another genetics. In this list, each succeding part is made up of objects from the preceding levels. Each level may be considered to be less fundamental than the one preceding in the list. But at each level there are new and exciting valid generalizations which could not in any natural way have been deduced from any more 'basic' sciences. Starting from the 'least fundamental' and going backward on the list, we can enumerate, in succession, representative and important conclusions from each of these sciences, as Mendelian inheritance, the double helix, quantum mechanics, and nuclear fission. Which is the most fundamental, the most basic? Which was derived from which? From this example, it seems rather foolish to think about a hiearchy of scientific knowledge. Rather, it would appear that grand ideas appear at any levels of generalization." (citado na p. 5, DG).

Certamente concordamos com a posição adotada por Anderson e Kadanoff. O objetivo do nosso curso é encontrarmos e estudarmos as leis básicas e as generalizações que descrevem a matéria condensada. Devido ao histórico do nosso Instituto, convém discutirmos as diferenças entre a estrutura do conhecimento da física do estado sólido (cristalino) e da física da matéria condensada. Antes, porém, é interessante discutirmos algumas grandezas físicas envolvidas e a região de validade da física clássica na nossa área de interesse e quando a mecânica quântica se faz necessária.

2 Física clássica versus física quântica

A grandeza fundamental que podemos considerar como paradigmática para examinarmos um sistema físico sob o ponto de vista da mecânica clássica ou da mecânica quântica é o comprimento de onda de de Broglie,

$$\lambda_{deBroglie} = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \tag{2}$$

A velocidade média da partícula é da ordem de $v \propto T^{1/2}$. Mais precisamente, pelo teorema de equipartição de energia,

$$\frac{1}{2}m\left\langle v^{2}\right\rangle = \frac{3}{2}k_{B}T$$

$$\Rightarrow \left\langle v^{2}\right\rangle = \frac{3k_{B}T}{m}$$
(3)

Para que os efeitos quânticos sejam apreciáveis, o comprimento de onda de de Broglie deve ser da ordem da distância interpartículas, $\lambda_{deB} \approx a = \langle |\vec{r_i} - \vec{r_j}| \rangle$. Podemos caracterizar então uma temperatura T_0 como sendo a temperatura característica da degenerescência quântica que é da ordem de

$$T_0 \approx \frac{h^2}{3mk_B a^2} \tag{4}$$

Podemos esperar, portanto, que

 $T \gg T_0
ightarrow$ comportamento clássico $T \leq T_0
ightarrow$ comportamento quântico

Para exemplificar a situação, consideremos o caso dos sólidos e líquidos em geral, onde $a \sim 0, 2-0, 3 nm$. Para os átomos e íons, temos $m \sim A(\text{no. atômico}) \times m_p \sim A \times 10^{-24} g$. Temos então

$$T_0 \sim \frac{50}{A} K$$

e devemos esperar, em geral, um comportamento clássico. Ou seja, quando o estado da matéria depende da interação entre os átomos e íons, uma descrição clássica deve ser suficiente para descrever o sistema físico. A exceção ocorre para átomos leves a baixas temperaturas, como o H e o He. Na prática, o H não tem um comportamento esperado devido a formação da molécula de H_2 e apenas o He vai apresentar transições de fase a baixas temperaturas dominadas por efeitos quânticos. Para os gases, a distância interatômica aumenta em várias ordens de grandeza e tipicamente $T_0 \sim \text{sub} - \mu K$. No entanto, se considerarmos um sistema formado por um gás de elétrons, nesse caso $m_e \sim 10^{-27}g$ e

$$T_0 \sim 10^5 K$$

e o sistema é degenerado, ou seja, deve ser descrito quanticamente.

Esses valores refletem também um dos paradigmas da física molecular e do estado sólido que é a aproximação de Bohr-Oppenheimer. Essencialmente, inspirado pela diferença de massas entre os elétrons e os núcleos e íons, eles propuseram a separação da dinâmica eletrônica da dinâmica dos átomos ou da rede (no caso cristalino). Essa separação é bem sucedida e permite discutir a física dos estados eletrônicos independentemente dos efeitos da rede, com os elétrons sendo descritos, em geral, quanticamente, e os fônons classicamente, excetuando, é claro, as situações em que a interação entre elétrons e fônons é significativa.

A massa das partículas envolvidas é uma das grandezas fundamentais nessa caracterização juntamente com a densidade das partículas. Por exemplo, se considerarmos os prótons e neutrons no núcleo, $T_0 \sim 10^{10} K$, isso porque a distância entre as partículas é muito pequena, da ordem de $\sim 10^{-12} cm$. Da mesma forma, estrelas de neutrons tem densidade similar a dos núcleos (da ordem de $3 \times 10^{17} kg/cm^3$) e possuem T_0 da mesma ordem (obs.: a temperatura no núcleo de uma estrela de neutrons recém formada é da ordem de $10^{11} - 10^{12} K$ mas rapidamente - alguns anos - decai para $\sim 10^6 K$ devido a emissão de neutrinos).

3 A evolução do estudo dos materiais

Podemos arbitrariamente separar em quatro grandes fases o estudo da matéria ou dos matérias.

A primeira, podemos atribuir a visão do mundo antigo sobre a formação do mundo material. Apoiada nos trabalhos de Empedocles (490 a.C. - 435 a.C.), Platão (429 a.C. - 348 a.C.) e Aristóteles (384 a.C. - 322 a.C.), ela tinha no pensamento rcionalisda, a lógica dedutiva, como sua metodologia de investigação, sem nenhuma preocupação com o empiricismo ou o método experimental. A sua visão de mundo era baseada na existência de quatro elementos, terra, água, ar e fogo que com suas diversas propriedades permitiam construir inclusive uma idéia da dinâmica da transformação dos materiais. A segunda etapa podemos atribuir seu início com a contestação veemente das idéias da antiguidade que podem ser representadas pelo pensamento de Robert Boyle (1627 - 1691, ver *The Sceptical Chymist*, 1661) que critia a doutrina aristoteliana bem como a doutrina alquimista baseada nos três elementos alguimistas, sal (matéria básica), enxofre (espírito da vida, ubíquo) e mercúrio (fluido conectando o Alto e o Baixo (Paracélsio, 1943-1591). A base do raciocíno de Boyle está na falta de uma base empírica no desenvolvimento das teorias: "And there-

fore, if either of the two examin'd Opinions, or any other Theory of Elements, shall upon rational and Experimental grounds be clearly made out to me(...) And (concludes Carneades (Boyle) smiling) it were no great disparagement for a Sceptick to confess to you, that as unsatisfy'd as the past discourse may have made you think me with Doctrines of the Peripateticks, and the Chymists, about the Elements and Principles, I can yet so little discover what to acquiesce in, that perchance the Enquiries of others have scarce been mor unsatisfactory to me, than my own have been to myself." (The Sceptical Chymist) ou ainda "And in this alos (pursues *Eleutherius*) methinks both you and the Chymists may easily agree. that the sures way is to Learn by particular Experiments, what differing parts particular Bodies do consist of, and by what wayes (either Actual or potential fire) they may best and most Conveniently be Separated, as without relying too much upon the Fire alone, for the resolving of Bodies, so without fruitlessly contending to force them into more Elements that Nature made Them up of, or strip the server'd principles so naked, as by making Them Exquisitely Elementary to make them almost useless." (The Sceptical Chymist). A longa gestação da ciência moderna clássica vai convergir no final do século XIX para a mecânica clássica, eletromagnetismo e termodinâmica-física estatística. A visão do mundo material é representada pelos três estados clássicos da matéria, gás, líquido e sólido. A terceira etapa podemos associar a primeira metade do século XX, com o desenvolvimento da mecânica quântica, o descobrimento do átomo e seus constituintes e o desenvolvimento de inúmeras técnicas experimentais. A compreensão do mundo material adquire novos paradigmas e um outro nível de sofisticação, com a teoria do estado sólido cristalino representando essa etapa e, em paralelo, o estudo da matéria mole. Podemos finalmente identificar uma **quarta** etapa na segunda metade do século XX, com o desenvolvimento da teoria de campo quântico, a teoria de grupo de renormalização e a compreensão do papel da simetria e da quebra de simetria na estrutura do mundo material. É a época da matéria condensada. Se quisermos ousar um pouco, podemos imaginar que o início do século XXI vê uma nova etapa na compreensão do mundo material com a extensão dos princípios básicos para materiais topológicos. Essa etapa, no entanto, ainda não está consolidada e uma unificação conceitual ainda está em gestação.

A seguir, vamos discutir um pouco mais em detalhe a terceira e quarta etapas.

4 A estrutura temática do estado sólido

Durante muito tempo a organização da matéria podia ser vista de forma simples, clássica, como tendo três estados possíveis, gás, líquido e sólido, sendo posteriormente acrescentado um quarto estado da matéria, o plasma. A título de curiosidade, é interessante observar que essa divisão clássica lembra as ideias dos antigos gregos, já mencionada, com a natureza sendo formada por quatro elementos fundamentais: ar, água, terra e fogo, aos quais podemos associar o gás, líquido, sólido e plasma, respectivamente. Com essa associação, as ideias gregas, de mais de dois mil anos atrás, não parecem tão ingênuas assim. Ao estado sólido, associamos várias propriedades, entre as quais destacam-se a sua rigidez. Essa, classicamente, está associada a forte ligação química entre os átomos/íons, mantendo esses em posições rígidas no espaço. Mais particularmente, sob condições adequadas, os materiais buscam um estado de minimização de energia, assumindo uma forma cristalina. Como já mencionamos aqui, o desenvolvimento da difração de raios X, a capacidade de realizar experimentos a baixas temperaturas e o teorema de Bloch, permitiram um enorme desenvolvimento do estado sólido cristalino. Isso ocorreu com o estudo das redes cristalinas, a estrutura periódica dos cristais, e a teoria de bandas dos sólidos cristalinos. A teoria de bandas atinge seu grande sucesso permitindo explicar a diferença entre os metais e isolantes (e semicondutores). A figura 4 exemplifica a estrutura de banda no espaço recíproco e a caracterização dos metais, isolantes e semicondutores. A figura 5 exemplifica a diferença entre os tipos de sólidos cristalinos, caracterizados pela sua estrutura de banda e nível de Fermi. O desenvolvimento das técnicas numéricas com a inclusão de efeitos de interação elétron-elétron bem como das técnicas experimentais, permite hoje que se obtenha uma descrição teórica das bandas dos materiais com alto grau de precisão, como pode ser observado na figura 6 (resultados obtidos em 1993 e 2002).



Figura 4: Esquemas de bandas de energias para (a) metais, (b) isolantes e (c) semicondutores. As linhas espessas representam estados eletrônicos ocupados e as linhas finas estados desocupados a T=0 K. G representa o gap dos isolantes (~ 0(5 eV) e g o gap dos semicondutores ($\leq 1 eV$). Figura extraída da ref. 6.



Figura 5: Tipos de sólidos cristalinos representados pelas suas bandas e nível de Fermi no espaço direto.



Figura 6: Cálculo da estrutura de banda com o método GW para o Ge (esquerda) e o Cu (direita) comparado com dados experimentais (símbolos). Para o Cu está representado também o resultado do cálculo DFT-LDA (*density function theory - local density approximation*) (traços). Figura extraída das refs. 7 e 8, citadas na ref. 9.

O sucesso dessa descrição permitiu explicar vários resultados experimentais enigmáticos, como por exemplo, o sinal aparentemente contraditório, da carga responsável pelas propriedades elétricas de alguns metais, o que foi possível com o estudo da superfície de Fermi dos metais. A figura 7 exemplifica dois casos típicos onde a superfície de Fermi apresenta uma topologia bastante exótica.



Figura 7: Superfície de Fermi do alumínio (esquerda) e do tungstênio (direita).

Seguindo o espírito da aproximação de Bohr-Oppenheimer, as propriedades mecânicas (vibrações mecânicas da rede) foram inicialmente calculadas classicamente por Born nos anos 1910s. Podemos hoje (cálculos de 1991) obter resultados extremamente precisos da dispersão dos fônons, comparados com os dados experimentais, como demonstra a figura 8.



Figura 8: Dispersão dos fônons para o Si (superior) e o Ge (inferior) comparado com dados experimentais (símbolos). Figura extraída da ref. 10, citada na ref. 9.

Com essa estrutura teórica foi possível desenvolver toda uma teoria para o estado sólido cristalino. A partir da descrição do estado fundamental do sólido a T=0 (fônons e estados eletrônicos), foi possível considerar, perturbativamente ou em algum outro nível de aproximação, as perturbações do sistema. Essas podem ser consideradas como defeitos estruturais (deslocamentos, etc) ou impurezas (defeitos profundos, dopagem em semicondutores, ligas, etc) ou como perturbações externas. Dessas últimas, extraímos as propriedades ópticas (sistema perturbado por uma onda eletromagnética externa) e de transporte (perturbado por um campo elétrico). As interações entre as partículas são consideradas e um grande esforço é feito para compreender o quanto da estrutura de partícula não-interagente permanece válida. Com isso, estados como ferromagnéticos, superfluído, supercondutores, são estudados. Em geral, esses estudos são realizados a partir da descrição paradigmática das bandas (elétrons) e das vibrações de rede (átomos e íons) dos sólidos cristalinos. Não nos alongaremos nessa descrição aqui, uma revisão rápida dessa progressão pode ser encontrada no artigo de W. Kohn (ref. 6).

Dessa forma, é frequente organizarmos o estudo do estado sólido partindo do estudo das simetrias das células unitárias dos cristais, a rede cristalina, seguindo pelo estudo das vibrações da rede e da estrutura de bandas. De posse desses estados, consideramos os desvios da cristalinidade na forma de defeitos e impurezas (eventualmente, considerando também desvios mais radicais da cristalinidade). Seguimos com o estudo da pertubação da cristalinidade por campos externos, eletromagnético e eletrostático, com isso estudando as propriedades ópticas e de transporte dos materiais. Finalmente, interações elétron-elétron são consideradas e as propriedades magnéticas e a supercondutividade são estudadas. Essa descrição suscinta (e superficial) pode ser a representação esquemática de um curso de estado sólido tradicional. Partindo do livro pioneiro de Seitz (1a. edição em 1940, ref. 11), passando pelo mais popular que é, possivelmente, o livro do Kittel (1a. edição em 1953, ref. 12) talvez o ponto alto (na minha opinião) possa ser o livro do Ashcroft e Mermin (1a. edição em 1976, ref. 13). Um livro recente, que apresenta de forma um tanto suscinta mas bastante completa é o livro do Mahan (2011, ref. 14). Inúmeros outros livros tratam desse tema, com diferentes ênfases e certamente com contribuições importantes, que não mencionaremos aqui (mas que, eventualmente, serão utilizados ao longo do curso). Um curso dessa natureza é importante e é, em geral, oferecido em nível de graduação. Tradicionalmente, essa estrutura serviu também para boa parte dos cursos de FI-104 no IFGW (inclusive quando ministrado por mim, de 1993-1995), razão pela qual fizemos essa discussão. A proposta desse curso é um pouco diferente, como começaremos a ver na próxima seção.

5 A estrutura temática da matéria condensada

Ao longo do século XX, materiais não cristalinos foram sendo sistematicamente estudados, os quais, muitas vezes, não permitiam uma visão aproximada partindo de desvios da cristalinidade.

Diversos sistemas como cristais líquidos, polímeros, vidros e sólidos amorfos, cristais líquidos, entre outros, ganharam importância. Durante muito tempo consolidou-se uma visão de duas grandes áreas, física do estado sólido e física da matéria mole. A medida que novos estados da matéria começam a serem descobertos, há a necessidade de buscarmos uma outra forma de procurarmos entender como a matéria se organiza quando condensada. A primeira percepção que temos que ter, já manifesta na física do estado sólido, é que estamos lidando essencialmente com um problema de *muitos corpos interagentes*. Como já discutimos, precisamos do conhecimento das interações entre suas partículas "elementares", o que dominamos desde o início do século XX. Se excetuarmos a - importante - área de nanociência, estamos lidando em geral com propriedades macroscópicas. Ou seja, a descrição das trajetórias das partículas não é importante, mas sim o conhecimento de diversos tipos de médias sobre o sistema, ou seja, a termodinâmica e a mecânica estatística do sistema. Ainda, novamente deixando para uma análise posterior o caso dos nanosistemas, as variáveis macroscópicas que caracterizam os estados físicos da matéria são em geral lentamente variáveis no espaço. Isso significa que é possível descrevê-las por teorias de campo contínuo, ou seja, podemos utilizar como ferramenta teórica para o estudo da física da matéria condensada a teoria (quântica) de campo.

A busca de uma teoria unificada para a matéria condensada apoia-se em duas teorias desenvolvidas por Landau: a teoria do líquido de Fermi e a teoria de quebra de simetria e parâmetro de ordem desenvolvida para o caso do He^4 e rapidamente generalizada. A primeira fornece uma justificativa para construirmos um modelo de descrição de um sistema de muitos corpos interagente que permite ainda trabalharmos no conceito de estados de quase partículas. Mais importante, ela nos sugere o conceito de aproximação adiabática. Essencialmente, ela considera um sistema não-interagente e ligamos as interações adiabaticamente. No final, temos um sistema interagente mas descrito por uma ocupação de estados que "segue" a ocupação de estados do sistema não-interagente. A segunda, embora introduzida para compreendermos as transições de fase de segunda ordem, é generalizada, principalmente por Anderson (PA), na busca uma descrição unificada para entendermos os estados da matéria. Essa é talvez uma das ideias mais importantes no estudo da matéria condensada: as propriedades macroscópicas dos materiais são governadas por leis de conservação e quebras de simetria. O caso mais simples para visualizarmos isso está na comparação entre um gás de partículas e um sólido. Para uma partícula simples, momento e energia são conservadas. Quando consideramos um sistema de partículas, o número de partículas bem como a energia e o momento são conservados. Se considerarmos o sistema a altas temperaturas, no estado gasoso, o sistema é desordenado e não-correlacionado, resultando em uma uniformidade e isotropicidade quando considerado seus valores médios. A probabilidade de encontrarmos uma partícula em um certo ponto do espaco é independente da posição daquele ponto no espaço e da presença de outras partículas na proximidade. Nessa situação, temos uma total simetria translacional e rotacional do espaço livre. As propriedades dinâmicas do sistema sob baixas excitações, em frequências baixas, podem ser descritas por equações hidrodinâmicas, as quais são determinadas pelas leis de simetria. A situação muda drasticamente quando, a medida que a temperatura diminui, o sistema adquire outros estados termodinamicamente estáveis a medida que condensa. Consequentemente, ele vai perdendo sua simetria. Se o sistema assume o que poderíamos considerar o caso mais "drástico", de um sólido cristalino, a simetria translacional é quebrada, sendo substituída por uma simetria por translação para um conjunto discreto, e periódico, de pontos, no lugar da simetria translacional contínua do espaço livre. Da mesma forma, a simetria rotacional infinitesimal do espaço livre é substituída por um conjunto finito de rotações, mais identificado pelas simetrias do grupo pontual que caracterizam a rede cristalina. Um dos aspectos fundamentais da quebra de simetria é que não é possível fazer uma transição suave entre o estado com uma determinada simetria e o estado da matéria quando essa simetria não está mais presente. A simetria ou está ou não está presente. A quebra de simetria introduz uma nova variável física, identificada com o parâmetro de ordem, o qual só está presente naquela fase do material. Com isso, o estado do material adquire uma característica que podemos identificar como uma rigidez do sistema. A recuperação da simetria é feita por meio de modos dinâmicos, defeitos e distorções do estado com a simetria quebrada, que permitem um caminho para restaurar a simetria. São esses modos e distorções que caracterizam o estado com a quebra de simetria. O caso do sólido cristalino é o mais simples para entendermos o conceito de rigidez. A quebra da simetria de translação infinitesimal faz com que o sólido possa ter sua posição absoluta no espaço ser determinada, o que não é possível para um sistema com simetria translacional total. Um sólido pode sofrer torções de cisalhamento. A energia dessas distorções é controlada por constantes elásticas, a qual é associada a uma rigidez particular da simetria translacional que é quebrada. Com isso, temos no sólido cristalino modos de som associados ao cisalhamento que não existem na fase isotrópica, encontrada no sistema a altas temperaturas. Finalmente, defeitos também interrompem a ordem do cristal, ou, de forma mais geral, a ordem introduzida na quebra de simetria na nova fase condensada do sistema físico.

Essencialmente, podemos dizer que as simetrias e a quebra de simetria regem as propriedades da fase da matéria. A simetria já é bem conhecida e sua associação com leis de conservação e com a impossibilidade de medirmos certas grandezas. A síntese dessa relação simetria - leis de conservação pode ser encontrada no primeiro teorema de Noether (1915, 1918). Como já discutimos, a simetria de translação leva a impossibilidade de medirmos a posição absoluta no espaço do sistema e a lei de conservação de momento. A simetria por rotação infinitesimal implica que a direção absoluta do sistema físico não é acessível e leva a lei de conservação do momento angular. A simetria por inversão temporal impede uma medida absoluta do tempo e leva a lei de conservação de energia. Outras simetrias são mais sutis. A simetria de calibre implica que as fases relativas entre dois estados normais não é observável e leva a conservação do número de partículas. A Tabela 1 resume algumas das simetrias, suas leis de conservação e suas grandezas não-observáveis.

Transformations	Unobservables	Conservation laws	
		and selection rules	
Translation in space	Absolute position in space	Momentum	
$oldsymbol{r} ightarrow oldsymbol{r} + \Delta$			
Translation in time	Absolute time	Energy	
$t \rightarrow t + \tau$			
Rotation	Absolute direction in space	Angular momentum	
$oldsymbol{r}{ ightarrow}oldsymbol{r}'$			
Space inversion	Absolute left or right	Parity	
$oldsymbol{r} ightarrow - oldsymbol{r}$			
Time reversal	Absolute sign of time	Kramers degeneracy	
$t \rightarrow -t$			
Sign reversion of charge	Absolute sign of electric charge	Charge conjugation	
$e \rightarrow -e$			
Particle substitution	Distinguishibility of	Bose or Fermi	
	identical particles	statistics	
Gauge transformation	Relative phase between	Particle number	
$\psi \rightarrow e^{iN\theta}\psi$	different normal states		

Tabela 1: Simetrias na física da matéria condensada. Extraído de JG.

Nota sobre o teorema de Noether (baseado nas notas de Kleinert (ref.): Podemos assim expressar o teorema de Noether em forma simplificada: "Sempre que tivermos uma simetria contínua na Lagrangiana, existe uma lei de conservação associada a ela".

Seja um sistema físico representado por coordenadas $q_i(t)$ e uma Lagrangiana $L(q_i(t), \dot{q}_i(t), t)$ a ação é definida por

$$A[q_i] = \int_{t_a}^{t_b} dt L(q(t)_i, \dot{q}_i(t), t)$$

O princípio de mínima ação estabelece a trajetória clássica. Ou seja, a condição para que a variação da ação, $\delta A[q_i]$

$$\delta A[q_i] = \{A[q_i + \delta q_i] - A[q_i]\}$$

anule-se para uma certa trajetória mantendo os pontos fixos, i.e.,

$$\delta A[q_i]|_{q_i=q_i^{cl}(t)} = 0$$
para $\delta q_i(t_a) = \delta q_i(t_b) = 0$

nos leva a equação dinâmica, a equação de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0$$

Consideremos agora uma transformação contínua das variáveis cíclicas (i.e., para as quais $\frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$),

$$q(t) \rightarrow q'(t) = f(q(t), \dot{q}(t))$$

onde $f(q(t),\dot{q}(t))$ é a fransformação de sit
metria. Para uma transformação infinitesimal,

$$\delta_s q(t) \equiv q'(t) - q(t) \to \delta_s q(t) = \epsilon \Delta(q(t), \dot{q}(t), t)$$

temos

$$\begin{split} \delta_s L &= L(q + \delta_s q, \dot{q} + \delta_s \dot{q}) - L(q, \dot{q}) \\ &= \left[\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right] \delta_s q(t) + \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}(t)} \delta_s q(t) \right] = 0 \end{split}$$

Da invariância por simetria (e da eq. de Euler), temos

$$\delta_s L = 0 \Rightarrow \epsilon \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}(t)} \Delta(q, \dot{q}, t) \right] = 0$$

Definindo a carga de Noether, Q(t), como

$$Q(t) \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \Delta(q, \dot{q}, t) \equiv \text{carga de Noether}$$

temos

$$Q(t) = Q = \text{constante de movimento}$$

Exemplo: invariância por translação no espaço e conservação do momento linear. Consideremos a simetria por translação no espaço,

$$x^{\prime i} = x^i + \epsilon^i \Rightarrow \delta_s x^i(t) = \epsilon^i$$

A variação da lagrangiana é

$$\delta_s L = \left(\frac{\partial L}{\partial x^i} - \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^i}\right)\delta_s x^i + \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^i}\delta_s x^i\right] = \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^i}\right]\epsilon^i$$

de onde temos

$$\Rightarrow p^i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^i} \equiv$$
 momento canônico \equiv constante de movimento

O sistema perde simetria na medida que a temperatura baixa. Enquanto que a altas temperaturas podemos, a priori, desprezar a interação entre as partículas (o gás expande-se indefinidamente), na medida que a temperatura baixa, a interação - atrativa - entre as partículas leva a um ordenamento das partículas, aumentando a correlação entre elas. No limite extremo de baixas temperaturas deveríamos esperar que o maior empacotamento possível seja o estado de equilíbrio do sistema. Isso para diminuir a sua energia interna U, devido a interação atrativa entre as partículas. Para temperaturas intermediárias, temos uma competição entre a diminuição da energia interna e o aumento da entropia. A maior correlação das partículas e, portanto, seu ordenamento, levam também a uma diminuição da entropia. A fase de equilíbrio é uma competição entre esses dois fatores, representado pela diminuição da energia livre de Helmholtz, F = U - TS ou de Gibbs, G = U - TS + PV, dependendo de como o sistema encontra-se (isto é, que tipo de "contato" ele tem com o ambiente, i.e., reservatório, na nomenclatura da física estatística). Em geral, e quase como regra, a energia livre favorece a diminuição da energia interna, portanto o maior empacotamento/ordenamento possível das partículas enquanto que a entropia favorece a desordem.

Obs.: Aqui cabe fazermos uma observação. Em alguns casos particulares, é possível termos ordem induzida pela entropia. Cilindros e bolas rídigas, mantendo a energia interna - ou temperatura - constante, o aumento de entropia leva ao ordenamento. Esse mecanismo foi discutido por L. Onsager (Prop. NY. Acad. Sci. 51, 627 (1949)) no estudo da transição de fase líquido-cristal nos anos 1940s. Mais recentemente, materia mole auto-formada apresenta esse mecanismo, quando a energia interna pode ser desprezada. Uma revisão desse caso pode ser encontrada no artigo de revisão de Daan Frenkel (Physica A 263 26-38 (1999)). Discutiremos explicitamente esse caso mais tarde.

O ordenamento que aparece quando o sistema minimiza a energia livre leva a quebras de simetria e o aparecimento de uma ordem que pode ser quantificada pelo parâmetro de ordem. Podemos distinguir dois casos gerais, quando a ordem é *posicional* e quando a ordem ocorre no *espaço de momentos (ondas)*. No primeiro caso, da ordem posicional, temos um efeito clássico, tendo como origem a interação entre as partículas. Alguns exemplos desse ordenamento são os cristais, cristais líquidos, ligas, entre outros. A transição de fase entre o sistema ordenado e o desordenado ocorre a temperaturas finitas, T > 0. É importante observar que sistemas quânticos também apresentam ordem posicional, como no caso das *ondas de densidade de carga (CDW - charge-density waves), ondas de densidade de spin (SDW - spin-density waves), cristal de Wigner*, entre outros. No caso do ordenamento ocorrer no espaço de momentos, nós temos um efeito quântico. O ordenamento ocorre em geral para sistemas macroscópicos onde $N \to \infty$. Entre os exemplos, podemos citar os líquidos de Fermi, os condensados de Bose-Einstein, supercondutores, etc. Para N finito o efeito do ordenamento se reflete na presença de potenciais de confinamento. Essencialmente, isso nos leva a estrutura de camadas. As transições de fase podem ocorrer em temperaturas finitas, mesmo que a transição de fase tenha natureza quântica. Essencialmente, isso significa que ela ocorre devido as flutuações térmicas clássicas. No outro caso, temos as transições de fase quânticas, que ocorrem a T = 0K. Nesse caso, as flutuações térmicas estão ausentes e o que temos são as flutuações quânticas, de origem no princípio de incerteza de Heisenberg.

Essa breve descrição exemplifica a complexidade que podemos ter na medida que a matéria se condensa. A questão que surge é como podemos descrever a matéria condensada partindo de princípios gerais - mas de forma nenhuma restringentes. Para isso, vamos discutir um exemplo ilustrativo, que servirá de paradigma.

6 O exemplo do H_2O

A discussão do caso da água segue a proposta de CL. Sabemos que a molécula da água leva a situações complexas, isso devido a não isotropicidade de sua molécula e a tendência de formar pontes de hidrogênio. Um exemplo mais simples seria um gás nobre, como o argônio. No entanto, a água é um dos sistemas mais estudado, inclusive recentemente, o que nos permite explorar melhor as ideias.

6.1 Vapor de água ou gás

Consideremos o sistema inicialmente a altas temperauras. Nesse caso, ele encontra-se completamente desordenado. No caso da água, temos um estado conhecido como vapor de água. Basicamente, a energia cinética domina sobre a energia potencial ou a interação entre as moléculas. O sistema é homogêneo e isotrópico. A densidade é constante e o sistema possui simetria translacional e rotacional completa. Uma de suas características fundamentais é que ele expande-se, ocupando todo o espaço, ou seja, possui pouca ou nenhuma correlação entre as moléculas. No caso de um gás ideal de partículas sem dimensão, as partículas não possuem nenhuma interação entre elas, ou seja, ignoram completamente a presença uma da outra.

Uma das consequências disso é uma característica usual do vapor de água, presente no nosso quotidiano e que não damos tanta atenção: nós não vemos o vapor de água. Há duas formas que nos permitiria ver o vapor de água, a absorção ou o espalhamento da luz. O vapor de água não possui nenhuma absorção na frequência do visível (nenhum nível de excitação nessa frequência). Quanto ao espalhamento, é necessário que tenhamos uma variação no índice de refração em uma certa distância. Como a densidade é constante, não há nenhuma variação e portanto nenhum espalhamento. Aqui vale uma ressalva, que se aplica no curso todo, exceto quando explicitado: por densidade constante estamos nos referindo a densidade média. Como sabemos da física estatística, sempre temos flutuações na densidade. No entanto, para haver um espalhamento observável, as flutuações devem ocorrer em uma escala de comprimento da ordem do comprimento da luz visível (500 nm), o que não é o caso. A Figura 9 mostra esquematicamente o resultado de um experimento de difração em um gás monoatômico, onde não esperamos nenhuma estrutura indicando correlação entre as partículas.



Figura 9: Difração em um gás monoatômico.

6.2 Água líquida

A medida que a temperatura baixa, não podemos mais ignorar as interações - atrativas - entre as partículas. A atração entre as partículas reforça as flutuações de densidade. Uma molécula prefere ficar numa região onde encontram-se outras moléculas e não onde há poucas moléculas. Como consequência, começa a formação de clusters. Diminuindo a temperatura, esses clusters tendem a crescer em amplitude e demoram mais para decair, mantendo-se presentes por um tempo mais longo. Em outras palavras, maiores são as flutuações, mais tempo elas levam para se desenvolverem e mais tempo levam para decair: a sua dinâmica torna-se mais lenta. Ainda podemos recuperar a densidade uniforme esperada para o gás mas para isso temos que realizar medias sobre distâncias maiores. O resultado desse processo é a formação de uma outra fase fluida, a fase líquida, que distingue-se da fase gasosa principalmente pela densidade, que é muito maior.

Consideremos o caso específico de um recipiente com vapor de água a densidade de 0, 322 g/cm³. A medida que a temperatura diminui, as flutuações de densidade aumentam e persistem por um tempo maior. O sistema não tem mais uma aparência homogênea. Há regiões com maior e menor densidade. Quando essas regiões adquirem o tamanho do comprimento de onda do visível, a luz (visível) espalha-se nessas flutuações e o sistema parece "leitoso" (o nome origina-se no fato que o leite possui gotas de gordura da ordem de um micron, que é comparável com o comprimento de onda do visível, ~ $0, 5 \mu m$). Continuando a diminuir a temperatura, as flutuações aumentam cada vez mais. No entanto, é importante ressaltar, que sobrevivem flutuações de todos os tamanhos, fazendo com que a opalescência, uma vez surgindo, ela permaneça. Com o aumento do tempo de vida das flutuações, elas têm tempo para deslocarem-se devido a gravidade: as regiões mais densas vão para a parte inferior do recipiente e as menos densas para a parte superior, com as duas fases separando-se. Com essa separação de fases, estas ficam homogêneas e não espalham mais a luz. A diferença no índice de refração entre as duas fases, no entanto, faz com que ela espalhe a luz, tornando a separação entre as fases visível.

Aqui temos que fazer duas observações. Primeiro, essa mudança de fase, gás-líquido, é diferente da maior parte das mudanças de fase que discutiremos. Nesse caso, a simetria das duas fases é a mesma, não havendo nenhuma quebra de simetria nem, consequentemente, surgindo um parâmetro de ordem. Isso é bem conhecido da física estatística e reflete-se no diagrama de fase da água apresentado na fig. 22. Essencialmente, a linha de separação entre a fase líquida e a gasosa termina em um ponto (ponto crítico). Isso permite que possamos passar de uma fase para outro seguindo um caminho contínuo, sem cruzar a linha de transição de fase. Isso caracteriza as chamadas transições de fase de primeira ordem. Por quê então temos uma mudança de fase? A diferença entre cada uma dessas fases, gás (vapor) e líquido, é nítida e intuitiva. Resta entendermos do ponto de vista microscópico. É certo que as correlações desempenham um fator fundamental e alteram qualitativamente o comportamento macroscópico. Retornaremos a esse ponto logo mais. Antes, vamos a nossa segunda observação.



Figura 10: Diagrama de fase da água. Extraído de CL.

A discussão que fizemos da transição de fase considerou a água na densidade crítica em um recipiente fechado. Se estivermos em outra condição, o comportamento é diferente. A medida que a temperatura diminui, temos uma mudança *descontínua* no estado estável termodinâmico na medida que a linha de transição de fase gás-líquido é cruzada. O que acontece é que algumas flutuações, raras inicialmente, dão origem a formação de gotas da fase líquida. A medida que a temperatura diminui, essas gotas crescem embora não sobrevivam muito tempo. Quando a linha de transição de fase é cruzada, essas gotas crescem e aumentam seu tempo de duração. Quando elas atingem um certo tamanho crítico, elas não decaem mas começam a absorver outras gotas menores e também moléculas de gás, aumentando de tamanho. O tamanho dessas gotas é determinado pela cinética e pela velocidade na qual as moléculas podem difundir para dentro e para fora da superfície da gota. Essas gotas, em geral, nucleiam-se em torno de partículas de pó ou moléculas de sal. Aqui, novamente, quando as gotas adquirem tamanho comparável com o comprimento de onda da luz, essa espalha-se e o sistema adquire um aspecto "leitoso". Essa é a razão pela qual as nuvens tem a coloração esbranquiçada que conhecemos. Embora o efeito final seja semelhante, não temos aqui o efeito de opalescência do ponto crítico. As gotas crescem mais rapidamente que as flutuações do ponto crítico. Essa é uma das diferenças importantes entre as transições de fase de segunda ordem ou contínuas. A figura 11 mostra esquematicamente a formação das gotas e a relação de tamanho crítico da gota. Para uma discussão mais detalhada, ver o capítulo 11 do livro do Sethna (ref. 17).

O que acontece com as propriedades físicas durante a transição de fase? Sabemos, e é intuitivo, que se aplicamos pressão em um gás, sua densidade muda facilmente, o gás é compressível. A situação é bem diferente no líquido, o qual é quase incompressível. No ponto crítico, as duas fases, gás e líquido, estão em equilíbrio. Uma pequena variação de pressão transforma uma quantidade de gás em líquido sem custo energético. Ou seja, uma pequena pressão provoca uma grande mudança na densidade. Há uma divergência na taxa de variação da densidade com a pressão, ou seja a compressibilidade ($\beta \equiv -(1/V)\partial V/\partial p$) é divergente. Essa é uma das características que determinam as transições de fase contínuas: uma grandeza física, generalizada por susceptibilidade (aqui, a compressibilidade), é divergente na temperatura crítica. A observação dessa divergência é a opalescência crítica e é uma outra manifestação associada a divergência de tamanho e redução da dinâmica das flutuações.



Figura 11: Esquerda: Esquema da formação de gota. Direita: relação do tamanho da gota com sua estabilidade. G é a energia livre de Gibbs, R o raio da gota, σ a tensão superficial, ρ a densidade da água líquida e T_c a temperatura crítica. Extraído do Sethna (ref. 17).

A fase líquida apresenta forte correlação entre as partículas (moléculas, no caso da água). Aqui não é apenas a interação atrativa que domina. Com as moléculas ficando cada vez mais próximas, a parte repulsiva começa a desempenhar um papel importante. Essa repulsão tem sua origem na penetração dos orbitais de moléculas diferentes, levando a repulsão eletrostática entre os núcleos mas principalmente a repulsão devido ao princípio de exclusão de Pauli, que impede que partículas de mesmo spin ocupem o mesmo estado. A atração entre moléculas em geral é do tipo dipolodipolo e, como discutimos, no caso da água, a polarização da molécula tende a formar pontes de hidrogênio, ou seja, o átomo de oxigênio adquire uma densidade de carga negativa devido aos dois orbitais que não participam das ligações o qual é atraído ao hidrogênio positivo da molécula vizinha. Se deixarmos esse aspecto de lado, o qual é de extrema importância para as características da água, e pensarmos em um modelo simples que mais se aproxima do caso do argônio, o potencial repulsivo pode ser simulado por um potencial de esferas rígidas. Esse modelo simples é suficiente para descrever muitas das características mais importantes dos sistemas líquidos e sólidos. A parte atrativa procura aproximar o máximo possível as partículas uma das outras. A repulsão tipo esfera rígida determina as configurações da distribuição das partículas. A consequência é a tendência, inicial, das partículas formarem triângulos e depois tetraédros e finalmente preencher as faces

triangulares dos tetraédros para formar clusters de grandes dimensões. Dois fatos importantes impedem a formação desses clusters (de grandes dimensões). O primeiro, que sempre estará presente, é a temperatura finita. O sistema não se estabiliza com a menor energia interna mas sim com a menor energia livre. Ou seja, o movimento das partículas com a temperatura finita desestabiliza a formação da ordem local. O outro aspecto, que terá grande importância em muitos sistemas, está no fato que o empacotamento mais denso possível formando tetraédros com todas as faces triangulares não pode crescer indefinidamente sem apresentar vacâncias. Em outras palavras, o empacotamento mais denso obedecendo as condições de atração local não é compatível com as condições exigidas para um empacotamento mais denso em grande alcance. Nessas condições ocorre o que costumamos chamar de *frustração*. A competição entre a parte atrativa da interação e a parte repulsiva pode ser mensurada se olharmos para uma grandeza física que é a correlação entre as partículas. Basicamente, medimos a probabilidade de encontrarmos uma outra partícula próxima de outra partícula, considerada como origem. Definiremos melhor essa grandeza mais tarde. Vamos visualizá-la agora apenas qualitativamente. A figura 12, extraída do CL, mostra a função de distribuição radial G(r) ou q(r) para a água líquida medida por difração de raios X para diferentes temperaturas, entre 4 °C e 200 °C utilizando como fonte de raios X a linha monocromática do MoK α . O resultado mostra uma depressão após a primeira molécula voltando a ter forte correlação em torno da distância intermolecular quando volta a ter uma depressão, oscilando depois. Essa estrutura mostra a correlação existente entre as moléculas da água, simulada no modelo utilizado para o cálculo teórico. O modelo que melhor se adaptou mostra uma estrutura da água baseada na rede do gelo-I com os átomos de O formando uma estrutura tetraédrica com outros átomos de O, mantendo a estrutura hexagonal do gelo, por simplicidade. Resultado mais recentes foram obtidos utilizando como fonte de raios X a emissão sincrotrônica do ALS (Advanced Light Source, linha de luz 7.3.3). As figs. 13-15 mostram os resultados obtidos. Aqui temos uma diferença importante na metodologia de modelar os resultados experimentais. Tradicionalmente. os resultados eram discutidos diretamente a partir dos dados experimentais da intensidade da difração em função do vetor de onda e a função de correlação no espaço real era obtida diretamente

a partir desses dados. Assim foram obtidos os dados da fig. 12. Hura e colaboradores (ref. 19) trabalharam na reprodução teórica dos dados experimentais diretamente. Isso porque as incertezas experimentais, a dificuldade de precisar os pesos das contribuições das correlações OO, OH e HH e o truncamento experimental no valor do momento, impedem obter as funções de correlação diretamente dos dados experimentais com a precisão necessária. A partir do modelo que melhor reproduziu os dados de difração, as funções de correlação foram obtidas. O modelo utiliza a teoria do funcional de densidade baseado em funções no espaço de configurações e modelos clássicos da água. Esses modelos, como no caso das refs. 18 e 20, partem das diferentes estruturas do gelo, sendo a mais comum a já descrita, com estruturas tetraédricas nas ligações dos oxigênios, formando anéis hexagonais conectados. Na figura 14 vemos o padrão de intensidade da difração em função do momento Q, comparando os resultados de 2003 no ALS com os dados obtidos por Narten e colaboradores em 1971. A comparação mostra a melhor definição e precisão dos dados atuais. A figura 15 mostra as funções de correlação OO $(g_{OO}(r))$ e OH $(g_{OH}(r))$ obtidas para diferentes temperaturas. Fica claro que a medida que a temperatura diminui a correlação aumenta. No caso OO, observamos um forte pico a 3, basicamente o diâmetro do átomo de O. A medida que a distância aumenta, a correlação diminui, mas podemos ainda observar o que seria os segundos e terceiros vizinhos das moléculas de água. A grandes distâncias a tendência é recuperarmos a homogeneidade do líquido. No caso OH observamos a forte correlação a pequenas distâncias, basicamente a distância entre o oxigênio e o hidrogênio da mesma molécula. Uma forte depressão se segue e uma forte correlação aparece novamente com os hidrogênios das primeiras moléculas vizinhas.



Figura 12: Função de correlação da água obtida por difração de raios X por Narten et al em 1967 (ref. 18) e modelo da água utilizado nos cálculos. Extraído de CL.



Figura 13: Esquerda: aparato experimental para o espalhamento de raios X. Direita: padrão de espalhamento de raios X da água obtido com raios X de 12,8 keV (ref. 19).



Figura 14: Resultados experimentais obtidos no ALS (cinza) para diferentes temperaturas comparados com os resultados obtidos por Narten (ref. 20)(vermelho) para diferentes temperaturas: (esquerda) 2 C, (centro) 44 C e (direita) 77 C. As temperaturas das medidas de Narten et al são 4 C, 50 C e 75 C, respectivamente. Extraído de CL.



Figura 15: Funções de distribuição no espaço real calculadas teoricamente a partir do modelo que melhor reproduziu os dados da figura . Direita: Oxigênio-Oxigênio $(g_{OO}(r))$. Esquerda: Oxigênio-Hidrogênio $(g_{OH}(r))$. Temperaturas: 2 C (vermelho), 44 C (cinza cheia) e 77 C (preta tracejada). Ref. 19.

6.3 Água cristalizada: gelo

A medida que a temperatura diminui, a água torna-se gelo. A primeira observação que todos podemos fazer é que a água deixa de ser fluida e adquire uma rigidez mecânica. Na escala microscópico a diferença é fundamental: as moléculas do gelo apresentam uma estrutura uniforme, com uma repetição periódica de um padrão. A fig. 19 mostra a estrutura molecular do gelo, com uma estrutura hexagonal mantendo um arranjo quase tetraédrico localmente. A estrutura hexagonal tem consequências que são observáveis macroscopicamente: as facetas planas do gelo, características de todo cristal, e a simetria de rotação sêxtupla dos cristais de gelo que podem ser observadas em flocos de neve (fig. 16). A estrutura cristalina fica caracterizada pela difração de raios X. Varshney e colaboradores (ref. 21) estudaram a difração do gelo em condições de congelamento, medidos por difração de raios X no Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory (EUA) (fig. 17). O que nos interessa aqui é a formação clara dos picos de difração de Bragg, característicos da estrutura cristalina, com periodicidade em toda a amostra, contrário do caso da água onde a correlação acontece apenas localmente. Vale comentar aqui que o resultado estudado mostra a existência de uma pressão no gelo, possivelmente característico do processo de congelamento. A



Figura 16: Foto de um floco de neve. National Geographic.

figura 18 mostra o resultado de modelagem dos picos de difração de raios X, onde uma tensão da ordem de 2-3 kbar é necessária para melhor reproduzir os dados experimentais.

Finalmente, para comparação, mostramos esquematicamente a estrutura molecular do gelo e da água, onde podemos observar a correlação de curto alcance da água, que lembra a estrutura do gelo.



Figura 17: Difração de raios X do gelo. Ref. 21.

Figura 18: Modelagem da difração de raios X do gelo. Ref. 21.

Figura 19: Comparação de modelo para a água (esquerda) e o gelo (direita).

6.4 Linha de Frenkel e linha de Widom

Embora não seja objeto da nossa discussão introdutória, vamos mencionar aqui alguns esforços na tentativa de entender o que acontece na "continuação" do ponto crítico da água. Nessa região não temos mais uma transição entre gás e líquido mas a existência de uma única fase normalmente denominada *fluído supercrítico*. Durante muito tempo foram feitos esforços para entender o que acontece nessa região e se há alguma modificação no comportamento do fluído na medida que se atravessa o diagrama de fase (P,T). A extensão do ponto crítico é conhecida como a *linha de Widom*. Ela está associada a existência de um máximo no calor específico a pressão constante do fluido. Recentemente, Simeoni e colaboradores (ref. 23) apresentaram dados de espalhamento inelástico de raios X (IXS - *inelastic X rays scattering*) em argônio líquido associados com resultados de simulação de dinâmica molecular mostrando que há um comportamento diferenciado na velocidade de ondas acústicas nanométricas quando medido acima e abaixo da linha de Widom. A figura 20 mostra a mudança qualitativa na dispersão da velocidade do som como medida por Simeoni e colaboradores. A figura 21 mostra resultados do calor específico a pressão constante e resultados de simulações indicando a existência da linha de Widom e sua extrapolação para temperaturas e pressões mais altas. O importante a salientar aqui é que o que observamos é uma modificação no comportamento de grandezas termodinâmicas sugerindo uma transição qualitativa no fluido quando cruzamos a linha de Widom de fluido tipo-líquido para fluido tipo-gás.

Mais recentemente, Brazhkin e colaboradores (ref. 24) discutem a existência do que eles vão chamar de uma linha de Frenkel. Essa linha estende também o ponto crítico dividindo o fluido supercrítico em dois comportamentos, tipo-líquido e tipo-gás. Brazhkin e colaboradores argumentam que essa linha diferencia-se da linha de Widom em vários aspectos. Fundamentalmente, ela é uma linha que diferencia o comportamento *dinâmico* do fluido. A figura 22 mostra a linha de Frenkel como proposta por eles e a figura 23 mostra resultados de simulação que exemplificam o comportamento distinto nas duas regiões. A grandeza física proposta é o tempo de relaxação do líquido τ , que é o tempo medio entre dois saltos atômicos consecutivos no líquido em um certo ponto do espaço. Cada salto pode ser visualizado aproximadamente como um salto de um átomo de sua região onde está confinado para uma nova posição com subsequente relaxação da região de confinamento. Esse tempo de relaxação determina as propriedades fluidas do líquido, como sua viscosidade η e o coeficiente de difusão D. A dinâmica proposta para o líquido é uma combinação entre vibrações do tipo-sólido e um movimento balístico característico de um gás. A altas temperaturas, o movimento tipo sólido desaparece sendo dominado pelo movimento balístico enquanto que a baixas temperaturas domina a dinâmica tipo sólido. Essa mudança qualitativa de comportamento caracteriza a transição da linha de Frenkel. A figura 24 com dados obtidos de simulação numérica exemplifica esses comportamentos. Brazhkin e colaboradores argumentam que a linha de Frenkel não pode ser confundida com a linha de Widom também porque a linha de Frenkel existe mesmo em sistemas onde não há ponto crítico (ver fig. 22). Além disso, a linha de Widom não é bem definida, dependendo da grandeza termodinâmica para a qual ela é considerada e não pode ser estendida para altas pressões e temperaturas como a linha de Frenkel (ver fig. 24).

Apesar da diferença qualitativa no comportamento do fluido supercrítico, tanto na linha de Widom (termodinâmica) como na linha de Frenkel (dinâmica), não há uma transição de fase no sistema. A natureza desse comportamento, o claro significado das linhas de Widom e de Frenkel, e suas implicações na compreensão dos estados da matéria condensada, ainda permanecem a serem estabelecidos.

Figura 20: Dispersão do som em função da pressão para o fluido argônio a 573 K medida por espalhamento inelástico de raios X (símbolos cheios) e simulação de dinâmica molecular (símbolos vazios). A linha pontilhada representa a linha de Widom. Ref. 23.

Figura 21: Diagrama $P/P_c \times T/T_c$ para vários fluídos. A linha cheia representa a linha de coexistência media líquido-vapor para o argônio, neônio, nitrogênio e oxigênio. A linha vermelha é a linha de Widom para o argônio como obtido por meio de dados do NIST até a maior temperatura onde o máximo de $C_P \times P$ pode ser identificado ($T = 470 K; T/T_c = 3, 12$) (ver inset) e extrapolado a partir dessa temperatura (pontos vermelhos). Ref. 23.

Figura 22: Diagrama de fase P-T para (a) substância normal e (b) sistema sem a linha de fervura e sem ponto crítico líquido-gás. Ref. 24.

Figura 23: (a) Exemplos de trajetórias de partículas (em coordenada x) para o líquido de Lennard-Jones em diferentes condições ($\rho_c = 0, 314, T_c = 1, 31$).(b)-(e) mostra diferentes fragmentos de (a). (b) e (c) correspondem a estados rígidos onde as vibrações estão presentes e (d) e (e) correspondem a movimento com colisões em estados não-rígidos. Ref. 24.

Figura 24: Diagramas de fase $T - P \in T - \rho$ para um líquido de Lennard-Jones (simulação), a linha de Frenkel e os pontos calculados de máximos da expansão térmica α , flutuações ζ e da capacidade térmica isobárica c_P . Os dados experimentais para o Ar e o Ne são mostrados na figura (a). Ref. 24.

6.5 Quebra de Simetria e rigidez

A principal diferença entre o líquido e o gelo cristalino está na correlação das partículas que refletem a simetria da distribuição das mesmas. No líquido, temos uma correlação de curto alcance. Mas, uma vez que nos deslocamos para qualquer ponto do espaço (no líquido), encontramos a mesma correlação. Ou seja, o líquido possui simetria isotrópica e homogênea. No cristal isso difere radicalmente. Se fizermos uma translação no espaço por um valor inteiro dos vetores que caracterizam a rede cristalina, recuperamos a mesma correlação. No entanto, se fizermos a translação por um valor menor que os vetores fundamentais, a correlação encontrada é completamente diferente e o sistema físico não tem a mesma aparência. A forma de medirmos isso é o espalhamento de raios X, cujos resultados discutimos nas sub-seções anteriores. Basicamente, o espalhamento mede a transformada de Fourier do elemento de matriz $\langle \vec{k} | amostra | \vec{k'} \rangle$. Isso porque o espalhamento entre a onda incidente $|\vec{k} > e$ a onda espalhada $|\vec{k'} >$ nada mais é que a transformada de Fourier da perturbação realizada na amostra calculada em $\vec{k} - \vec{k'}$. A formação dos picos de Bragg só são possíveis devido a superposição (quase) infinita da difração nos diversos planos atômicos. É a existência da simetria de longo alcance que permite a formação desses picos.

A transformada de Fourier depende apenas das posições relativas. Se fizermos um deslocamento da amostra inteira, nada vai se alterar. No entanto, devemos esperar flutuações térmicas das moléculas em torno da sua posição cristalina. No limite (de baixas temperaturas) temos também as flutuações quânticas. Podemos estimar essas flutuações a uma certa temperatura se fizermos uma aproximação contínua para o gelo. Ou seja, vamos considerá-lo como um meio elástico e utilizarmos o teorema de equipartição de energia. Sendo um meio elástico, consideramos uma distorção da célula unitária descrita pela deformação x/a onde a é o parâmetro de rede característico (simplificamos a discussão a uma dimensão). Ou seja, a célula unitária é deformada na direção-x pelo valor x em relação a célula unitária vizinha; a deformação é definida como o valor relativo dessa deformação em relação a distância inicial entre as células vizinhas. Aqui é importante fazer a seguinte observação: a existência de um contínuo de deformações, caracterizadas por uma variável contínua, x, está diretamente associado ao fato que na transição da fase líquida para a fase cristalina/gelo houve a quebra de uma simetria contínua. A tensão, ou força por unidade de área para criar essa deformação é Gx/a, onde G é o módulo elástico (tanto para expansão como compressão) que mede a rigidez do sistema físico. A força na célula unitária é $-a^2Gx/a \equiv -kx$, onde definimos a constante de mola $k \equiv Ga$. O teorema de equipartição estabelece que a energia potencial média de um oscilador harmônico a temperatura T é $k \langle x^2 \rangle /2 = k_B T/2$, ou seja, o deslocamento quadrático médio é $\langle x^2 \rangle \propto k_B T/Ga$. Se o modo elástico é nulo, o deslocamento quadrático diverge. Se o deslocamento quadrático for da ordem da constante da rede a, os picos de Bragg são destruídos. De onde podemos afirmar que a rigidez é uma condição necessária para a existência da periodicidade. Esse resultado pode ser generalizado para qualquer fase que quebra uma simetria contínua. Sempre que isso ocorrer, vai aparecer uma nova rigidez a qual está associado uma constante elástica (no limite contínuo) a qual impede que as flutuações térmicas (ou quânticas) destruam o novo estado.

A água (ou gás) apresenta densidade homogênea. Ou seja, qualquer ponto que consideremos, apresentará a mesma probabilidade de encontrarmos uma molécula. Essa situação, novamente, é completamente diferente no cristal. As moléculas apresentam posições (relativamente, como vimos) fixas uma em relação as outras. É certo que podemos deslocar o cristal como um todo sem alterar a energia do sistema (rigidez). Mas uma vez escolhendo a posição de uma molécula, todas as outras ficam determinadas. Não há, no entanto, nenhuma preferência, a priori, sobre qual a posição inicial a ser escolhida. Deve haver um mecanismo que permita restaurar a simetria quebrada. A energia relacionada com a distorção da célula ou da periodicidade do sistema depende do deslocamento relativo das moléculas. Como associamos a energia de deformação a uma deformação elástica, devemos imaginar que os modos dinâmicos do sistema sejam ondas elásticas. Ondas de som devido a compressão do meio existem tanto no gelo como na água. A diferença entre os dois sistemas está na existência de ondas de som de cisalhamento, que só existem no gelo, justamente devido a rigidez de cisalhamento existente nessa fase. Esses modos têm frequência ω que varia linearmente com o vetor de onda, $\omega = v_s q$, onde v_s é a velocidade do som e $q = 2\pi/\lambda$. No limite de grandes comprimentos de onda, a frequência ou energia do modo tende a zero. Ou seja, não há força restauradora contra o deslocamento de grandes comprimentos de onda. Isso pode ser visualizado como sendo um deslocamento infinitesimal do comprimento de ligação das moléculas estendendo-se por um grande número de moléculas ou ligações químicas. Ou ainda, o deslocamento de translação uniforme do sólido não custa nenhuma energia. A origem da rede cristalina do gelo pode estar em qualquer lugar. Mas uma vez que a determinamos, as demais posições moleculares estão fixadas. O estudo desse modo em grandes comprimentos de onda é conhecido como modo hidrodinâmico com frequência nula. Ele é outra manifestação da quebra de simetria contínua.

6.6 Deslocamentos - defeitos topológicos

Uma outra propriedade que é visualmente observável no gelo é que ele *desliza*. Embora não temos, no Brasil, a experiência direta, sabemos que o deslizamento nos glaciais é comum. A deformação que discutimos na seção anterior está associada aos modos elásticos. Uma vez que a tensão aplicada é relaxada, o sistema retorna a situação inicial. Isso, no entanto, só ocorre se a tensão aplicada for fraca. Se a tensão for forte o suficiente, o sistema se deforma permanentemente. Enquanto que no primeiro caso tínhamos uma deformação *elástica*, agora temos uma deformação *plástica*.

A primeira descrição que nos vem a mente para esse efeito é que a tensão permite a quebra de todas as ligações químicas no plano do cristal, permitindo o deslizamento de um plano sobre o outro. Essa tensão pode ser obtida por meio do módulo de cisalhamento. No entanto, o que observamos é que o deslizamento ocorre para energias muito menores, até cinco ordens de grandeza inferiores. A possível descrição para isso é que apenas as ligações associadas a uma linha finita são necessárias serem quebradas, como exemplificado na figura 25. Essencialmente, se cortarmos metade das ligações no plano, movermos o plano um parâmetro de rede e então re-ligarmos as ligações, nós teremos movido o plano mas a um custo energético menor. Podemos então mover esse defeito linear, conhecido como *deslocamento*, mais eficientemente uma vez que ele consiste em quebrar uma linha de ligações e religá-las um sítio depois. Com isso, o plano desloca-se um pouco. O resultado é um movimento de deslocamento. É o que permite o gelo deslizar acima e abaixo do plano. O resultado energético é o custo de uma linha de ligações mais uma certa quantia de energia de deformação. O deslocamento criado é determinado pela natureza e topologia da variedade de deslocamentos que mantém a energia do sólido inalterada. Isso caracteriza um *defeito topológico*. Os defeitos topológicos são também uma característica da quebra de uma simetria contínua.

Figura 25: Deslocamento de borda no gelo. Ref. 22, extraído de CL.

7 Universalidade do exemplo da água e um programa para o estudo das fases condensadas

O exemplo da água é bastante útil para refletirmos sobre um programa de estudo das diversas fases da matéria condensada. Vamos tentar alinhavar os principais pontos. Em primeiro lugar, temos uma competição entre a energia cinética (temperatura) e a correlação das partículas. Diminuindo a temperatura, temos transições de fase para estados onde as correlações são mais importantes. No caso, observamos dois tipos de transições de fase: contínuas como no caso da transição líquidogás na densidade crítica ou descontínuas como no caso da água na temperatura de ebulição. As transições contínuas caracterizam-se pela divergência de várias grandezas físicas como o tempo de relaxação, susceptibilidades e comprimentos característicos do sistema. No caso das transições descontínuas, o fenômeno de nucleação (formação de gotas) domina. Ainda no nosso exemplo, a mais baixas temperaturas, temos um outro tipo de transição de fase, de segunda ordem, onde há quebra de simetria. No caso da transição água-gelo temos a quebra de uma simetria contínua (translação). Com isso, uma nova ordem no sistema aparece, a periodicidade do cristal, a qual reflete a existência de uma rigidez, no caso o módulo elástico do gelo, e os modos dinâmicos de baixa frequência, que são as ondas de som de cisalhamento. Esses últimos permitem o sistema retornar a simetria anterior. No entanto, essas excitações elementares podem ser muito suaves para alterar a rigidez. Defeitos topológicos se fazem presente e podem quebrar a rigidez da nova fase.

A complexidade que a água apresenta nos faz retomar a tentativa de resolvermos a equação 1 exatamente e o inevitável fracasso dessa tentativa. Para isso, podemos novamente citar Anderson (PA, p. 30):

"...The error into which one must not fall is to attempt to calculate the properties of one state of matter by methods suitable only to another. Between the two there must invariably exist a discontinuity if the system is large enough, and there is therefore no reason to expect convergence of the right method in the wrong domain....

"But the most sever abuse by far of this principle has been the growth of the "quantum chemistry" approach to condensed matter physics: 'If I can just compute the electronic state of some large but finite cluster of electrons and atoms, at absolute zero, with giant machines, that is all that I need to do.' Such a calculation, however, will in general not demonstrate the existence or not of a broken symmetry, which in principle is ascertainable only in the $N \to \infty$ limit. Clearly, computation must come after understanding, not before."

O destaque sublinhado é de minha parte. Partindo do exemplo da água e, tendo fortemente em mente a observação acima de Anderson, podemos propor uma metodologia para entendermos os estados da matéria condensada. Antes, porém, vamos mencionar um outro exemplo. O caso da água não apresenta a quebra de simetria discreta. Um exemplo tradicional para essa situação é o modelo de Ising. Essencialmente, nesse modelo, a cristalinidade do sistema permanece inalterada mas cada sítio possui um spin que pode assumir um de dois valores: spin up ou spin down. A correlação entre os spins ocorre apenas entre os primeiros vizinhos. A altas temperaturas a correlação não é importante e todos os spins encontram-se não alinhados aleatoriamente. A magnetização media é nula. A medida que a temperatura baixa as correlações começam a dominar. A temperatura tendendo a zero temos dois estados fundamentais possíveis: todos os spins up ou todos os spins down. No entanto, não há excitações de baixa energia que levem o sistema de um estado fundamental para o outro. As excitações elementares são as paredes de domínios que separam as regiões de spin up e down. Nesse caso, portanto, não temos as excitações de baixa energia caracterizadas pela rigidez ou modos hidrodinâmicos de baixa frequência.

Temos ainda um outro tipo de classificação de simetria que é importante considerar, a qual depende da localização da operação de simetria. A simetria pode ser global, isto é, a operação de simetria altera igualmente todo o ponto do espaço ou tempo ou ela pode ser local, quando as operações de simetria afetam cada ponto independentemente. A simetria de calibre pode ser tanto local quanto global, por exemplo. A tabela 1 exemplifica algumas das simetrias e as propriedades físicas associadas. A tabela 2mostra algumas simetrias e a consequência da quebra de simetria, os sistemas físicos associados e modos elásticos (tabelas equivalentes mas mais completas podem ser encontradas em PA e DG).

	Fluid	Nematic	Smectic-A	Crystal	Heisenberg magnet	Superfluid	Ising magnet
Broken symmetry	none	rotational	1D translation	3D translation	rotational	phase	up-down
New order	none	orientational	1D periodic density	3D periodic density	spin	condensate wave function	spin
Rigidity	none	rotational elastic constant	layer modulus	shear modulus	spin-wave stiffness	superfluid density	-
New modes	none	diffusive orientational	second sound -undulation	shear sound	spin wave	second sound	-
Defects	none	disclinations, hedgehogs	dislocations	dislocations	hedgehog	vortices	domain walls

The Ising magnet has a broken discrete symmetry and no new rigidity or modes.

Tabela 2: Exemplos de algumas fases com quebra de simetria e suas propriedades. Extraído de CL.

Quebra de ergodicidade O exemplo da água trás também uma transição de fase onde não temos uma quebra de simetria. Embora seja nítida a diferença entre o líquido e o gás, inclusive intuitivamente, não há nenhuma diferença de simetria nos dois sistemas. Ambos possuem completa simetria espacial, tanto translacional como rotacional. Outros exemplos que se enquadram nessa situação são as transições líquido-vidro e paramagnético-vidro de spin. Aqui devemos recuperar o conceito de *ergodicidade* da mecânica estatística. Está claro que quando há quebra de simetria o sistema quebra a ergodicidade e só podemos considerar esse conceito se excluirmos do espaço de fase todos os pontos relacionados com as leis de conservação que o sistema possui. Esse mesmo conceito é importante no caso das transições de fase onde não há quebra de simetria. A ergodicidade pode ser quebrada pela compartimentalização do espaço de fase, de tal forma que algumas partes do espaço de fase ficam inacessíveis (quando há quebra de simetria) ou somente acessíveis com muita dificuldade (quando não há quebra de simetria mas há mudança de fase). As transições para os líquidos, vidros e vidros de spin são exemplos de quebra de ergodicidade no espaço real. Já a transição metal-isolante está associada a quebra de ergodicidade no espaço de momentos. Em todos esses casos, há uma quebra de ergodicidade embora a simetria do sistema permaneça a mesma. E possível generalizarmos o conceito de quebra de simetria para incluir a quebra de ergodicidade, ou seja, uma assimetria na distribuição no espaço de fase. No entanto, essa é uma área ainda está em desenvolvimento.

Finalmente, temos que considerar os últimos desenvolvimentos e o surgimento de um novo tipo de ordem. O primeiro caso é o Efeito Hall Quântico Fracionário (FQHE- Fractional Quantum Hall Effect). Esse efeito, descoberto em 1982 por Tsui e colaboradores (ref. 25), tem características diferentes do que costumávamos considerar na matéria condensada e exigiu novos desenvolvimentos para sua compreensão. Um dos aspectos fundamentais e que nos interessa aqui é que o FQHE apresenta muitas fases diferentes a temperatura nula as quais possuem a mesma simetria. Ou seja, a teoria de quebra de simetria não permite descrever a situação física. Entre os novos desenvolvimentos introduzidos para lidar com esse problema, o que nos interessa mais no nosso programa de estudo é a introdução de uma ordem quântica/topológica. Mais recentemente, novos sistemas físicos apresentam uma ordem topológica e têm sido objeto de intensa investigação (refs. 26 e 27).

Podemos sintetizar agora uma metodologia para estudar a matéria condensada ou, pelo menos, boa parte dela, baseado no conceito de quebra de simetria e tendo o exemplo da água como inspiração/paradigma. A tabela 3 sintetiza a ideia básica do curso.

Tabela 3: Diagrama dos estados de energia da matéria condensada esquematizados em função do conceito de quebra de simetria. Extraído de DG.

8 Modelos e aproximações

O estudo da matéria condensada requer resolvermos um sistema de muitas partículas correlacionadas. Encontrar o estado fundamental desse sistema é um trabalho considerável. Encontrar as suas excitações elementares ou seus estados excitados, pode ser uma tarefa intransponível. É necessário encontrarmos formas de nos aproximarmos da solução mantendo um certo grau de controle nas aproximações. A teoria do líquido de Fermi, introduzida por Landau, é uma primeira aproximação que nos permite considerar sistemas de muitas partículas interagentes. Essencialmente, partimos do gás de partículas não interagentes e ligamos a interação adiabaticamente. A teoria de Landau nos diz que podemos fazer uma associação um-a-um entre os estados do sistema não-interagente e os novos estados após considerarmos a interação. Esses novos estados são quasepartículas com a característica interessante de serem pouco interagentes e, portanto, no limite podem ser considerados como um gás livre de quase-partículas ou tratar suas interações (fracas) perturbativamente.

A forma mais simples de tratarmos problemas de muitas partículas interagentes é quando estamos interessados em medias em grandes comprimentos de onda. Nesse caso, as flutuações, em geral, podem ser desprezadas e podemos aplicar o que se convencionou chamar de *teoria do campo medio*. Esse modelo basicamente trata o sistema físico como um contínuo e será de grande importância para nós. Em geral, ele permite uma descrição adequada do sistema físico nas fases a baixas e altas temperaturas. A situação muda quando consideramos as regiões críticas, de transição de fase, no entanto, as flutuações tornam-se importantes, na verdade fundamentais. Nesse caso, teorias de campo medio não são mais suficientes. Leis de escala e universalidades tornam-se importantes. Mais precisamente, a teoria de grupo de renormalização será fundamental.

Devemos salientar que a importância das flutuações depende crucialmente da dimensão do sistema. Quanto maior a dimensão, menos importante são as flutuações. No limite extremo de uma dimensão, as flutuações destroem todas as ordens de longo alcance e as transições de fase. O problema aqui é simplesmente uma questão de conectividade. Em uma dimensão só é possível passar a informação de um extremo a outro do sistema se não há nenhuma ruptura no caminho. Para um sistema infinitamente longo, qualquer flutuação interrompe o fluxo da informação. A única ordem possível, portanto, é a zero Kelvin, quando não há nenhuma flutuação térmica (pensando no sistema classicamente). Em duas dimensões, no entanto, há outros caminhos possíveis para o fluxo de informação, embora menos do que em três dimensões. As flutuações são suficientemente fortes para destruir a ordem de longo alcance em duas dimensões mas não o suficiente para impedir as transições de fase. Ainda, as flutuações não destroem a ordem de longo alcance para sistemas que quebram simetrias discretas.

9 Um pouco de história

Como já comentado, o estudo da matéria sólida ou, mais amplamente, a matéria em estado condensado, foi uma área de grande aplicação da mecânica quântica. Por muitos anos, ela foi vista apenas como uma área de aplicação dos princípios físicos. Foi somente mais adiante que ela ganha o status de uma área de pesquisa própria. Nos anos 1930-1940 ela ganha o status de uma área de pesquisa própria, com a descrição dos sólidos (cristalinos) por meio de bandas e com isso explicando a diferença entre os isolantes e os condutores. Em 1940, F. Seitz publica um dos primeiros livros fundamentais na área, "Modern Theory of Solids". Finalmente, podemos simbolizar o novo status da física do estado sólido com a criação da Divisão da Física de Estado Sólido pela Sociedade Americana de Física (American Physical Society - APS) em 1947. Com o crescimento do estudo de outros sistemas, como metais líquidos, helio líquido, cristais líquidos e polímeros, por exemplo, essa denominação passa a ser muito restritiva. Em particular, com o desenvolvimento de uma nova forma, mais abrangente, de estudarmos a matéria não líquida (nem gasosa), a matéria condensada, começa a consolidar-se o estudo da matéria condensada nos anos 70-80. Uma das primeiras sínteses no assunto é feita por P.W. Anderson nos anos 60 com o livro "Concepts in Solids" e, posteriormente, em 1985 com o livro "Basic Notions of Condensed Matter Physics". Em 1978 a APS muda o nome dessa divisão para Divisão da Física da Matéria Condensada. Por curiosidade, vale mencionar que o Departamento de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais do IFGW-Unicamp alterou seu nome para Departamento de Física da Matéria Condensada em 2001.

10 Programa do curso

O objetivo do nosso curso é desenvolver um conhecimento sobre a matéria condensada partindo dos princípios mais gerais. O curso difere do tradicional curso de Estado Sólido. Parte-se da premissa que um curso de Introdução à Física do Estado Sólido, ou similar, é parte do conhecimento de um estudante formado em física. Notas de aula sobre um curso desse tipo encontram-se disponíveis na página para consulta/estudo caso se faça necessário. Como a tradição até hoje do curso de Matéria Condensada I e II no IFGW foi similar a um curso de Estado Sólido, procuraremos manter um contato com a descrição microscópica e a teoria de bandas sempre que for conveniente. Mais importante, é nossa intenção buscar construir um curso que consiga mesclar uma descrição da matéria condensada partindo da proposta de Anderson (PA), baseada na teoria de quebra de simetria de Landau e uma descrição microscópica. Ainda, como é o primeiro ano que o curso é oferecido com essa estrutura, o curso poderá sofrer modificações ao longo do ano (pensando em um curso em duas partes ou dois semestres).

Feita essa observação, vamos a proposta do nosso curso. O livro que mais se aproxima do livro texto é o CL. Ele será a principal referência do curso. Após essa introdução, vamos discutir as diferentes interações entre as partículas. Daremos sequência com um capítulo sobre estruturas, simetrias, espalhamento e correlações. Basicamente, as simetrias e estruturas dos sistemas físicos serão discutidas. A correlação entre as partículas, grandeza fundamental, será discutida e a forma de medirmos, i.e., o espalhamento, será abordada. Incluiremos aqui uma breve discussão sobre topologia, embora isso será objeto mais detalhado no curso II. No capítulo seguinte discutiremos as bases teóricas que serão trabalhadas. Uma revisão da mecânica estatística será feita, seguido de uma rápida introdução de segunda quantização. A seguir a teoria de líquido de Fermi será discutida. O capítulo seguinte será dedicado a discussão sobre quebra de simetria e parâmetro de ordem. A teoria de campo médio será introduzida a seguir onde algumas transições de fase serão discutidas. Nesse capítulo faremos uma discussão de vários sistemas físicos a partir do ponto de vista microscópico. Isso servirá para retomar parte dos conceitos introduzidos em um curso tradicional de Estado Sólido mas, principalmente, para fazer uma ligação entre a teoria microscópica e a teoria macroscópica media que estamos adotando, de forma geral, para a matéria condensada. No capítulo seguinte discutiremos como as flutuações modificam os resultados da teoria de campo medio e, em particular, o aparecimento da rigidez e dos modos elásticos associados a ela. O capítulo seguinte discute as flutuações térmicas dos modos elásticos e suas consequências. Possivelmente o curso I encerra aqui. A sequência, curso II, começaria pela discussão dos fenômenos dinâmicos, função resposta e, essencialmente, como o sistema responde a uma perturbação externa. No capítulo seguinte consideramos as equações hidrodinâmicas do sistema, oriundas da quebra de simetria. Aqui, novamente, procuraremos incluir uma conexão entre a descrição microscópica e a descrição macroscópica. No capítulo seguinte consideramos os defeitos topológicos, incluindo as paredes de domínios. Finalmente, no último capítulo consideramos outras formas de ordem. Em particular, discutiremos o caso dos vidros de spin e a ordem topológica, incluindo o efeito Hall quântico e os isolantes topológicos.

Programa

PARTE I (Curso I)

- Capítulo 1 Introdução
- Capítulo 2 Interações na matéria condensada

Capítulo 3 - Estrutura e espalhamento

- 3.1 Estruturas: cristais, fluidos, quase-cristais, cristais líquidos, amorfos, ...
- 3.2 Correlações
- 3.3 Espalhamento
- 3.4 Simetrias e Topologia

Capítulo 4 - Termodinâmica e Física Estatística (Revisão)

- Capítulo 5 -Quebra de Simetria e parâmetro de ordem
- Capítulo 6 Teoria de Campo Médio
- Capítulo 7 Universalidade e escalonamento
- Capítulo 8 Teoria de Grupo de Renormalização
- Capítulo9 Teoria generalizada de elasticidade
- Capítulo 10 Defeitos topológicos e paredes de domínio
- PARTE II (Curso II)
- Capítulo 11 Correlação e função resposta
- Capítulo 12 Hidrodinâmica
- Capítulo 13 Modelos microscópicos e continuidade macroscópica
- 13.1 Teoria do líquido de Fermi
- 13.2 Teoria do funcional de densidade

Capítulo 14 - Modelos microscópicos

- 14.1 Magnetismo
- 14.2 Supercondutividade
- 14.3Sistemas nanométricos

Capítulo 15 - Outros tipos de ordem

15.1 - Quebra de ergodicidade: vidros de spin

15.2 - Ordem topológica: efeito Hall quântico, isolantes topológicos

Capítulo 16 - Estados quânticos da matéria

Referências

- [1] P.M. Chaikin e T.C. Lubensky, **Principles of condensed matter physics**, 1995.
- [2] Michael P. Mader, Condensed Matter Physics, John Wiley & Sons, Inc, 2a. ed., 2010 (1a. ed. em 2000).
- [3] Feng Duan and Jin Guojun, Introduction to Condensed Matter, vol. 1, World Scientific Publishing Co., Singapore, 2005.
- [4] Phillip W. Anderson, Basic Notions of Condensed Matter Physics, 1984.
- [5] Xiao-Gang Wen, Quantum Field Theory of Many-Body Systems, 2004.
- [6] W. Kohn, An essay on condensed matter physics in the twentieth century, Rev. Mod. Phys. 71, S59 (1999).
- [7] J.E. Ortega and F.J. Himpsel, Inverse-photoemission study of Ge(100), Si(100) and GaAs(100) - bulk bands and surface states, Phys. Rev. B 47, 2130 (1993).
- [8] A. Marini, G. Onida and R.D. Sole, Quasiparticle electronic structure of Copper in the GW approximation, Phys. Rev. Lett. 88, 16403 (2002).
- [9] Steven G. Louie, Predicting Materials and Properties: Theory of the Ground and Excited State, Chp. 2 em Conceptual Foundations of Materials: A Standard Model for Ground- and Excited-State Properties, S.G. Louie e M.L. Cohen (eds.), Elsevier, 2006.
- [10] P. Giannozzi, S. Degironcoli, P. Pavone and S. Baroni, Ab-initio calculations of phonon dispersions in semiconductors, Phys. Rev. B 43, 7231 (1991).
- [11] F. Seitz, Modern Theory of Solids, (1a. edição em 1940), .
- [12] Charles Kittel, Introduction to Solid State Theory, 8a. ed. (1a. edição em 1953), John Wiley & Sons Inc, 2005.

- [13] Neil W. Ashcroft e N. David Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishers, 1976.
- [14] G.D. Mahan, Condensed Matter in a Nutshell, Princeton University Press (2011).
- [15] E. Noether, Invariante Variationsprobleme, Nachr. v.d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 235 (1918).
- [16] H. Kleinert, Physics Department, Freie Universität Berlin, 2013 (http://users.physik.fu-berlin.de/~kleinert/b6/psfiles/Chapter-7-conslaw.pdf)
- [17] James P. Sethna, Entropy, Order Parameter and Complexity, Oxford Master Series, 2006.
- [18] A.H. Narten, M.D. Danford, e H.A. Levy, X-Ray Diffraction Study of Liquid Water in the Temperature Range 4-200 C, Discussions Faraday Soc. 43, 97 (1967).
- [19] G. Hura, D. Russo, R.M. Glaeser, T. Head-Gordon, M. Krack e M. Parrinello, Water structure as a function of temperature from X-ray scattering experiments and ab initio molecular dynamics, Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 1981 (2003).
- [20] A.H. Narten e H.A. Levy, Liquid Water: Molecular Correlation Functions from X-Ray Diffraction, J. Chem. PHys. 55, 2263 (1971).
- [21] Dushyant B. Varshney, J.A. Elliott, L.A. Gatlin, S. Kumar, R. Suryanarayanan, e E.Y. Shalaev, J. Phys. Chem. B Letters 113, 6177 (2009).
- [22] J.C. Poirier, Creep of Crystals, Cambridge University Press, 1985.
- [23] G.G. Simeoni, T. Bryk, F.A. Gorelli, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro, e T. Scopigno, The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids, Nature Physics 6, 503 (2010).

- [24] V.V. Brazhkin, Y.D. Fomin, A.G. Lyapin, V.N. Ryzhov, e K. Trachenko, Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram, Phys. Rev. E 85, 031203 (2012).
- [25] D.C. Tsui, H.L. Stormer, A.C. Gossard, Two-Dimensional Magnetotransport in the Extreme Quantum Limit, Phys. Rev. Letters 48, 1559 (1982).
- [26] B.A. Bernevig, T.L. Hughes, S.-C. Zhang, Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells, Science 314, 1757 (2006).
- [27] Xiao-Liang Qi e Shou-Cheng Zhang, Topological insulators and superconductors, Rev. Mod. Phys. 83, 1057 (2011).