

IFUSP/P-732  
B.I.F.-USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

# PUBLICAÇÕES

INSTITUTO DE FÍSICA  
CAIXA POSTAL 20516  
01498 - SÃO PAULO - SP  
BRASIL

IFUSP/P-732

FENÔMENOS CRÍTICOS EM MECÂNICA ESTATÍSTICA

13 JAN 1989



Silvio R.A. Salinas

Instituto de Física, Universidade de São Paulo

Agosto/1988

# FENÔMENOS CRÍTICOS EM MECÂNICA ESTATÍSTICA

Silvio R.A. Salinas  
Instituto de Física  
Universidade de São Paulo  
Caixa Postal 20516  
01498 - São Paulo - SP

1988

## Sumário

Notas de aula preparadas para o curso sobre *Mecânica Estatística - Ordem e Desordem*, ministrado no contexto do *I Curso de Verão de Física*, promovido pelo Departamento de Física Experimental do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, de 22 a 26 de fevereiro de 1988.

1. Introdução.
2. Fluido simples. Equação de Van der Waals.
3. Ferromagnetos uniaxiais simples. Equação de Curie-Weiss.
4. Universalidade do comportamento crítico.
5. Modelo Estatístico para o ferromagnetismo.
6. Aproximação de Bragg-Williams.
7. Teoria fenomenológica de escala.
8. O argumento de Kadanoff.

## 1 Introdução

A física contemporânea apresenta duas vertentes razoavelmente nítidas. De um lado, a investigação do infinitamente pequeno, exemplificada pelos avanços na compreensão das propriedades das partículas elementares, pelo desenvolvimento da teoria quântica dos campos e pelos sucessos das várias propostas de unificação das forças da natureza. De outro lado, o estudo dos sistemas complexos, com um número enorme de componentes elementares, cujo próprio tamanho enseja o aparecimento de novas regularidades físicas.

A termodinâmica e a mecânica estatística fornecem as bases para o estudo moderno das transições de fases, que ocorrem nos sistemas complexos, e de uma grande variedade de fenômenos fora do equilíbrio. Nestas três aulas vamos utilizar a termodinâmica e a mecânica estatística para dar uma idéia de como se desenvolveram as teorias sobre as transições de fases e o comportamento crítico da matéria.

A termodinâmica é o último grande pilar da física clássica, ao lado da mecânica newtoniana e do eletromagnetismo de Maxwell. As leis da termodinâmica se tornam bem estabelecidas através dos trabalhos de Clausius (1860 ~ 1870), que representam uma conciliação entre as idéias de Joule (conservação da energia) e de Carnot (teoria das máquinas térmicas).

A termodinâmica é uma teoria macroscópica, fenomenológica, que prescinde de um detalhamento maior do mundo microscópico. No final do século passado também se desenvolve a chamada teoria cinética dos gases, que pretende explicar o comportamento termodinâmico dos gases através da aplicação das leis da mecânica (e posteriormente da teoria das probabilidades) a um grande conjunto de partículas em movimento. A equação de Boltzmann, que ainda permanece atual para gases diluídos, surge num trabalho publicado em 1873. A definição estatística de entropia é de 1876. Finalmente, numa obra publicada por Gibbs, em 1902, encontram-se claramente enunciados os princípios da moderna mecânica estatística. Vale a pena observar que a formulação de Gibbs atravessou de forma incólume toda a revolução da mecânica quântica, constituindo a base para as investigações atuais dos fenômenos de transições de fases.

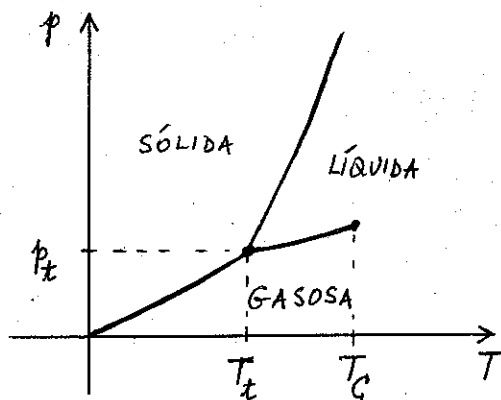


Figura 1: Esboço do diagrama de fases de um fluido simples.

## 2 Fluidos simples. Equação de Van der Waals

Vamos considerar o diagrama de fases de um fluido simples. É melhor usar como variáveis independentes os “campos”  $p$  (pressão) e  $T$  (temperatura) que assumem os mesmos valores em duas fases coexistentes. As linhas cheias da Figura 1 indicam uma coexistência de fases. No ponto triplo ( $T_t, p_t$ ) três fases coexistem, com valores diferentes para as “densidades” (volume específico, entropia por mol, etc...). O ponto crítico (temperatura  $T_c$ ) representa o *terminus* de uma linha de coexistência de fases — no ponto crítico as fases líquida e gasosa se tornam idênticas. Nas fases sólida, líquida ou gasosa, o comportamento da matéria é bastante regular. Nas vizinhanças de um ponto crítico, no entanto, surgem enormes anomalias — a compressibilidade e o calor específico, por exemplo, podem crescer desmesuradamente. Neste sentido, pode-se dizer que, nas vizinhanças de um ponto crítico, a matéria se encontra numa espécie de novo estado, o *estado crítico*.

Às vezes é mais conhecido um diagrama  $p - v$ , em que  $v = V/N$ , onde  $V$  é o volume total e  $N$  o número de moles. Ver, por exemplo, a Figura 2.

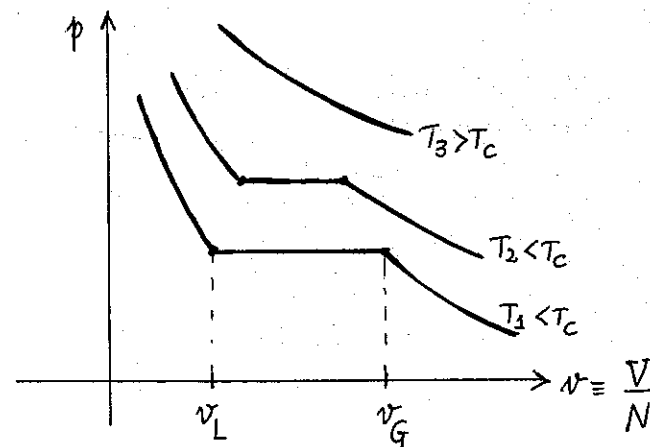


Figura 2: Esboço do diagrama  $p - v$  de um fluido simples.

Para  $T < T_c$ , há um patamar, que indica a coexistência, a uma determinada pressão, de uma fase líquida (com volume específico  $v_L$ ) e uma fase gasosa (com volume específico  $v_G$ ). À medida que  $T$  aumenta, a diferença  $\psi = v_G - v_L$  diminui. No ponto crítico,  $\psi = 0$ , pois não há mais diferença entre as fases líquida e gasosa. Acima de  $T_c$ ,  $p$  é uma função bem comportada de  $v$ .

Os primeiros estudos sistemáticos dos gases foram realizadas por Robert Boyle (1627 - 1691) e Robert Hooke com base no aperfeiçoamento das máquinas pneumáticas. Boyle é um contemporâneo de Newton, influenciado pelos escritos de Roger Bacon, que participa da fundação da Royal Society de Londres. A lei de Boyle,

$$pv = RT,$$

estabelecida em bases puramente empíricas, datada de 1660, explica razoavelmente bem o comportamento dos gases acima de  $T_c$  (dos chamados “gases

permanentes" na época). No passado houve várias tentativas de deduzir a lei de Boyle com base em argumentos microscópicos—por exemplo, é interessante estudar o modelo de Krönig-Clausius, descrito no texto de física básica de Resnick-Halliday.

A idéia de temperatura e de pressão críticas, bem como a própria continuidade dos estados líquido e gasoso da matéria, isto é, a inexistência de "gases permanentes", ficaram bem estabelecidas com as experiências sobre  $\text{CO}_2$  realizadas por T. Andrews (1813 - 1885) em Dublin (ver T. Andrews, *Phil. Trans.* 159, 575 (1869)). A explicação teórica das "isotermas de Andrews" foi fornecida por Van der Waals (1837 - 1923) na sua famosa Tese de Doutorado de 1873. A idéia consiste em partir da lei de Boyle e fazer as substituições

$$\begin{aligned} v &\rightarrow v - b, \\ p &\rightarrow p + \frac{a}{v^2}, \end{aligned}$$

onde  $b$  é um volume efetivo, que leva em conta a repulsão de caroço duro entre as moléculas, e  $a/v^2$  é um termo de correção que leva em conta uma certa atração entre pares de moléculas. Os parâmetros  $a$  e  $b$  se ajustavam razoavelmente bem aos dados experimentais da época e podiam ser tabelados.

A equação de Van der Waals é dada por

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

Um gráfico de  $p$  contra  $v$ , para  $T < T_c$ , está esquematizado na Figura 3. Ao invés de um patamar, existe uma região termodinamicamente instável, onde  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ . Maxwell propôs uma construção (de áreas iguais) para eliminar este defeito. Para  $T > T_c$ , por outro lado, as isotermas de Van der Waals são funções biunívocas de  $p$  contra  $v$ , tendendo para a lei de Boyle à medida que  $T$  aumenta.

Notar que a equação de Van der Waals pode ser escrita na forma

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

Para  $T < T_c$ , dado  $p$ , esta equação cúbica pode ter três soluções reais. Para  $T = T_c$  e  $p = p_c$ , as três soluções colapsam em um único valor,  $v = v_c$ ; nestas condições a equação cúbica se escreve como  $(v - v_c)^3 = 0$ , ou seja,

$$v^3 - 3v_c v^2 + 3v_c^2 v - v_c^3 = 0.$$

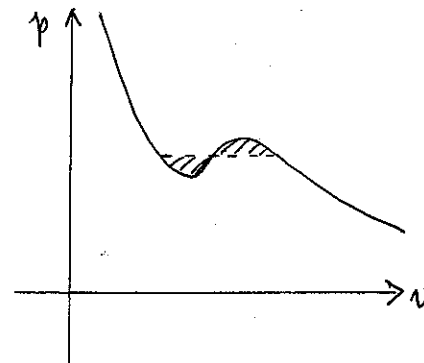


Figura 3: Isoterma de Van der Waals para  $T < T_c$ .

Comparando os coeficientes das diversas potências de  $v$ , temos os parâmetros críticos

$$\begin{aligned} v_c &= 3b, \\ T_c &= \frac{8a}{27bR}, \\ p_c &= \frac{a}{27b^2}. \end{aligned}$$

Notar que, para qualquer gás, temos

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375.$$

Como

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

temos

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

donde vem que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v=v_c} = -\frac{RT}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3} = -\frac{R}{4b^2} \left(T - \frac{8a}{27bR}\right) = -\frac{R}{4b^2} (T - T_c) \frac{T - T_c}{T} = 0.$$

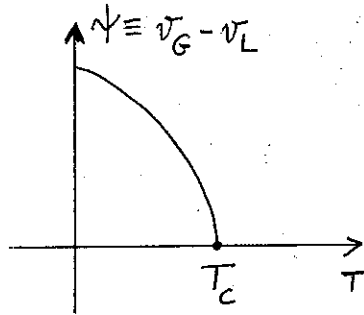


Figura 4: Curva de coexistência líquido-vapor.

Então

$$K_T \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \sim (T - T_c)^{-1}$$

para  $T \rightarrow T_c$  com  $v = v_c$ .

É fácil, embora mais trabalhoso, mostrar que

$$v_G - v_L \sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}$$

para  $T \rightarrow T_c^-$ . Temos assim a “curva de coexistência” esquematizada na Figura 4.

A partir da equação de Van der Waals, suplementada por considerações puramente termodinâmicas, também podemos mostrar que o calor específico a volume constante não diverge, mas apresenta uma descontinuidade no ponto crítico.

Na moderna linguagem dos expoentes críticos temos

$$\begin{aligned} K_T &\sim |t|^{-\gamma} \quad (\text{para } v = v_c \text{ e } t \equiv \frac{T - T_c}{T_c} \rightarrow 0) \\ \psi &\sim |t|^{\beta} \quad (\text{ao longo da curva de coexistência para } t \rightarrow 0^-) \\ C_v &\sim |t|^{-\alpha} \quad (\text{para } v = v_c \text{ e } t \rightarrow 0) \end{aligned}$$

Para o gás de Van der Waals temos então os seguintes valores:

$$\gamma = 1,$$

7

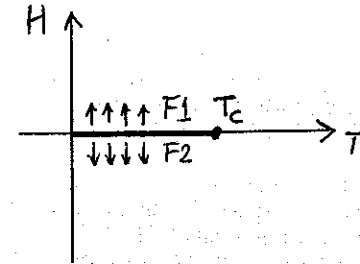


Figura 5: Diagrama de fases de um ferromagneto uniaxial simples

$$\beta = \frac{1}{2},$$

$$\alpha = 0 \quad (\text{descontinuidade}).$$

Vamos ver agora o que acontece numa transição magnética.

### 3 Ferromagnetos uniaxiais simples. Equação de Curie-Weiss

Devido à sua simetria, o ferromagneto uniaxial está associado a um diagrama  $H - T$  (onde  $H$  é o campo magnético aplicado) bem mais simples que o diagrama  $p - T$  dos fluidos. Na Figura 5, para  $H = 0$ , abaixo de  $T_c$ , há uma coexistência de duas fases, caracterizadas por magnetizações espontâneas iguais em módulo mas com sentidos opostos ao longo de um certo eixo (as fases  $F1$  e  $F2$  indicadas na figura). Acima de  $T_c$  não há magnetização espontânea.

As mudanças da magnetização com a temperatura, que já haviam sido observadas por Faraday, foram exaustivamente investigadas por Pierre Curie (1859 - 1906). Em um trabalho publicado em 1905, Curie mostra que o ferromagnetismo e o paramagnetismo são fenômenos correlacionados que ocorrem no mesmo material, a temperaturas diferentes. Na região paramagnética (para temperaturas altas), Curie propõe a lei experimental

$$M = \frac{CH}{T},$$

8

onde  $M$  é a magnetização e  $C$  a constante de Curie. Esta expressão fenomenológica é o análogo da lei de Boyle, com boa validade para campos pequenos e temperaturas altas (paramagneto ideal). A susceptibilidade magnética é dada por

$$\chi \equiv \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{C}{T}$$

A dependência de  $\chi$ , a campo nulo, com o inverso da temperatura é a marca registrada do paramagnetismo.

Paul Langevin (1872 - 1946), que também se tornou conhecido por seus trabalhos em relatividade e reflexões sobre a filosofia da física, propôs a primeira teoria microscópica, com base na física estatística, para explicar o paramagnetismo (e também o comportamento diamagnético, que se caracteriza por uma susceptibilidade constante e é explicado em outras bases). Langevin, em 1905, considera um dipolo magnético localizado  $\vec{\mu}$  na presença de um campo  $\vec{H}$ . A energia magnética de interação é dada por

$$\text{energia} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H$$

onde a direção  $z$  foi colocada ao longo do campo. Vamos mostrar a versão quântica de Brillouin, para spin  $\frac{1}{2}$ , da teoria de Langevin. Neste caso  $\mu_z$  pode assumir os valores  $+\mu_0$  ou  $-\mu_0$ . Temos então dois níveis de energia:

$$\begin{aligned} +\mu_0 H &= \downarrow \text{("spin para baixo")} \\ -\mu_0 H &= \uparrow \text{("spin para cima")} \end{aligned}$$

A probabilidade de encontrar um dipolo magnético para cima, com  $\mu_z = +\mu_0$ , é dada pelo famoso fator de Boltzmann

$$P(\uparrow) = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{-\mu_0 H}{k_B T}\right),$$

onde  $k_B$  é constante de Boltzmann e  $z$  é um fator de normalização. Da mesma forma temos

$$P(\downarrow) = \frac{1}{z} \exp\left(\frac{-\mu_0 H}{k_B T}\right).$$

É claro que

$$P(\uparrow) + P(\downarrow) = 1.$$

Portanto,

$$z = \exp\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\mu_0 H}{k_B T}\right).$$

O valor esperado, ou valor médio probabilístico, de  $\mu_z$  é dado por

$$\langle \mu_z \rangle = +\mu_0 P(\uparrow) - \mu_0 P(\downarrow) = \frac{\mu_0 e^{\frac{\mu_0 H}{k_B T}} - \mu_0 e^{-\frac{\mu_0 H}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_0 H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_0 H}{k_B T}}} = \mu_0 \tanh \frac{\mu_0 H}{k_B T}$$

Definindo as grandezas

$$\begin{aligned} m &\equiv \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu_0} \quad (\text{magnetização reduzida, adimensional}), \\ h &\equiv \frac{\mu_0 H}{k_B T} \quad (\text{campo com dimensão apropriada}), \\ \beta &\equiv \frac{1}{k_B T} \quad (\text{não confundir com o expoente crítico } \beta!!), \end{aligned}$$

temos a equação de Brillouin-Langevin em forma mais compacta:

$$m = \tanh \beta h.$$

Para temperaturas altas e campos fracos ( $\mu_0 H \ll k_B T$ ) pode-se derivar, como caso limite, a lei de Curie:

$$m \approx \beta h \equiv \frac{\mu_0 H}{k_B T}$$

A susceptibilidade magnética será dada por

$$\chi \equiv \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\beta}{\cosh^2 \beta h}.$$

A campo nulo vem  $\chi(T, h = 0) \equiv \chi_0 = \frac{1}{k_B T}$ , que é outra expressão da lei de Curie.

Até agora explicamos o comportamento paramagnético. No entanto, para  $T < T_c$ , onde  $T_c$  é chamada temperatura de Curie, já vimos que há magnetização espontânea (isto é, magnetização quando  $h = 0$ ). Vamos considerar as isotermas  $M - H$  desenhadas na Figura 6. Estas isotermas são absolutamente análogas às curvas  $p - v$  de um fluido. Da mesma forma, podemos traçar a curva de coexistência da Figura 7. A função  $M(T, H \rightarrow 0^+)$ , ou uma combinação do tipo

$$M(T, H \rightarrow 0^+) - M(T, H \rightarrow 0^-),$$

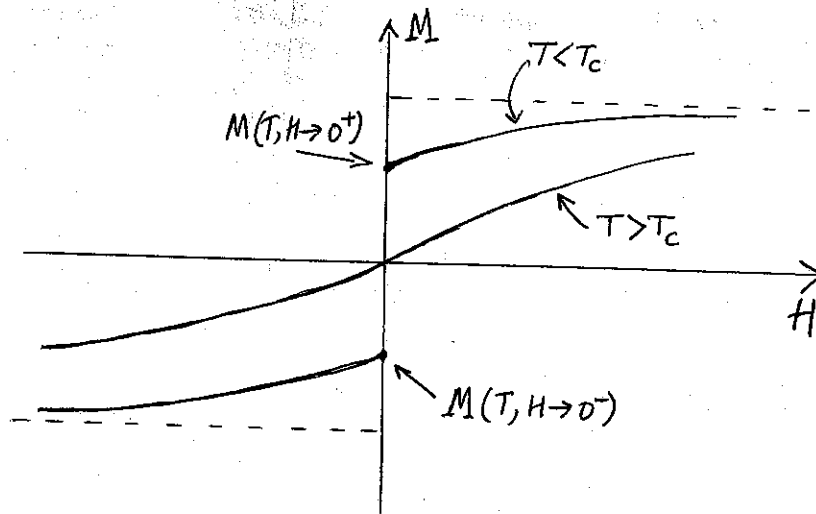


Figura 6: Isotermas der um ferromagneto simples.

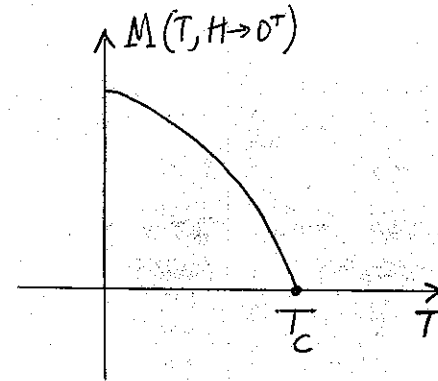


Figura 7: Curva de coexistência de um ferromagneto simples.

desempenha o mesmo papel que  $\psi \equiv v_G - v_L$  no caso de fluidos simples. Grandezas desta natureza, que se anulam nas fases mais desordenadas, foram chamadas por Landau de "parâmetros de ordem". No caso do ferromagnetismo, para  $H = 0$ , acima de  $T_c$  temos uma fase desordenada, simétrica, com  $\psi = 0$ ; abaixo de  $T_c$ , temos fases ordenadas com  $\psi \neq 0$  (pois há um alinhamento espontâneo dos spins ao longo de um eixo).

Uma explicação fenomenológica para o ferromagnetismo foi proposta por Pierre Weiss (1865 - 1940), em 1907, em termos muito semelhantes à teoria de Van der Waals para os fluidos. Segundo Weiss, é possível utilizar a equação de Langevin, mas devemos substituir o campo  $h$  por um campo efetivo realmente experimentado pelos íons magnéticos. Então temos que fazer

$$h \rightarrow h_{ef} = h + \lambda m,$$

onde  $\lambda$  é um certo parâmetro, que depende do material estudado e  $m$  é a magnetização por íon. Isto significa que um alinhamento de spins vizinhos produz uma espécie de campo molecular ou campo médio que afeta o spin central. Para spin- $\frac{1}{2}$  temos a equação de Curie-Weiss:

$$m = \tanh(\beta h + \beta \lambda m)$$

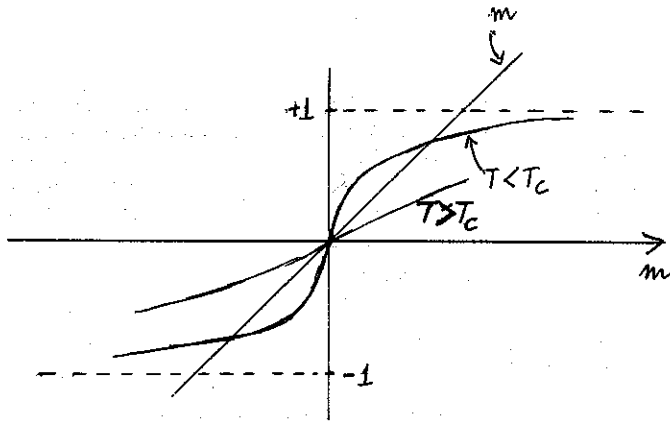


Figura 8: Solução gráfica da equação de Curie Weiss a campo nulo.

É fácil verificar, a campo nulo, que a equação de Curie-Weiss produz uma magnetização espontânea. Para  $h = 0$ , temos

$$m = \tanh \beta \lambda m.$$

Na Figura 8 esquematizamos as soluções gráficas desta equação. Sempre há uma solução  $m = 0$ . No entanto, para  $\beta \lambda > 1$ , ou seja, para  $k_B T < \lambda$ , isto é, temperaturas pequenas, há duas soluções iguais e opostas. Claramente há uma temperatura crítica,  $T_c = \lambda/k_B$ , abaixo da qual as soluções  $\pm m_0 \neq 0$  devem ser termodinamicamente estáveis.

Assintoticamente, abaixo de  $T_c$ , a magnetização deve ser pequena e nós podemos escrever

$$\beta \lambda m = \tanh^{-1} m = m + \frac{1}{3} m^3 + \frac{1}{5} m^5 + \dots$$

Com  $m \neq 0$  temos

$$\beta \lambda = 1 + \frac{1}{3} m^2 + \frac{1}{5} m^4 + \dots$$

Desprezando os termos de ordem superior vem

$$\frac{1}{3} m^2 \approx (\beta \lambda - 1) = \frac{T_c}{T} - 1 = \frac{T_c - T}{T}$$

Portanto

$$m^2 \sim 3 \frac{T_c - T}{T_c}$$

(para  $h = 0$  com  $T \rightarrow T_c^-$ ). Isto indica que o parâmetro de ordem do ferromagneto uniaxial tem o mesmo comportamento assintótico, caracterizado pelo expoente crítico  $\beta = \frac{1}{2}$ , do parâmetro de ordem dos fluidos simples.

Vamos agora calcular a susceptibilidade, que é o análogo termodinâmico da compressibilidade. Então temos

$$\frac{\partial m}{\partial h} = \frac{1}{\cosh^2(\beta h + \beta \lambda m)} \left[ \beta + \beta \lambda \frac{\partial m}{\partial h} \right],$$

onde

$$\chi(T, h) \equiv \left( \frac{\partial m}{\partial h} \right)_T$$

Para campo nulo,  $h = 0$ , e acima de  $T_c$  vem

$$\begin{cases} \chi(T, h) \rightarrow \chi(T, h=0) \equiv \chi_0(T) \\ m \rightarrow 0 \end{cases}$$

Então

$$\chi_0 = \beta + \beta \lambda \chi_0,$$

ou seja,

$$\chi_0 = \frac{1}{T - T_c},$$

que conduz à mesma divergência no ponto crítico, com  $\gamma = 1$ , exibida pela compressibilidade a volume constante. Com um pouco mais de álgebra também é fácil mostrar que  $\chi_0$  diverge com  $|T - T_c|^{-1}$ , ou seja, com o mesmo expoente  $\gamma = 1$ , abaixo da temperatura crítica. Por outro lado, utilizando mais alguns argumentos termodinâmicos, não é difícil mostrar que o calor específico a campo nulo é finito mas sofre uma descontinuidade na transição. Como no caso dos fluidos, temos então

$$\beta = \frac{1}{2}; \gamma = 1 \text{ e } \alpha = 0 \text{ (desc.)}$$



## 4 Universalidade do comportamento crítico

Até agora estudamos um fluido simples e um ferromagneto uniaxial. No entanto, transições de fases com pontos críticos simples existem num grande número de sistemas inteiramente diferentes. Muitas vezes há mais variáveis em jogo, além da temperatura e da pressão ou do campo, e podem surgir linhas ou superfícies críticas, onde o comportamento da matéria é certamente mais complexo. Nesta notas vamos nos limitar ao estudo das vizinhanças de pontos críticos simples.

Vale a pena citar alguns outros exemplos de transições de fase:

(i) *transições ferroelétricas* — a polarização desempenha o papel do parâmetro de ordem. Há uma teoria fenomenológica, proposta por Devonshire.

(ii) *transições ordem-desordem em ligas binárias como o latão (Cu-Zn)* — teoria fenomenológica de Bragg-Williams.

(iii) *antiferromagnetos simples uniaxiais* — há uma teoria, proposta por L. Néel em 1932, que considera duas subredes com magnetizações diferentes. A campo nulo, na fase ordenada, a magnetização é nula, mas a magnetização de subrede, que desempenha o papel do parâmetro de ordem, é diferente de zero. Na década de 50, o modelo de duas subredes foi comprovado através de experiências de difração de nêutrons.

(iv) *antiferromagnetos mais complexos e helimagnetos*. Pode-se mostrar, como exemplo, medidas realizadas no Laboratório de Baixas Temperaturas do IFUSP para os cristais  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (PRB 18, 6165 (78)) e MnP (ponto de Lifshitz - PRL 44, 1672 (80)).

(v) *transições termotrópicas em cristais líquidos* — há uma teoria fenomenológica devido a Mayer e Saupe — ver as notas de aula de A. Figueiredo Neto.

(vi) *transições em misturas de dois ou mais fluidos* — o diagrama de fases é riquíssimo — pode-se aplicar uma generalização da teoria de Van de Waals — há uma teoria fenomenológica de Griffiths e Wheeler.

(vii) *"velha" supercondutividade* — teoria BCS — ver notas de aula de C.C. Becerra.

(viii) *superfluididez* — o hélio ( $^4\text{He}$ ) se torna um superfluido abaixo de  $T_\lambda$  — teoria dos dois fluidos — possível analogia com a condensação de Bose-Einstein.

A partir da década de 60 foram realizadas inúmeras experiências com grande precisão nas vizinhanças dos pontos críticos. Verificou-se então, como

já era indicado pelas teorias fenomenológicas, que sistemas inteiramente diferentes, com temperaturas críticas distintas, acabavam exibindo o mesmo tipo de comportamento assintótico, caracterizado pelos mesmos expoentes, nas vizinhanças do ponto crítico. Em outras palavras, grandezas termodinâmicas análogas apresentam o mesmo tipo de comportamento singular na criticalidade. Temos assim

$$\text{parâmetro de ordem} \rightarrow \psi \sim (-t)^\beta$$

(ao longo da curva de coexistência)

(onde  $\sim$  indica comportamento assintótico nas vizinhanças do ponto crítico, ou seja,  $t = (T - T_c)/T_c \rightarrow 0$ )

$$\text{susceptibilidade com campo nulo} \rightarrow \chi_0 \sim t^{-\gamma}$$

(a susceptibilidade deve ser entendida como a derivada da grandeza correspondente ao parâmetro de ordem em relação a seu campo "termodinamicamente conjugado" — esta derivada deve ser tomada para parâmetro de ordem nulo — no caso dos fluidos isto corresponde a  $K_T$  com  $v = v_c$ )

$$\text{calor específico a parâmetro de ordem nulo} \rightarrow C_{\psi=0} \sim t^{-\alpha}$$

(para um fluido,  $C_v$  com  $v = v_c$ ; para os ferromagnetos,  $C_H$ , com  $H = 0$ ).

As experiências no entorno da criticalidade deixaram claro que os expoentes críticos assumem valores universais, razoavelmente bem definidos, mas que certamente não coincidem com as previsões das "teorias clássicas" (Van der Waals, Curie-Weiss, Bragg-Williams, englobadas numa formulação geral proposta por Landau em 1937). De fato, temos os valores experimentais

$$\beta \approx \frac{1}{3}$$

(um pouco menor para fluidos, um pouco maior para ferromagnetos isotrópicos)

$$\gamma \approx 1,2 - 1,4$$

$$\alpha \approx 0$$

( $\alpha = 0$  significa também uma divergência logarítmica;  $\alpha < 0$  significa um comportamento do tipo de uma cúspide; em qualquer caso, não há evidências de uma descontinuidade). As figuras de 9 até 12 mostram alguns dados experimentais que já se tornaram clássicos nesta área.

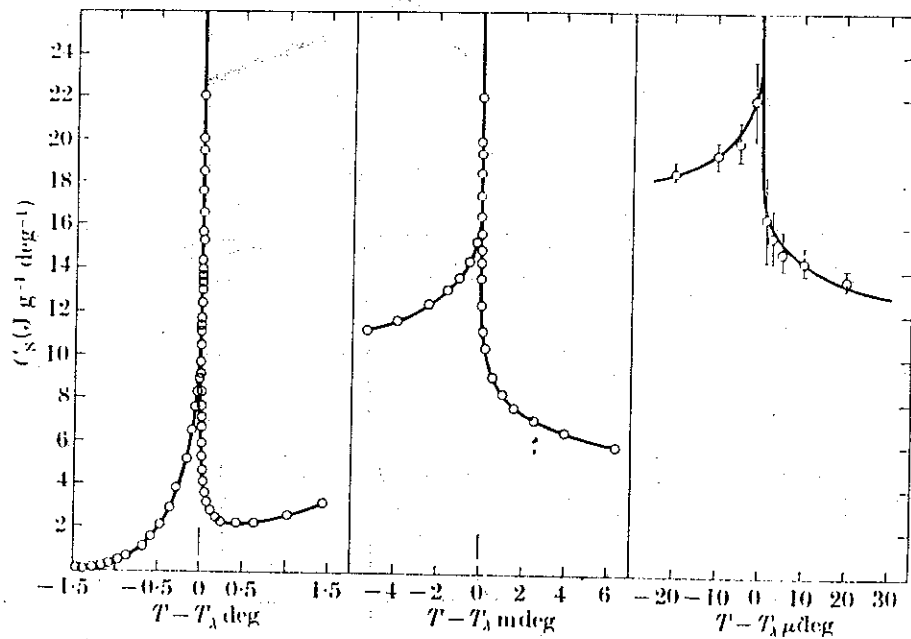


Figura 9: Gráficos do calor específico do  $^4\text{He}$  como função da temperatura nas vizinhanças do ponto  $\lambda$  (transição superfluida;  $T_\lambda \simeq 2,18\text{K}$ ). A forma das curvas lembra a letra grega  $\lambda$ . É impressionante notar a precisão do controle de temperatura (a escala da figura à direita está em micrograus!). Pode-se explicar o comportamento assintótico do calor específico com um expoente  $\alpha > 0$ . Ver M.G. Buckingham e W.M. Fairbank, em *Progress in Low Temperature Physics*, ed. C.J. Gorter, vol. 3, North Holland, 1961, p. 80.

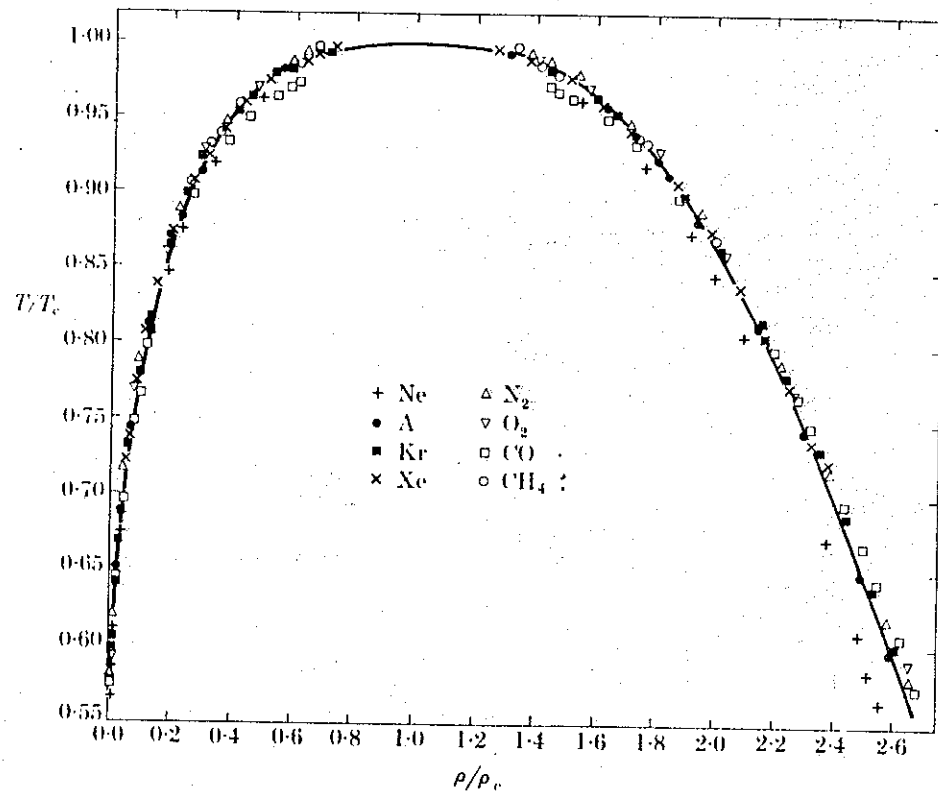


Figura 10: A curva de coexistência de oito fluidos, de acordo com dados reunidos por Guggenheim em 1945, pode ser razoavelmente bem ajustada por uma equação cúbica (linha sólida), contrariando a curva parabólica prevista pela equação de Van der Waals. Ver E.A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* 13, 253, 1945.

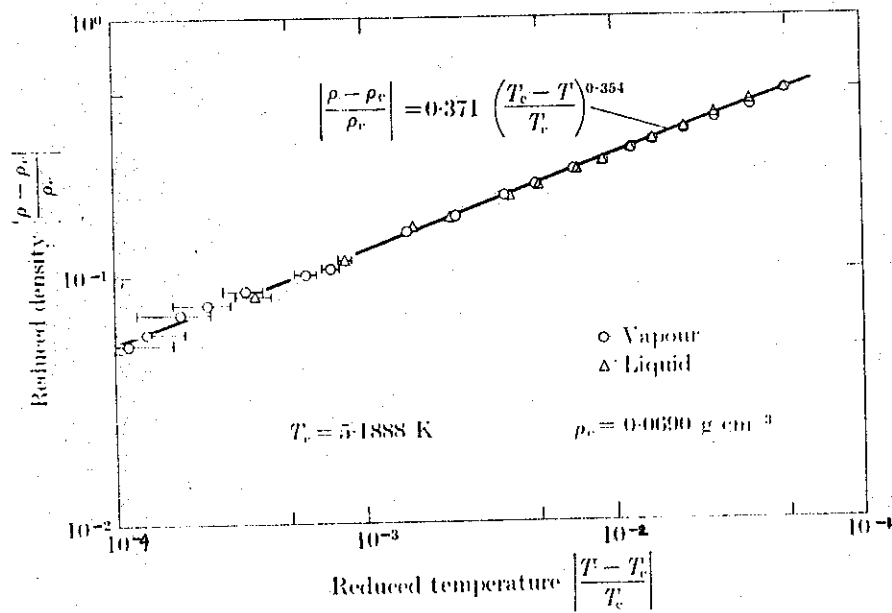


Figura 11: Gráfico log-log da curva de coexistência (densidade  $\rho$  contra a temperatura  $T$ ) nas vizinhanças do ponto crítico do  $^4\text{He}$  ( $T_c = 5,1888\text{K}$  e  $\rho_c = 0,0690 \text{ g cm}^{-3}$ ). Os círculos se referem a dados para o vapor e os triângulos para o líquido. O ajuste representado pela reta fornece  $\beta = 0,354$  (próximo de  $\frac{1}{3}$  e definitivamente distante do valor clássico  $\frac{1}{2}$ ). Ver P.R. Roach, *Phys. Rev.* **170**, 213 (1968).

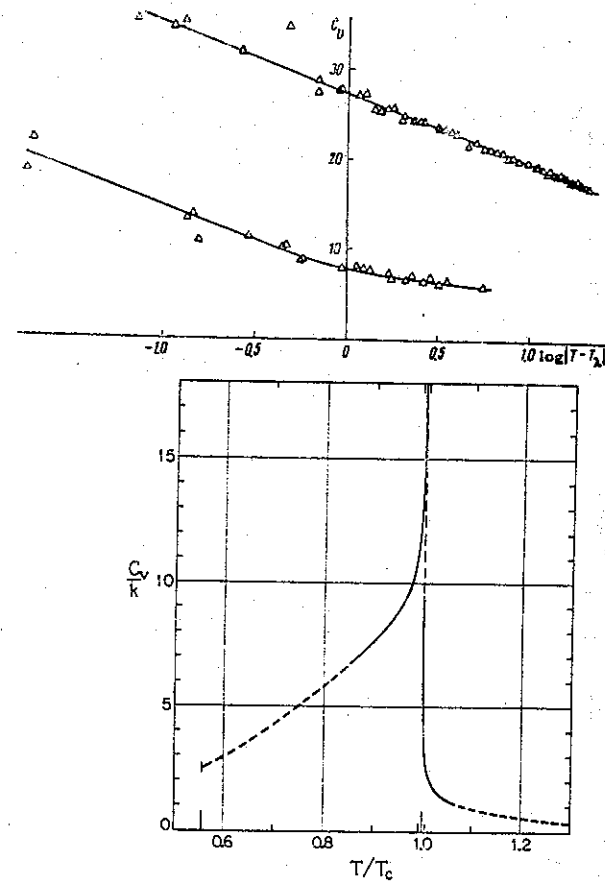


Figura 12: Calor específico a volume constante do argônio nas vizinhanças do ponto crítico ( $T_c = 150,5\text{K}$ ). A figura sugere uma dependência assintótica da forma  $c_v \sim \ln |T - T_c|$ , isto é, com  $\alpha = 0$  (log). Ver M.I. Bagatskii, A.V. Voronel e V.G. Gusak, *Sov. Phys., JETP* **16**, 517 (1963).

Atualmente se reconhece que os expoentes críticos são influenciados por pouquíssimos fatores: (i) a dimensionalidade dos sistemas físicos — vamos ver que é possível obter experimentalmente sistemas praticamente bidimensionais, que se caracterizam por um conjunto distinto de expoentes críticos; (ii) a dimensionalidade do parâmetro de ordem — para fluidos simples ou ferromagnetos uniaxiais o parâmetro de ordem é um escalar; para um ferromagneto isotrópico o parâmetro de ordem é um vetor tridimensional; (iii) o alcance das interações microscópicas — nos sistemas físicos as interações microscópicas são em geral de curto alcance; vamos verificar que modelos estatísticos com interações de longo alcance acabam produzindo valores clássicos para os expoentes críticos.

Em resumo, temos:

	teorias clássicas	experiências
$\beta$	$\frac{1}{2}$	$\approx 0,33$
$\gamma$	1	1,2 $\approx$ 1,4
$\alpha$	0 (desc.)	$\geq 0$

Vamos agora construir uma teoria microscópica do ferromagnetismo. Em princípio, temos que justificar a equação de Curie-Weiss. Só que os resultados experimentais da década de 60 indicam que a própria equação de Curie-Weiss deve ser substituída.

## 5 Modelo estatístico para o ferromagnetismo

De acordo com o modelo de Langevin para o paramagnetismo, vamos considerar um íon localizado, de momento magnético  $\vec{\mu}$ , na presença de um campo  $\vec{H}$ . A energia de interação entre o momento magnético e o campo é dada por

$$\text{energia} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H.$$

Se considerarmos um íon de spin- $\frac{1}{2}$ ,  $\mu_z$  assume os valores  $+\mu_0$  ou  $-\mu_0$ . Usando a notação  $h \equiv \mu_0 H$ , a energia pode ser escrita como

$$\text{energia} = -h\sigma,$$

onde a variável  $\sigma$  assume os valores  $+1$  (para  $\mu_z = +\mu_0$ ) ou  $-1$  (para  $\mu_z = -\mu_0$ ).

Vamos agora considerar uma rede cristalina com íons magnéticos nos seus  $N$  sítios. Uma configuração de spins da rede, designada por  $\{\sigma\} \equiv \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$ , será dada pelas especificações dos valores de  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$ . Como  $\sigma_i = \pm 1, \forall i$ , há claramente  $2^N$  configurações possíveis. A energia de uma particular configuração  $\{\sigma\}$  será dada por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{\sigma\}) = -h \sum_{i=1}^N \sigma_i.$$

Podemos então utilizar o famoso fator de Boltzmann para escrever a probabilidade  $P(\{\sigma\})$  de ocorrência da configuração  $\{\sigma\}$ :

$$P(\{\sigma\}) \equiv \frac{1}{Z} \exp\{-\beta \mathcal{H}(\{\sigma\})\} = \frac{1}{Z} \exp\left(\beta h \sum_{i=1}^N \sigma_i\right) = \frac{1}{Z} e^{\beta h \sigma_1} e^{\beta h \sigma_2} \dots e^{\beta h \sigma_N},$$

onde o fator de normalização  $Z$  será dado por

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} e^{\beta h \sigma_1} e^{\beta h \sigma_2} \dots e^{\beta h \sigma_N} = \\ &= \left( \sum_{\sigma_1} e^{\beta h \sigma_1} \right) \left( \sum_{\sigma_2} e^{\beta h \sigma_2} \right) \dots \left( \sum_{\sigma_N} e^{\beta h \sigma_N} \right) = (2 \cosh \beta h)^N. \end{aligned}$$

Como  $P(\{\sigma\})$  se fatoriza fica muito fácil calcular, por exemplo, o valor esperado de  $\sigma_k$  para um sítio qualquer. De fato, temos:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_k \rangle &\equiv \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \sigma_k P(\{\sigma\}) = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \sigma_k e^{\beta h \sigma_1} e^{\beta h \sigma_2} \dots e^{\beta h \sigma_N} = \\ &= \frac{1}{Z} \left( \sum_{\sigma} e^{\beta h \sigma} \right)^{N-1} \left( \sum_{\sigma} e^{\beta h \sigma} \sigma \right) = \tanh \beta h. \end{aligned}$$

Como  $\langle \sigma_k \rangle \equiv m$ , independentemente do particular sítio  $k$ , acabamos obtendo a equação de Langevin-Brillouin para spin- $\frac{1}{2}$ ,

$$m = \tanh \beta h.$$

Devido à falta de algum ingrediente básico este modelo não explica o ferromagnetismo (pois  $m = 0$  para  $h = 0$ ). Como já vimos na teoria fenomenológica de Weiss, o ferromagnetismo pode ser explicado através da introdução de um campo médio produzido pela magnetização dos íons vizinhos. Vamos então introduzir um termo de interação entre os vizinhos no modelo "livre" de Langevin. Podemos, supor, por exemplo, que quando dois vizinhos estiverem alinhados (os dois spins para cima, ou os dois para baixo) a sua energia é menor do que quando estiverem desalinhados (um para cima e outro para baixo). Considerando um parâmetro  $J > 0$ , teríamos para os vizinhos  $i$  e  $j$ :

$$\begin{aligned} i \uparrow \uparrow j \text{ ou } i \downarrow \downarrow j &\Rightarrow \text{energia} - J \\ i \uparrow \downarrow j \text{ ou } i \downarrow \uparrow j &\Rightarrow \text{energia} + J. \end{aligned}$$

Matematicamente isto seria realizado pela inclusão de termos do tipo  $-J\sigma_i\sigma_j$  na expressão da energia  $\mathcal{H}$ .

O hamiltoniano de Ising, que incorpora os efeitos de interação entre vizinhos, é definido por

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

onde  $i = 1, 2, \dots, N$  designa as posições de uma rede cristalina de  $N$  sítios,  $\sigma_i = \pm 1, \forall i$ , e a primeira soma é restrita a vizinhos mais próximos. Sem dúvida este se trata do modelo mais simples que inclui interações e que tem uma certa chance de explicar o ferromagnetismo. Só que agora, devido à existência do termo de interação, as probabilidades não mais se fatorizam. Vamos considerar, por exemplo, o fator de normalização (ou função canônica de partição, na linguagem de Gibbs),

$$Z = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \exp \left\{ \beta J \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j + \beta h \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\}.$$

É fácil perceber que

$$Nm = \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle \equiv \frac{\sum_{\{\sigma\}} \left( \sum_{i=1}^N \sigma_i \right) e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z.$$

No entanto, não é trivial calcular o fator  $Z$ .

Para  $J = 0$  (caso paramagnético) já vimos que

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma\}} \exp(\beta h \sigma_1 + \beta h \sigma_2 + \dots + \beta h \sigma_N) = \\ &= \left( \sum_{\sigma_1} \exp(\beta h \sigma_1) \right) \left( \sum_{\sigma_2} \exp(\beta h \sigma_2) \right) \dots \left( \sum_{\sigma_N} \exp(\beta h \sigma_N) \right) = (2 \cosh \beta h)^N. \end{aligned}$$

Portanto, como já vimos, no caso paramagnético este formalismo conduz à equação

$$Nm = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z = N \tanh \beta h.$$

Em 1922 Lenz propôs ao seu aluno de doutoramento, E. Ising, que tentasse calcular a função de partição deste modelo, com  $J \neq 0$ , a fim de verificar se ele seria capaz de explicar o ferromagnetismo (isto é, se ele seria capaz de produzir uma magnetização espontânea). Em 1925 Ising publica uma solução exata para  $Z$ , em uma dimensão, mostrando que não há magnetização espontânea. Embora Ising acreditasse que em duas ou três dimensões o modelo também não seria capaz de explicar o ferromagnetismo, certamente o problema estava em aberto.

Há uma longa história associada ao modelo de Ising (ver, por exemplo, S.G. Brush, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 883 (1967)). Inicialmente o modelo foi retomado na Inglaterra para explicar a transição de fases em ligas binárias (teorias de Bragg-Williams e de Bethe-Peierls). Através de um argumento engenhoso — colocado em bases rigorosas mais recentemente — Peierls mostrou que deve haver magnetização espontânea em duas ou três dimensões.

No início dos anos 40 Kramers e Wannier utilizaram uma transformação de altas para baixas temperaturas a fim de, partindo da existência de uma única singularidade na função de partição, localizar a temperatura crítica. Um grande avanço, no entanto, só foi obtido através de um trabalho de Onsager, publicado em 1944 (*Phys. Rev.* **65**, 117 (1944)), que representa um verdadeiro tour de force matemático. Entre outras coisas, Onsager mostra exatamente que o calor específico para uma rede quadrada, a campo nulo, diverge logaritmicamente na temperatura crítica (ou seja,  $\alpha = 0$ , mas logaritmicamente). Em 1952, C.N. Yang publicou um cálculo extenso para a magnetização espontânea, confirmando um resultado que Onsager já havia divulgado há alguns anos — em dimensão  $d = 2$  o expoente crítico  $\beta$  vale

$\frac{1}{8}$ . Além das funções de correlação, a partir das quais é possível dizer com segurança que  $\gamma = \frac{1}{4}$ , pouca coisa mais se conhece, com rigor, para o modelo de Ising em  $d = 2$ . Em particular, não se conhece a função de partição para campo  $h \neq 0$ . Vale a pena enfatizar que os valores dos expoentes críticos ( $\alpha, \beta$  e  $\gamma$ ), não dependem da geometria (bidimensional) da rede ou do valor de  $J$ . Foram feitos cálculos exatos para modelos de Ising em inúmeras redes planas, com valores distintos de  $J$  em diferentes direções. Ao contrário da temperatura crítica, por exemplo, os expoentes são certamente universais. Para o modelo de Ising ferromagnético em três dimensões pode-se apenas provar, utilizando o argumento de Peierls, que existe magnetização espontânea. Nada mais se conhece com rigor. Outros modelos estatísticos não triviais, um pouco mais complicados, permanecem também insolúveis.

O trabalho de Onsager representa o primeiro cálculo estatístico rigoroso que produz uma função termodinâmica singular, conduzindo a uma transição de fases. Em  $d = 2$ , os resultados para os expoentes críticos são curiosos — os valores de  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  são certamente diferentes dos valores experimentais e dos resultados clássicos. Na primeira edição do livro de física estatística de Landau e Lifshitz em inglês (1958), os trabalhos de Onsager e Yang são mencionados, mas o modelo de Ising é considerado como uma espécie de curiosidade atinente ao mundo bidimensional. O mundo físico, tridimensional, ainda seria bem explicado pelas teorias clássicas, englobadas numa bela descrição fenomenológica proposta por Landau em 1937. Na edição em francês, de 1967, já se coloca um ponto de vista diferente — o modelo de Ising ganha destaque e há toda uma seção devotada a uma solução bidimensional proposta por Vdovichenko. (L. Landau e E. Lifshitz, *Physique Statistique*, MIR, Moscou, 1967).

A importância do modelo de Ising se acentua na década de 60, quando fica patente a universalidade dos expoentes críticos e quando surgem resultados de aproximações mais controladas para as propriedades do modelo tridimensional. Através da análise de expansões em séries de altas temperaturas, em termos de  $\frac{1}{k_B T}$ , obtidas com imenso labor, é possível obter excelentes estimativas para os expoentes críticos em três dimensões. Até 1973 (ver C. Domb e M.S. Green, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol. 3, Academic Press) estavam razoavelmente aceitos os seguintes valores para quaisquer geometrias tridimensionais:

$$\begin{aligned}\gamma &\approx \frac{5}{4} \text{ (erro da ordem de } 10^{-3}\text{)} \\ \beta &= 0,312 \pm .005 \text{ (conjectura } \beta = \frac{5}{16}\text{)} \\ \alpha &\approx \frac{1}{8} \text{ (certamente acima de } T_c\text{; abaixo de } T_c \text{ é mais difícil)}.\end{aligned}$$

Vale a pena apontar que estes resultados são consistentes para diversas geometrias tridimensionais e para valores maiores do spin. Em certos casos tem sido possível mostrar que a inclusão de interações entre segundos vizinhos também não modifica estes valores. Mais recentemente uma análise de séries mais extensas, para a rede cúbica de corpo centrado, indicou o valor  $\gamma = 1,239 \pm 0,002$  (B. Nickel, *Physica* 106A, 48 (1981)), em desacordo com a conjectura  $\gamma = \frac{5}{4}$ , mas de acordo com uma hipótese moderna de hiper-escala.

Em resumo, temos a tabela de expoentes críticos:

	TEORIAS CLÁSSICAS	EXPERIÊNCIAS	ISING ( $d = 2$ )	ISING ( $d = 3$ )
$\gamma$	1	1,2 — 1,4	$\frac{1}{4}$	$\approx \frac{5}{4}$
$\beta$	$\frac{1}{2}$	$\approx 0,33$	$\frac{1}{8}$	$\approx \frac{5}{16}$
$\alpha$	0 (desc.)	$\approx 0$	0 (log)	$\approx \frac{1}{8}$

EXERCÍCIO: Resolver o modelo de Ising em  $d = 1$ . Isto é, dada a energia

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

onde  $\sigma_i = \pm 1, \forall i$  (com condições periódicas de contorno, por exemplo;  $\sigma_{N+1} = \sigma_1$ ), calcular  $Z$  dado por

$$Z = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \exp \left\{ \beta J \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} + \beta h \sum_i \sigma_i \right\}.$$

Na realidade, é importante calcular  $\ln Z$  e tomar o limite  $(\ln Z)/N$  para  $N \rightarrow \infty$ , pois a energia livre por spin,  $g(T, h)$ , é dada por

$$-\beta g(T, h) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z.$$

A termodinâmica só funciona para sistemas grandes, macroscópicos. Por outro lado, qualquer singularidade matemática de  $Z$  só pode ocorrer no limite  $N \rightarrow \infty$ . Tentar calcular  $Z$  pelo menos para campo nulo! Obter o calor específico, a campo nulo, em função da temperatura.

## 6 Aproximação de Bragg-Williams

Todas as aproximações para o cálculo das funções termodinâmicas do modelo de Ising, com base em diversos tipos de truncamento, em geral pouco controlados, acabam produzindo um comportamento crítico clássico, do tipo Curie-Weiss. Como exemplo de solução aproximada, vamos mostrar o método de Bragg-Williams, aplicado originariamente para ligas binárias ( $\sigma = +1$  indica o componente A;  $\sigma = -1$  indica o componente B), que parte de um raciocínio termodinâmico elegante.

Vamos considerar o modelo de Ising, dado pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i,$$

para valores fixos do campo  $h$  e da temperatura  $T$ . Vamos também supor que haja um vínculo externo, adicional, que esteja impondo um certo valor  $m$  para a magnetização adimensional por spin. Neste caso temos

$$N_+ + N_- = N,$$

$$N_+ - N_- = Nm,$$

onde  $N_+$  e  $N_-$  são os números de spins para cima e para baixo respectivamente. A entropia do sistema será dada por

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} = k_B \ln \frac{N!}{\left(\frac{N+Nm}{2}\right)! \left(\frac{N-Nm}{2}\right)!}.$$

A energia livre na presença do vínculo será escrita como

$$G(T, h, N; m) = U - TS.$$

Removendo o vínculo, a energia livre física, que é função de  $T, h$  e  $N$ , será dada por

$$G(T, h, N) = \min_m G(T, h, N; m).$$

O problema, no entanto, consiste em obter uma expressão para a energia interna  $U$  na presença do vínculo. Como  $U$  é o valor esperado de  $\mathcal{H}$  temos

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = -J \sum_{\langle ij \rangle} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - h \sum_i \langle \sigma_i \rangle.$$

Devido à simetria translacional é claro que

$$U = -J \frac{qN}{2} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - hNm,$$

onde  $\langle \sigma_i \rangle = m$ ,  $\forall i$ , e  $q$  é o número de coordenação da rede. Agora, o problema reside no cálculo do valor esperado  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  e nós vamos fazer a aproximação

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle \approx \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = m^2.$$

Então temos a expressão de Bragg-Williams,

$$G_{BW}(T, h, N; m) = -J \frac{qN}{2} m^2 - hNm - \frac{1}{\beta} \ln \frac{N!}{\left(\frac{N+Nm}{2}\right)! \left(\frac{N-Nm}{2}\right)!}.$$

Usando a expansão de Stirling,

$$\ln n! = n \ln n - n + O(\ln n),$$

no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ) temos

$$\frac{1}{N} G_{BW}(T, h, N; m) = -\frac{1}{2} J q m^2 - h m - \frac{1}{\beta} \left[ \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1-m^2) - \frac{1}{2} m \ln \frac{1+m}{1-m} \right].$$

Minimizando com relação ao vínculo  $m$  temos

$$m = \tanh(\beta h + \beta q J m),$$

que é a própria equação de Curie-Weiss, com  $\lambda = qJ$ . Não há dúvidas, portanto, de que os expoentes assumem os seus valores clássicos.

## 7 Teoria fenomenológica de escala

Na década de sessenta ficou patente que as teorias fenomenológicas clássicas — englobadas na formulação geral de Landau, com base numa expansão da energia livre termodinâmica em termos do parâmetro de ordem — não reproduziam os valores experimentais dos expoentes críticos. Surgiu então uma nova abordagem fenomenológica, que evita truncamentos, expansões ou hipóteses muito restritas de analiticidade dos potenciais termodinâmicos. Vamos dar uma idéia destas teorias fenomenológicas de escala.

Consideremos o potencial termodinâmico por spin  $g(T, H)$  de um ferromagneto simples. Vamos supor que, nas vizinhanças da criticalidade,  $g(T, H)$  possa ser escrito como a soma de uma parte regular,  $g_0(T, H)$ , e uma parte que contém singularidades,  $g_s(T, H)$ . É mais conveniente escrever  $g_s$  como função de  $t$  e  $h$ , onde  $t$  é a temperatura reduzida e  $h$  o campo em unidades convenientes, a fim de que a singularidade se verifique para  $t = 0$  e  $h = 0$ , ou seja quando  $g_s$  assume o valor  $g_{sing}(0, 0)$ . Então temos

$$g(T, H) = g_0(T, H) + g_s(t, h).$$

A hipótese de escala ou de homogeneidade consiste em supor que  $g_s$  possa ser escrita como uma função homogênea generalizada das suas variáveis, ou seja que

$$g_s(\lambda^a t, \lambda^b h) = \lambda g_s(t, h)$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro arbitrário e  $a$  e  $b$  são dois expoentes bem definidos. A arbitrariedade de  $\lambda$  nos permite, em particular, escolher

$$\lambda^a t = 1, \text{ ou seja, } \lambda = t^{-\frac{1}{a}}.$$

Então temos

$$g_s(t, h) = t^{\frac{1}{a}} g_s\left(1, \frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right) \equiv t^{\frac{1}{a}} F\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right).$$

Supondo agora que a função  $F(x)$  seja bem comportada para  $x = 0$ , podemos utilizar as ferramentas usuais da termodinâmica para exprimir os índices críticos  $(\alpha, \beta, \gamma)$  em termos dos expoentes  $a$  e  $b$ . De fato, temos

$$dg = -sdT - mdh.$$

Então

$$s(T, h) = -\frac{\partial g}{\partial T}$$

$$m(T, h) = -\frac{\partial g}{\partial h}$$

Portanto, a parte singular da entropia e a magnetização deverão ser dados por

$$s(T, h) = -\frac{1}{T_c} \left\{ \frac{1}{a} t^{\frac{1}{a}-1} F\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right) + t^{\frac{1}{a}} \left(-\frac{b}{a}\right) t^{-\frac{b}{a}-1} h F'\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right) \right\},$$

$$m(T, h) = -t^{\frac{1}{a}} \frac{1}{t^{\frac{b}{a}}} F'\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right).$$

A campo nulo temos

$$s(T, h = 0) = -\frac{1}{aT_c} t^{\frac{1}{a}-1} F(0),$$

$$m(T, h = 0) = -t^{\frac{1}{a}-\frac{b}{a}} F'(0).$$

Daqui já temos o expoente crítico  $\beta$ ,

$$\beta = \frac{1}{a} - \frac{b}{a}.$$

Para calcular  $\alpha$  vamos tomar a derivada de  $s(T, h = 0)$ . Assim vem

$$C(T, h = 0) \equiv T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{h=0} \approx -\frac{1}{aT_c} \left(\frac{1}{a} - 1\right) t^{\frac{1}{a}-2} F(0).$$

Portanto temos

$$\alpha = 2 - \frac{1}{a}.$$

A susceptibilidade magnética a campo nulo fornece  $\gamma$ . Assim temos

$$\chi(T, h) \equiv \left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_T = -t^{\frac{1}{a}-\frac{2b}{a}} F''\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right),$$

ou seja,

$$\chi(T, h = 0) = -t^{\frac{1}{a}-\frac{2b}{a}} F''(0).$$

Portanto

$$\gamma = \frac{2b}{a} - \frac{1}{a}.$$

É fácil notar que

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2,$$

pois apenas dois expoentes,  $a$  e  $b$ , determinam todos os demais. Esta é uma lei de escala, que tem sido verificada tanto nas experiências quanto em cálculos teóricos exatos ou resultados de análises de séries. As teorias clássicas também fornecem valores que obedecem esta lei.



Consideremos o potencial termodinâmico por spin  $g(T, H)$  de um ferromagneto simples. Vamos supor que, nas vizinhanças da criticalidade,  $g(T, H)$  possa ser escrito como a soma de uma parte regular,  $g_0(T, H)$ , e uma parte que contém singularidades,  $g_s(T, H)$ . É mais conveniente escrever  $g_s$  como função de  $t$  e  $h$ , onde  $t$  é a temperatura reduzida e  $h$  o campo em unidades convenientes, a fim de que a singularidade se verifique para  $t = 0$  e  $h = 0$ , ou seja quando  $g_s$  assume o valor  $g_{sing}(0, 0)$ . Então temos

$$g(T, H) = g_0(T, H) + g_s(t, h).$$

A hipótese de escala ou de homogeneidade consiste em supor que  $g_s$  possa ser escrita como uma função homogênea generalizada das suas variáveis, ou seja que

$$g_s(\lambda^a t, \lambda^b h) = \lambda g_s(t, h)$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro arbitrário e  $a$  e  $b$  são dois expoentes bem definidos. A arbitrariedade de  $\lambda$  nos permite, em particular, escolher

$$\lambda^a t = 1, \text{ ou seja, } \lambda = t^{-\frac{1}{a}}.$$

Então temos

$$g_s(t, h) = t^{\frac{1}{a}} g_s\left(1, \frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right) \equiv t^{\frac{1}{a}} F\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right).$$

Supondo agora que a função  $F(x)$  seja bem comportada para  $x = 0$ , podemos utilizar as ferramentas usuais da termodinâmica para exprimir os índices críticos ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) em termos dos expoentes  $a$  e  $b$ . De fato, temos

$$dg = -sdT - mdh.$$

Então

$$s(T, h) = -\frac{\partial g}{\partial T}$$

$$m(T, h) = -\frac{\partial g}{\partial h}$$

Portanto, a parte singular da entropia e a magnetização deverão ser dados por

$$s(T, h) = -\frac{1}{T_c} \left\{ \frac{1}{a} t^{\frac{1}{a}-1} F\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right) + t^{\frac{1}{a}} \left(-\frac{b}{a}\right) t^{-\frac{b}{a}-1} h F'\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right) \right\},$$

$$m(T, h) = -t^{\frac{1}{a}} \frac{1}{t^{\frac{b}{a}}} F'\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right).$$

A campo nulo temos

$$s(T, h = 0) = -\frac{1}{a T_c} t^{\frac{1}{a}-1} F(0),$$

$$m(T, h = 0) = -t^{\frac{1}{a}-\frac{b}{a}} F'(0).$$

Daqui já temos o expoente crítico  $\beta$ ,

$$\beta = \frac{1}{a} - \frac{b}{a}.$$

Para calcular  $\alpha$  vamos tomar a derivada de  $s(T, h = 0)$ . Assim vem

$$C(T, h = 0) \equiv T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{h=0} \approx -\frac{1}{a T_c} \left(\frac{1}{a} - 1\right) t^{\frac{1}{a}-2} F(0).$$

Portanto temos

$$\alpha = 2 - \frac{1}{a}.$$

A susceptibilidade magnética a campo nulo fornece  $\gamma$ . Assim temos

$$\chi(T, h) \equiv \left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_T = -t^{\frac{1}{a}-\frac{2b}{a}} F''\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{a}}}\right),$$

ou seja,

$$\chi(T, h = 0) = -t^{\frac{1}{a}-\frac{2b}{a}} F''(0).$$

Portanto

$$\gamma = \frac{2b}{a} - \frac{1}{a}.$$

É fácil notar que

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2,$$

pois apenas dois expoentes,  $a$  e  $b$ , determinam todos os demais. Esta é uma lei de escala, que tem sido verificada tanto nas experiências quanto em cálculos teóricos exatos ou resultados de análises de séries. As teorias clássicas também fornecem valores que obedecem esta lei.

No contexto desta teoria fenomenológica, a magnetização é dada por

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

onde  $Y(x)$  deve ser uma função bem comportada e  $\Delta \equiv \frac{b}{a} = \alpha + \beta$ . Então temos

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

O gráfico de  $\frac{m}{t^\beta}$ , isto é, de  $m$  numa escala definida por  $t^\beta$ , contra  $\frac{h}{t^\Delta}$ , onde  $t^\Delta$  é a escala correspondente a  $h$ , deve produzir a curva  $Y(x)$ . Gráficos desta natureza, corroborando a hipótese de homogeneidade, têm sido construídos com base em enorme massa de dados experimentais. Ver, por exemplo, os dados para  $CrBr_3$  mostrados na Figura 13.

No entanto, como justificar a hipótese de homogeneidade e as leis de escala? Além disto, como calcular os expoentes  $a$  e  $b$ ? Respostas para estas questões foram obtidas na década de 70, com o advento da técnica do grupo de renormalização.

## 8 O argumento de Kadanoff

Vamos mostrar um argumento sugerido por Kadanoff (e por Patashinski e Pokrovski, com o nome de hipótese da similaridade) para justificar a forma de escala do potencial termodinâmico do modelo de Ising. Numa rede hipercúbica de dimensão  $d$  temos o hamiltoniano de Ising

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i=1}^N \sigma_i.$$

onde  $\sigma_i = \pm 1$ ,  $\forall i$ , e a primeira soma é sobre os pares de vizinhos mais próximos. Perto de  $T_c$  há grupos de spins que ficam bastante correlacionados. Isto é, há um comprimento  $\xi$  que se torna bastante grande em relação ao parâmetro da rede  $a$ .

Como indicado na Figura 14, podemos considerar células de dimensão  $ba$  (com  $b > 1$ , mas  $ba \ll \xi$ ), contendo  $b^d$  spins altamente correlacionados. A cada célula podemos associar uma nova variável de spin,  $\theta_a$ , com

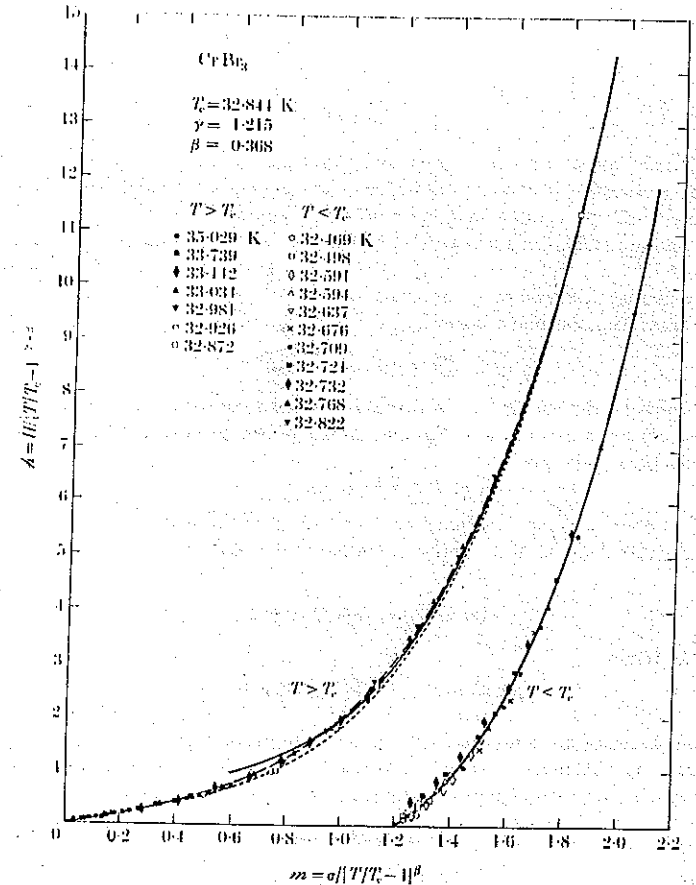


Figura 13: Forma de escala do campo magnético ( $H/t^\Delta$ ) contra a magnetização ( $m/t^\beta$ ) para o ferromagneto isolante  $CrBr_3$ , usando dados experimentais de sete isotermas supercríticas ( $T > T_c = 32,844K$ ) e onze isotermas subcríticas ( $T < T_c$ ). A função  $Y(x)$  é diferente acima e abaixo de  $T_c$ . Os ajustes foram feitos com  $\beta = 0,368$  e  $\gamma = 1,215$ . Ver J.T. Ho e J.D. Litster, *Phys. Rev. Lett.* 22, 603 (1969).

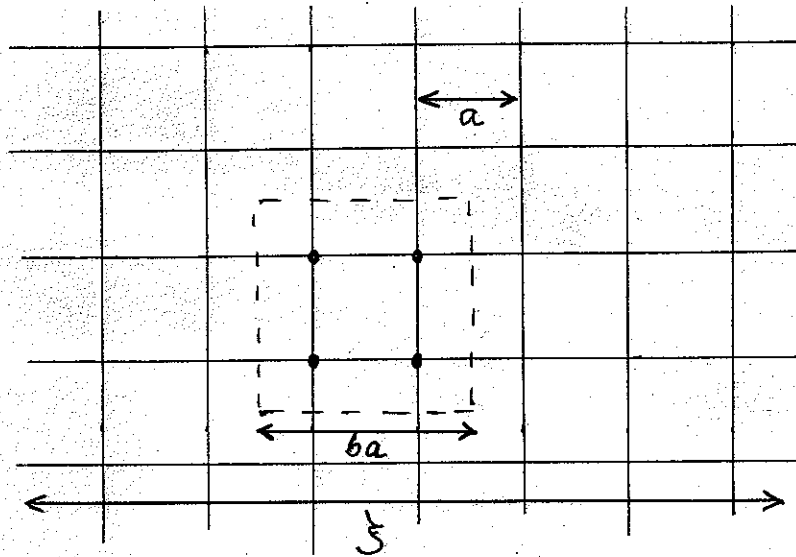


Figura 14:

$\alpha = 1, 2, \dots, N/b^d$ , tal que  $\theta_\alpha = \pm 1$ . Vamos supor que o hamiltoniano do sistema obtido após esta transformação possa ser escrito numa forma semelhante à anterior,

$$\tilde{\mathcal{H}} = -\tilde{J} \sum_{(\alpha\beta)} \theta_\alpha \theta_\beta - \tilde{h} \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \theta_\alpha,$$

mas com novos parâmetros  $\tilde{J}$  e  $\tilde{h}$ . Como  $J$  define o valor da temperatura crítica, a mudança de  $J$  para  $\tilde{J}$  equivale a uma mudança de  $t \equiv (T - T_c)/T_c$  para um certo  $\tilde{t}$ . Por outro lado, como os hamiltonianos têm a mesma forma (termo de interação, envolvendo vizinhos mais próximos, termo livre de campo) as energias livres por spin também terão a mesma forma, mas com valores distintos de  $t$  e  $h$ . Assim temos

$$g(\tilde{t}, \tilde{h}) = b^d g(t, h),$$

pois os blocos têm  $b^d$  spins. A hipótese de similaridade considera ainda que  $\tilde{t}$  e  $\tilde{h}$  se relacionam com  $t$  e  $h$  da forma simples

$$\tilde{t} = b^{\lambda_1} t$$

$$\tilde{h} = b^{\lambda_2} h$$

onde  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são dois expoentes. Temos então, de maneira imediata, a forma de escala

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

Resta agora implementar este esquema e calcular os expoentes  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . Isto foi conseguido pela primeira vez num trabalho seminal de K.G. Wilson, publicado em 1971 (*Phys. Rev. B* 4, 3174 e 3184 (1971)).

## Referências

- [1] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford Univ. Press, 1971.
- [2] Yu.B. Rumer e M.Sh. Ryvkin, *Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics*, MIR, 1980, capítulo VIII.
- [3] M. Toda, R. Kubo e N. Saito, *Statistical Physics I, Equilibrium Statistical Mechanics*, Springer, 1983, capítulo IV.
- [4] M.E. Fisher, *Repts. Progr. Phys.* **30**, 615 (1967). Exaustivo trabalho de revisão até 1967.
- [5] P. Pfeuty e G. Toulouse, *Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomena*, John Wiley, 1977.
- [6] M.E. Fisher, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 597 (1974). Excelente, mas compacto, artigo de revisão sobre as aplicações do grupo de renormalização.
- [7] C. Domb e M.S. Green, editores, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Academic Press, 1976, vol. 6. Excelente artigo de Niemeijer e van Leeuwen sobre o grupo de renormalização no espaço real.