Mecânica Estatística e Fenômenos Críticos: uma introdução

LF EDITORIAL

Mecânica Estatística e Fenômenos Críticos: uma introdução

Daniel Adrián Stariolo

Universidade Federal Fluminense
Departamento de Física

Sergio Alejandro Cannas

Universidad Nacional de Córdoba
Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación

EDITORIAL

2023

1ª Edição

Direção editorial: José Roberto Marinho

Capa: Fabrício Ribeiro

Edição revisada segundo o Novo Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Stariolo, Daniel Adrián
Mecânica estatística e fenômenos críticos : uma introdução / Daniel Adrián Stariolo, Sergio Alejandro Cannas. – São Paulo, SP: Livraria da Física, 2023.

Bibliografia.
ISBN 978-65-5563-391-7

1. Física 2. Mecânica estatística I. Cannas, Sergio Alejandro. II. Título.

23-178252 CDD-530.13

Índices para catálogo sistemático:
1. Mecânica estatística: Física 530.13

Tábata Alves da Silva - Bibliotecária - CRB-8/9253

LF EDITORIAL

Editora Livraria da Física
www.livrariadafisica.com.br
(11) 3815-8688 | Loja do Instituto de Física da USP
(11) 3936-3413 | Editora

aos "Caxambus"

Sumário

Prefácio

A física estatística é uma área da física que surgiu nas últimas décadas do século 19 e se consolidou nas primeiras do século 20. Estabeleceu uma ponte entre a extremamente bem sucedida termodinâmica, uma teoria fenomenológica das propriedades térmicas da matéria em escalas macroscópicas, e as mecânicas, clássica e quântica, teorias microscópicas do movimento das partículas, quando aplicadas a sistemas formados por muitas partículas em interação, como ocorre tipicamente em gases, fluidos e sólidos. Os métodos da mecânica estatística, historicamente desenvolvidos para compreender o comportamento de sistemas de matéria condensada, acabaram se mostrando de grande utilidade na abordagem de problemas que estão muito além da física, abrangendo áreas como biologia, matemáticas, economia. Ou seja, sempre que o fenômeno de estudo envolva um conjunto grande de "agentes em interação". Os métodos da mecânica estatística permitem estudar as interações de átomos em redes cristalinas, de espécies biológicas em ecossistemas, de pessoas em redes sociais, de neurônios no cérebro, entre muitas outras.

Tradicionalmente, a física estatística é dividida em duas grandes sub-áreas: A primeira é a física estatística de sistemas fora do equilíbrio. Nela, as propriedades estatísticas das variáveis relevantes do sistema apresentam uma dependência com o tempo que, em geral, é complexa. A segunda é a física estatística de sistemas em equilíbrio termodinâmico. Neste caso, a ênfase está na descrição de observáveis macroscópicos, cujas principais propriedades estatísticas já atingiram um estado estacionário, independente do tempo.

Este livro apresenta os conceitos fundamentais da física estatística do equilíbrio, do problema das transições de fases e dos fenômenos críticos. Com uma escolha criteriosa dos capítulos e seções, pode ser usado em cursos de graduação e em cursos introdutórios de pós-graduação em física e áreas afins, como matemática, química e biologia, onde os métodos da mecânica estatística vão ganhando cada vez mais espaço, fomentando a pesquisa interdisciplinar moderna. O presente texto evoluiu a partir de notas de aula dos autores, desenvolvidas ao longo de, aproximadamente, 20 anos, em cursos de graduação e pós-graduação em física na Universidade Federal de Viçosa (MG), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (RS), Universidade Federal Fluminense (RJ) e na Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

Existem excelentes livros de texto da área, entretanto, a maioria é de autores norte-americanos e europeus, refletindo a estrutura e a ênfase dada em cursos dos países do hemisfério norte. Por outro lado, ainda há pouca literatura específica da área em língua portuguesa. No Brasil, o livro de referência nos cursos de graduação em física é a *Introdução à Física Estatística*, do Prof. Silvio Salinas, da Universidade de São Paulo (USP), um dos principais pesquisadores brasileiros na área, tendo participado da formação de gerações de físicos estatísticos. A intenção dos autores é contribuir para a valorização da área no Brasil, onde a física estatística possui uma longa e rica história.

Fez parte importante da nossa formação participar anualmente do *Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, o famoso *"Caxambu"*. O evento reunia a animada comunidade de pesquisadores e alunos das áreas da matéria condensada e física estatística do Brasil, em pequenas e acolhedoras cidades na fronteira entre os estados de São Paulo e Minas Gerais, com destaque para Caxambu (MG). Dedicamos este livro a esses saudosos encontros. As sessões de Física Estatística eram palco de acalorados debates entre destacados pesquisadores e mestres, como Constatino Tsallis, Silvio Salinas, Paulo Murilo Castro de Oliveira, Maurício Coutinho, Mario de Oliveira, e muitos outros, que seria impossível citar no espaço deste prefácio. Esses encontros foram a semente de muitos grupos de excelência no Brasil afora. A dedicatória do livro, *"aos Caxambus"*, representa nossa singela homenagem à história desses encontros.

Os primeiros seis capítulos do livro formam o núcleo tradicional da disciplina, e podem ser ministrados em um semestre. Optamos por iniciar o curso com um capítulo dedicado aos fundamentos da teoria das probabilidades, a linguagem fundamental da física estatística. Consideramos que ainda existe uma lacuna importante nos cursos de física no Brasil, nos quais, em sua grande maioria, o estudante se depara, pela primeira vez, com conceitos formais de probabilidades e estatística numa disciplina do ciclo superior ou profissional. Este fato dificulta a incorporação dos conceitos físicos. A física estatística começa a ser apresentada propriamente no capítulo 2, com uma breve introdução dos fundamentos conceituais da mecânica estatística, partindo das equações fundamentais da mecânica clássica e quântica, assim como do modelo de caminhada aleatória e das ideias que levam à dinâmica estocástica. Este é o único capítulo dedicado aos aspectos da mecânica estatística fora do equilíbrio, cuja abordagem mais abrangente está fora do escopo deste livro. É também neste capítulo introdutório onde começamos a fazer uso alternado das linguagens clássica e quântica. Embora a linguagem e as ferramentas matemáticas básicas da física estatística de sistemas clássicos e quânticos seja um tanto diferente, os conceitos são basicamente os mesmos, e além disso, muitos resultados são formalmente similares como, por exemplo, a equação de Liouville clássica e a equação de Liouville-von Neumann, do movimento do operador densidade quântico. Por este motivo, assim como pelo rápido crescimento atual das pesquisas envolvendo sistemas estatísticos quânticos, para além dos tradicionais capítulos sobre gases de férmions e bósons, decidimos apresentar os conceitos básicos fazendo uso alternado das duas linguagens. Em cursos mais básicos, nos quais os estudantes ainda não fizeram um curso de mecânica quântica e não estão familiarizados com a linguagem de operadores, o professor pode optar por omitir seções um pouco mais técnicas nas quais estes conceitos são utilizados. O material pode ser explorado em sua totalidade em um curso de mecânica estatística da pós-graduação, possivelmente omitindo o primeiro capítulo, sobre teoria das probabilidades.

Ao final de cada capítulo é apresentada uma lista de problemas de aplicação dos conceitos elaborados no texto. Concebemos os problemas como parte integral do livro. Em vez de apresentar um grande número de exemplos de problemas resolvidos, optamos por apresentar com rigor os conceitos básicos nas linguagens apropriadas, para sistemas tanto clássicos quanto quânticos, e deixar para a lista de problemas a complementação da discussão de sistemas tradicionalmente discutidos nos cursos. Esta escolha também visa incentivar o estudante a utilizar fontes bibliográficas amplas, nas quais muitos dos problemas apresentados são discutidos, seja em outros livros de texto, ou em publicações acessíveis na internet.

O capítulo 3 versa sobre os ensembles microcanônico, canônico e grande canônico, que representam o coração dos métodos da mecânica estatística do equilíbrio. É neste capítulo que a conexão entre estatística e termodinâmica é discutida, assim como o importante problema da equivalência de ensembles, associado às flutuações das variáveis extensivas relevantes nos diferentes casos. Também neste capítulo apresentamos os fundamentos de sistemas de partículas em interação, na discussão de fluidos não ideais.

O capítulo 4 é uma introdução às estatísticas quânticas, começando por uma discussão da indistinguibilidade das partículas quânticas, o que dá origem às estatísticas de férmions e bósons. A unidade das abordagens quântica e clássica é apresentada na discussão do limite clássico e na elucidação dos paradoxos surgidos na análise dos gases ideais clássicos. O capítulo 5 discute a estatística de bósons, ou de Bose-Einstein, com discussões amplas dos problemas tradicionais da condensação de Bose-Einstein e da radiação do corpo negro. O capítulo 6 é dedicado à estatística de férmions, ou de Fermi-Dirac. Após uma discussão conceitual do gás ideal de férmions, são apresentadas as aplicações ao paramagnetismo de Pauli e ao diamagnetismo de Landau. Neste ponto é possível fechar um primeiro curso de um semestre.

Os capítulos 7, 8 e 9 apresentam uma introdução aos problemas que formam o cerne da pesquisa em física estatística: o estudo de sistemas de muitos corpos em interação, das fases da matéria e de sua caracterização através de "parâmetros de ordem", assim como do fenômeno das transições de fases. O capítulo 7 destaca alguns aspectos marcantes de diferentes fases da matéria e sua caracterização: a estrutura dos fluídos e dos sólidos, as redes cristalinas e o exemplo dos cristais líquidos, sistemas que apresentam algumas características típicas dos sólidos e outras dos líquidos. Também são apresentados modelos básicos de sistemas com interação magnética, ou sistemas de spins, e a diversidade de ordenamentos que este tipo de sistemas podem apresentar. No capítulo 8 é abordada uma introdução ao estudo das transições de fases e os fenômenos críticos, com ênfase nas teorias de campo médio de Curie-Weiss, de van der Waals e de Landau. A teoria de Landau das transições de fases contínuas é a porta de entrada para o estudo dos fenômenos críticos e a extensão para técnicas mais avançadas de teorias de campos. A discussão de flutuações espaciais em sistemas com diferentes simetrias, e o critério de Ginzburg de validade da aproximação de campo médio, fecham o capítulo. O capítulo 9 é dedicado a apresentar as ideias básicas do grupo de renormalização, técnica que explora a invariância de escala espacial de um sistema na vizinhança de um ponto crítico, permitindo assim o cálculo dos expoentes críticos, que atestan a universalidade no comportamento termodinâmico do sistema de estudo perto de uma transição contínua. Aqui nos limitamos a discutir a hipótese de escala, que está na base do grupo de renormalização, e os conceitos da renormalização no espaço real, no prototípico modelo de Ising, em uma e duas dimensões espaciais. O material apresentado visa introduzir os conceitos fundamentais para uma abordagem posterior mais avançada, existente em um extensa literatura específica sobre o tema.

Esta é uma boa ocasião para expressar nosso agradecimento às agências de fomento à pesquisa e à pós-graduação, o CNPq e a CAPES, no Brasil, e o CONICET, na Argentina. Elas possibilitaram aos autores o desenvolvimento de estudos e pesquisas ao longo dos anos, na forma de bolsas, auxílios a projetos de pesquisa e fomento às colaborações nacionais e internacionais. Também somos gratos às diversas instituições nas quais nos formamos, e onde desenvolvemos nosso trabalho, à Universidad Nacional de La Plata e Universidad Nacional de Córdoba, na Argentina, e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, à Universidade Federal de Viçosa, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e à Universidade Federal Fluminense, no Brasil. Nosso agradecimento especial a Malena Stariolo e Tayná Gonçalves, pela revisão ortográfica. Finalmente, queremos agradecer às nossas famílias, Beatriz, Michelle, Malena e Jasmin, que nos acompanharam ao longo de todos estes anos.

Daniel A. Stariolo e Sergio A. Cannas,

Niterói e Córdoba, agosto de 2023.

Capítulo 1

Variáveis aleatórias e probabilidades

1.1 Mecânica, Termodinâmica e Mecânica Estatística

A *termodinâmica* é a teoria que permite predizer os valores de grandezas **macroscópicas** de sistemas físicos, como energia, densidade, magnetização, em função de parâmetros externos, como temperatura, pressão, campo magnético, etc. Por outro lado, sabemos que a maioria de sistemas físicos, sólidos, líquidos, gases, são constituídos por um número muito grande de partículas: átomos, moléculas, células, etc. Em uma perspectiva reducionista, logo surge uma pergunta no contexto das teorias físicas: é possível explicar os resultados da termodinâmica a partir do conhecimento sobre o comportamento **microscópico**, o comportamento das partículas que compõem as substâncias?

As *mecânicas*, clássica ou quântica, nos permitem predizer o comportamento das partículas, sua evolução no tempo, a partir de equações de movimento que governam a evolução temporal das mesmas. No entanto, para podermos predizer o comportamento de grandezas macroscópicas a partir do conhecimento do movimento das componentes microscópicas, as partículas, teríamos que considerar a solução de um conjunto enorme de equações de movimento acopladas pelas diferentes interações entre as partículas, de modo a descrever uma fração de uma substância dada. Este programa está fadado ao fracasso, pois do ponto de vista técnico, já a solução de um conjunto pequeno de equações de movimento acopladas é uma tarefa formidável e, no caso de um sistema físico formado por uma infinidade de partículas, é impossível predizer os movimentos devido a fatores aleatórios, que estão fora de controle em qualquer situação real. Por outro lado, quando realizamos um experimento e fazemos uma medida, os valores das grandezas obtidos correspondem a determinados valores mediados no tempo e no espaço. Pelos motivos expostos, para descrever o comportamento de sistemas formados por um grande número de partículas, houve a necessidade de complementar as mecânicas com considerações estatísticas.

A *mecânica estatística* é a área da Física que, por meio de considerações estatísticas somadas às leis da mecânica, permite estabelecer uma ponte entre o mundo microscópico (a mecânica das partículas individuais) e as propriedades térmicas da matéria macroscópica (a termodinâmica). A linguagem matemática que permite descrever as propriedades estatísticas de um sistema é a teoria das probabilidades, cujos princípios básicos vamos ver a seguir.

Na realidade, os métodos da mecânica estatística vão além da aplicabilidade a sistemas físicos. Na atualidade, eles fornecem métodos poderosos para analisar diferentes tipos de sistemas formados por muitas unidades simples em interação, como por exemplo redes complexas (socias, internet, redes de transporte), sistemas biológicos (redes de neurônios, redes de proteínas, sistema imunológico), sistemas de agentes econômicos, sistemas ecológicos, etc (Kadanoff 2000; Sethna 2010).

1.2 O Movimento Browniano e a caminhada aleatória

Em muitas situações é útil pensar que um dado sistema físico está sujeito a forças de origem determinista (as forças usuais) e outras de origem estocástica, aleatória. Estas últimas surgem ao fazer uma descrição fenomenolôgica, uma modelagem, de uma série de efeitos microscópicos complexos, e cujo conhecimento em detalhe não é essencial para a descrição que se deseja fazer do sistema. Um dos exemplos mais simples é o de uma pequena partícula em suspensão na superfície de um líquido, que sofre sucessivas colisões das partículas vizinhas que o constituem. Como consequência, a partícula em suspensão descreve uma trajetória errática, chamada **movimento browniano**. Como conseqência das colisões, é fácil perceber que esta partícula vai difundir no espaço de uma forma muito mais lenta do que se não estivesse sujeita a tais colisões. Vamos ver que por meio de uma descrição probabilística do movimento é possível obter uma descrição precisa e rica em detalhes do processo de difusão, sem necessidade de considerar os detalhes das colisões em um nível microscópico.

O movimento browniano ou **caminhada aleatória** deve seu nome ao botánico Robert Brown (1773-1858), o qual em torno de 1827 fez observações ao microscópio de partículas de pólen suspensas em água. Ele notou um movimento errático e muito rápido das partículas, e suspeitou que elas fossem algum organismo vivo. Após fazer a mesma experiência com outras substâncias, inclusive inorgânicas, ele se convenceu que aquele movimento não era de um organismo vivo. As características fundamentais do movimento browniano foram descritas por Albert Einstein (1879-1955), em um dos seus famosos trabalhos de 1905, "Concerning the motion, as required by the molecular-kinetic theory of heat, of particles suspended in liquids at rest" (Hanggi e Marchesoni 2005; Haw 2005).

O modelo mais simples de caminhada aleatória (em uma dimensão espacial) pode ser definido como segue: a partir de uma origem de coordenadas $x = 0$, a cada instante de tempo, um indivíduo pode realizar um passo de comprimento l para direita com probabilidade p, ou para esquerda, com probabilidade $q = 1 - p$.

A pergunta básica é: qual a probabilidade $P_N(m)$ do caminhante se encontrar na posição $x = ml$, com m sendo um número inteiro, após N passos? ($-N \leq m \leq N$).

Imaginemos uma sequência com N_d passos para a direita e N_e passos para a esquerda. A probabilidade de uma sequência particular de passos será, por exemplo,

$$ppqpqqq \cdots qqpppq \cdots = p^{N_d}\, q^{N_e}. \tag{1.1}$$

No entanto, essa é uma sequência específica, na realidade existem muitas mais sequências equivalentes a ela. A probabilidade buscada é a soma das probabilidades de todas estas sequências. O número de sequências é dado por um *número combinatório*, que corresponde ao número de formas de arranjar um total de N elementos em dois grupos de elementos iguais entre si, tais que um grupo tenha N_d e o outro exatamente N_e elementos. Esse número é igual a

$$\frac{N!}{N_d!\, N_e!}. \tag{1.2}$$

Já temos toda a informação para responder a pergunta inicial. Em um total de N passos, a probabilidade de dar N_d para direita e N_e para esquerda é dada por:

$$P_N(N_d) = \frac{N!}{N_d!\, N_e!}\, p^{N_d} q^{N_e}, \tag{1.3}$$

com $p+q=1$ e $N_d+N_e=N$. A expressão (1.3) é conhecida como *distribuição binomial* e aparece em um número muito grande de problemas envolvendo apenas duas possibilidades para um dado evento. A posição inteira m do caminhante é a diferença entre o número de passos para direita e o número de passos para a esquerda, $m=N_d-N_e$. Subsitutindo em (1.3) podemos escrever a probabilidade buscada na forma:

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} q^{\frac{N-m}{2}}. \tag{1.4}$$

Neste exemplo introdutório, embora muitas das conclusões sejam evidentes e exijam apenas de conhecimento de álgebra elementar, fizemos afirmações que não foram justificadas. Por exemplo, o resultado que a probabilidade de uma sequência de eventos, como na relação (1.1), seja dada pelo produto das probabilidades dos eventos individuais. Para podermos avançar na aplicação de conceitos probabilísticos em situações gerais, temos de nos adentrar um pouco na teoria das probabilidades (Blitzstein e Hwang 2019; Feller 1968). O restante desse capítulo é dedicado a apresentar os conceitos básicos da teoria das probabilidades, que forma a base matemática fundamental para abordarmos a análise estatística de sistemas físicos formados por muitos corpos.

1.3 O conceito de probabilidade e propriedades fundamentais

No dia a dia usamos o conceito de probabilidade de forma vaga e intuitiva. Falamos da probabilidade de chover amanhã, da probabilidade de um time de futebol ganhar um jogo, da probabilidade de um candidato vencer as eleições. Nas ciências, o conceito de prababilidade se utiliza para realizar inferências, predições sobre determinados processos cujo resultado varia toda vez que são repetidos.

Assim, por exemplo, não é possível predizer o exato valor do dólar em um momento futuro, ou se uma moeda lançada restultará em cara ou coroa. No entanto, para alguns destes processos, é possível predizer qual a frequência relativa de um dado resultado. Processos cujo resultado varia cada vez que se repetem são chamados **processos estocásticos**. Nestes casos, estamos interessados em saber qual a probabilidade de aparecimento de um dos possíveis resultados de um processo.

A definição tradicional e intuitiva de probabilidade é a *frequêncial*, que associa a probabilidade de um dado evento com a frequência relativa com que este aparece em uma série muito grandes de medidas: