

Ordem orientacional em sistemas com interações competitivas

Daniel A. Stariolo

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

FAMAF

Universidad Nacional de Córdoba

2010

Sumário

1	Ordem em sistemas de matéria condensada	1
1.1	Ordem posicional e orientacional em cristais líquidos, microemulsões e copolímeros de dibloco	1
1.2	Ordem em sistemas magnéticos	15
1.3	Simetrias e parâmetros de ordem	19
2	Teoria de Campo Médio	22
2.1	Aproximação de Bragg-Williams para o modelo de Ising	22
2.2	A teoria de Landau de transições de fase	27
2.2.1	Transições de fase contínuas	27
2.2.2	Transições de primeira ordem na teoria de Landau	31
2.3	Flutuações do parâmetro de ordem	33
2.4	Funções de correlação	36
2.4.1	Correlações na teoria de Landau	39
2.5	Sistemas com simetria $O(n)$	42
2.6	Validade da teoria de campo médio: o critério de Ginzburg	45
2.7	Correções Gaussianas à solução de campo médio	51
2.8	A aproximação do campo autoconsistente	54
3	Ordem orientacional em sistemas com interações competitivas	58
3.1	O modelo ANNNI	58
3.1.1	Pontos de Lifshitz	59
3.2	Interações competitivas isotrópicas I: o modelo de Brazovskii	64
3.3	Intermezzo: a transição isotrópico-nemática em $d = 3$	70
3.4	Ordem nemática de paredes de domínio em filmes bidimensionais	76
3.5	Interações competitivas isotrópicas II: ordem nemática no modelo de Brazovskii	80

Daniel A. Stariolo - FAMAF - 2010

iii

Referências Bibliográficas

91

Capítulo 1

Ordem em sistemas de matéria condensada

1.1 Ordem posicional e orientacional em cristais líquidos, microemulsões e copolímeros de dibloco

Os líquidos e os sólidos são dois casos extremos de ordem e simetria. Os líquidos apresentam a máxima simetria possível do grupo espacial: translações e rotações arbitrárias em R^3 . Os líquidos são maximamente desordenados, apresentam apenas ordem de curto alcance, mas nenhum tipo de ordem de longo alcance. Já os sólidos cristalinos apresentam um grupo de operações de simetria muito reduzido respeito dos líquidos: são invariantes frente um conjunto discreto de translações compatíveis com a periodicidade da rede, e possivelmente frente a um conjunto discreto de rotações. Apresentam ordem de longo alcance, originado na estrutura cristalina periódica. Daqui em diante vamos definir a ordem determinada pela invariância frente a translações espaciais como sendo uma **ordem posicional**, e a ordem por invariância frente a rotações como **ordem orientacional**.

Entre estes dois extremos existem materiais que apresentam todo um espectro de simetrias e ordem intermediários. O exemplo paradigmático são os **cristais líquidos**, substâncias formadas por moléculas anisométricas (sem simetria esférica). Moléculas típicas que formam cristais líquidos são de dois tipos básicos: alongadas (*moléculas calamíticas*) ou com forma de disco (*moléculas discóticas*). Em geral, a parte interna destas moléculas é rígida e a parte externa, fluida. Este caráter duplo da estrutura das moléculas dá origem a interações chamadas *estéricas*, que levam a diversos tipos de ordem orientacional, juntamente com o caráter

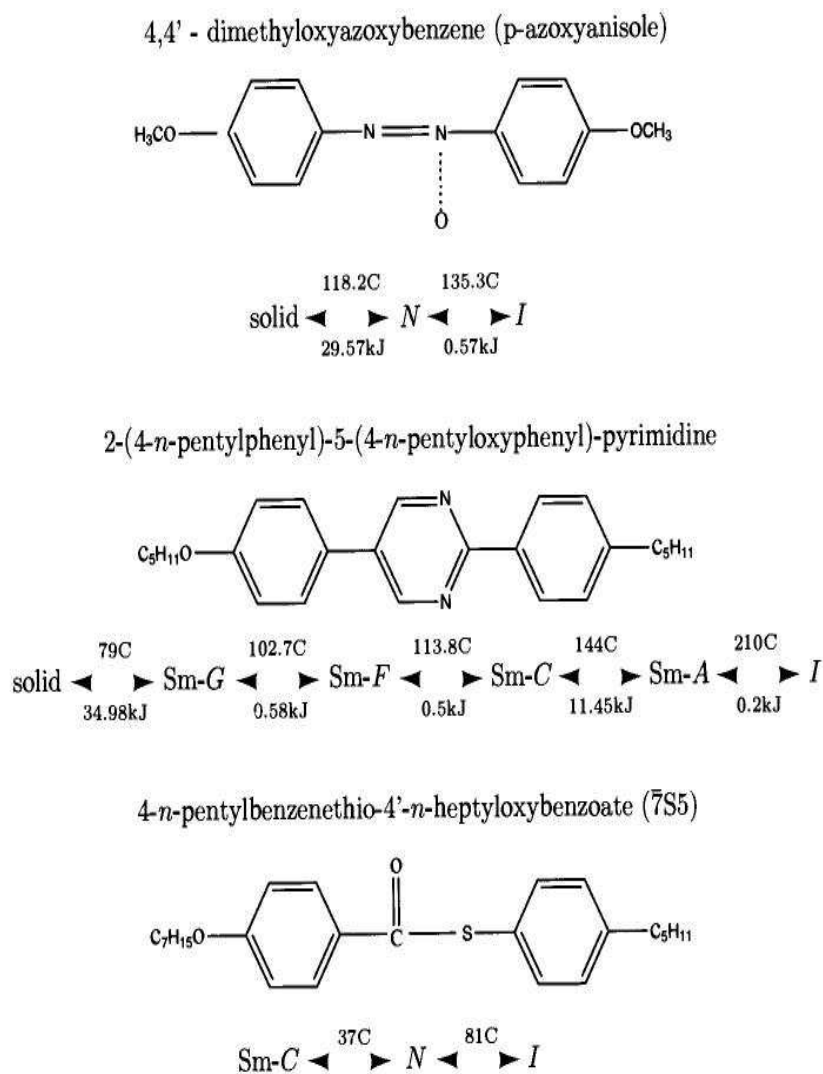


Fig. 2.7.1. Some molecules forming liquid crystal phases and their phase sequences as a function of temperature. The benzene rings give rigidity to the molecules.

Figura 1.1: Algumas moléculas que produzem fases de cristais líquidos e as transições de fases em função da temperatura.

fluido das fases dos cristais líquidos.

- A altas temperaturas, as moléculas em um cristal líquido (que podemos

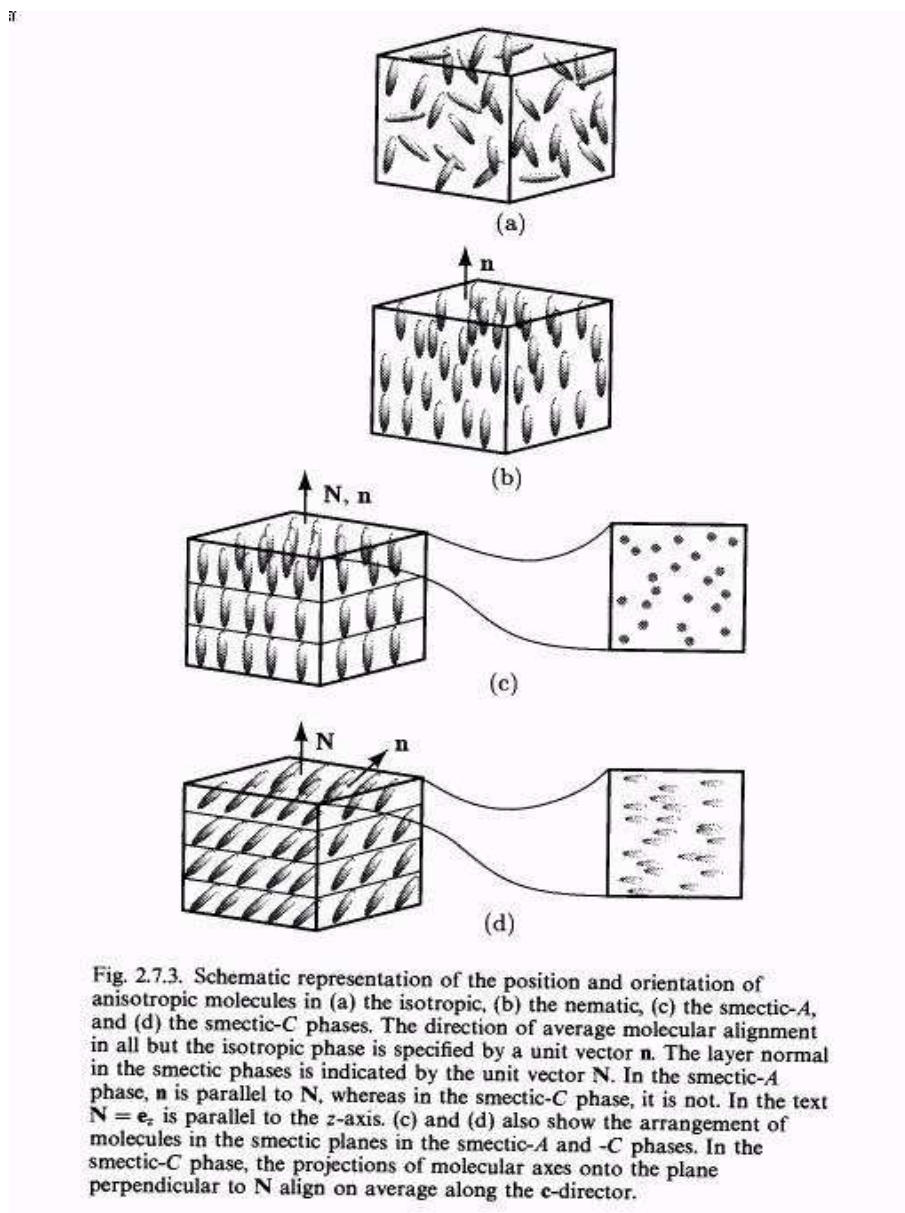


Figura 1.2: Ilustração esquemática das fases em cristais líquidos

representar esquematicamente como elipsoides alongados, como na figura 1.2), estão desordenadas. A desordem diz respeito tanto aos seus centros de massa (desordem posicional) quanto as orientações dos eixos de simetria.

tria das moléculas (desordem orientacional). Neste regime, o cristal líquido apresenta uma estrutura idêntica à de um fluido isotrópico. O fator de estrutura (em função de $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$) apresentará tipicamente duas cascas esféricas com raios correspondentes aos dois comprimentos característicos das moléculas: o comprimento l e o diâmetro a . Em uma projeção bidimensional, como na figura 1.3, as esferas serão círculos.

- Quando o líquido é resfriado abaixo de uma temperatura característica, aparece uma primeira fase ordenada conhecida como **fase nemática** (N , ver figura 1.2(b)). Em esta fase as moléculas apontam preferencialmente ao longo de uma direção, especificada por um vetor unitário $\vec{n}$ chamado **diretor**. Seus centros de massa permanecem desordenados. Por tanto, a fase nemática quebra a simetria orientacional mas não a translacional. É um exemplo típico de ordem orientacional. O sistema ainda apresenta invariância rotacional em um plano perpendicular ao diretor. Mas em qualquer plano que contenha o diretor a simetria é reduzida a rotações discretas de ângulo 180° . Na realidade o diretor não é propriamente um vetor, mas um pseudo-vetor, já que os dois extremos são identificados ou equivalentes. Vamos ver que a ordem nemática, diferentemente da ordem magnética por exemplo, não é vetorial, mas tensorial. Na fase nemática o fator de estrutura (ou sua projeção em 2d) reflete a quebra de simetria orientacional: ele preserva a simetria frente a rotações arbitrárias em um plano perpendicular ao diretor (círculo de raio maior na figura 1.3). mas na direção de $\vec{n}$ apresenta invariância de rotação apenas por ângulos de π .
- Uma possibilidade mais complexa de fase nemática é produzida por moléculas *quirais*, como o colesterol, que não apresentam simetria frente a reflexões. Estas moléculas produzem uma fase nemática quiral ou **colestérica**, (N^*). Nesta fase, as moléculas na direção de alinhamento giram formando uma hélice, com um passo que é tipicamente de alguns milhares de angstroms. Por tanto as moléculas colestéricas espalham luz visível.
- Diminuindo mais a temperatura se pode passar de uma fase nemática para uma nova fase chamada **fase esmética-A** ($Sm - A$, ver figura 1.2(c)). Nesta fase as moléculas se organizam em camadas bem diferenciadas. Os planos das camadas são perpendiculares aos eixos maiores das moléculas, e a espessura destas camadas corresponde tipicamente ao comprimento l das moléculas. Em cada camada as moléculas se encontram desordenadas posicionalmente e podem fluir nos planos. As camadas correspondem à

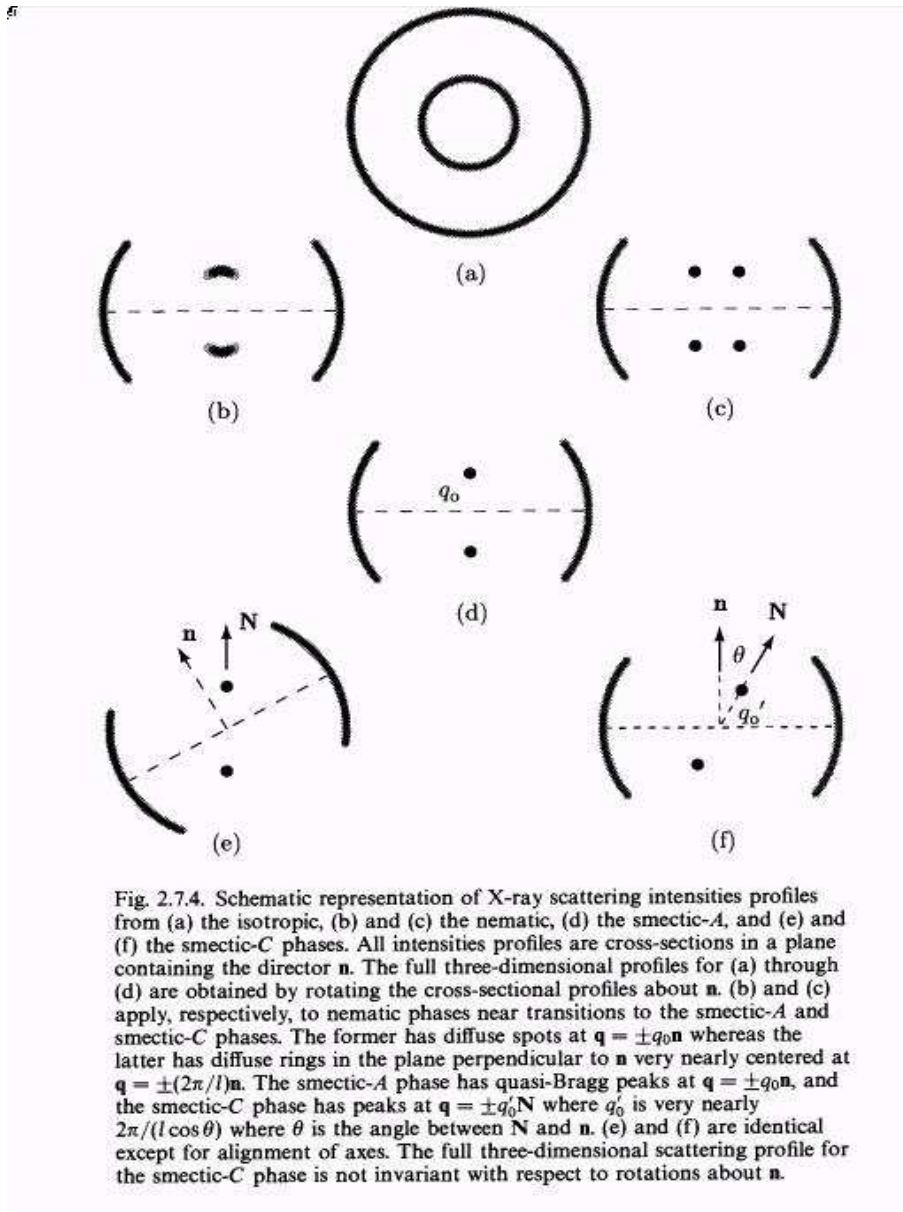


Figura 1.3: O fator de estrutura nos cristais líquidos

presença de uma onda de densidade na direção perpendicular as mesmas. Por tanto existe ordem translacional ou posicional na direção perpendicular as camadas, ao longo dos eixos moleculares, ou paralelo ao diretor $\vec{n}$. A

onda de densidade pode ser definida como:

$$\langle n(\vec{x}) \rangle = n_0 + 2n_{q_0} \cos(q_0 z), \quad (1.1)$$

onde $q_0 = 2\pi/l$, e o eixo z é perpendicular aos planos. Esta onda de densidade produz um fator de estrutura caracterizado por dois picos de Bragg simétricos em $\pm q_0$:

$$S(\vec{q}) = |\langle n_{q_0} \rangle|^2 (2\pi)^3 [\delta(\vec{q} - q_0 \hat{e}_z) + \delta(\vec{q} + q_0 \hat{e}_z)]. \quad (1.2)$$

Na realidade, flutuações térmicas destroem a ordem posicional de longo alcance das camadas, e o fator estrutura em lugar de apresentar duas deltas apresenta dois picos com leis de potências. Estes são chamados quase-picos de Bragg, em lugar de picos de Bragg, e a ordem esmética correspondente se chama **ordem de quase-longo alcance** (OQLA), em lugar da ordem de longo alcance (OLA) dos cristais.

- Em alguns cristais líquidos a fase esmética apresenta uma projeção finita do diretor sobre o plano das camadas, o diretor está inclinado respeito da normal as camadas. Ainda mais, a projeção apresenta uma direção definida, como mostra a figura 1.2(d). Esta fase é chamada **fase esmética C** ($S_m - C$). A fase esmética C possui uma simetria inferior a da fase esmética A. A direção da projeção de $\vec{n}$ no plano das camadas define um eixo c ou *diretor-c*. Pode haver uma transição entre as fases esmética A e esmética C. O fator de estrutura nestas fases tem a forma genérica descrita na figura 1.3(c) e (d).
- Quando um cristal líquido na fase esmética A é resfriado, ele pode condensar em uma fase cristalina, com ordem posicional de longo alcance, ou então pode condensar na chamada **fase esmética B**. Na fase esmética B o cristal líquido apresenta ordem orientacional de longo alcance no plano das camadas, com simetria rotacional de ordem 6. Uma fase com esta simetria frente a rotações se chama **fase hexática**. No fator de estrutura, esta simetria se manifesta pela presença de arcos difusos no entorno dos valores de $q = 2\pi/a$, separados por ângulos de $2\pi/6$, como mostra a figura 1.4. Notar a diferença entre os picos de Bragg de uma fase cristalina com simetria hexagonal, na qual as moléculas se encontram sobre os vértices de uma rede triangular no plano, e os picos difusos, ou quase-picos de Bragg de uma fase com ordem orientacional hexática, onde as moléculas não ocupam os sítios

de uma rede cristalina perfeita. O fator de estrutura de uma fase hexática no plano pode ser expandido em série de Fourier:

$$S(\theta) = \sum_n S_{6n} \cos(6n\theta) \quad (1.3)$$

onde θ corresponde a um ângulo no plano a partir do máximo mais intenso do fator de estrutura, por exemplo. De forma semelhante, se pode definir o grau de ordem em uma fase hexática através da parâmetro de ordem complexo:

$$\Psi_6 = e^{6i\theta} \quad (1.4)$$

onde θ representa o ângulo entre a linha que une dois átomos e o eixo x , por exemplo.

- Nos exemplos anteriores as diferentes fases surgem em resposta a variações de temperatura. Nestes casos os cristais líquidos se chamam **termotrópicos**. Em outros casos as fases podem surgir por variações de outros parâmetros, como concentração de água, óleo ou surfactantes. Estes são chamados cristais líquidos **liotrópicos**. Os mais comuns dentre os c.l. liotrópicos são formados por moléculas anfifílicas, que são moléculas que apresentam uma parte *hidrofílica*, ou que gosta de água, e uma parte *hidrofóbica*, que não gosta de água. Quando são postas em contato com a água, tendem a formar estruturas que “blindam” a parte hidrofóbica do contato com a água. Exemplos de estas estruturas são as **miscelas** esféricas, cilíndricas, miscelas invertidas, estruturas bicamadas (como as membranas celulares) e vesículas, como exemplificado na figura 1.5.

As diferentes estruturas as vezes estão relacionadas ao empacotamento de moléculas de formas diversas, como mostra a figura. Estas estruturas podem se apresentar numa grande variedade de fases, como nemáticas, esmécticas, colunares (ver figura 1.6). Um exemplo destas estruturas é o chamado “pesadelo do encanador” (plumber’s nightmare), no qual uma bicamada de moléculas lipídicas separa duas regiões idênticas cheias de água, como se mostra na figura 1.6.

As caudas hidrocarbonadas das moléculas anfifílicas são hidrofóbicas e solúveis em óleo, e as cabeças carregadas são hidrofílicas e dissolvem em água. Isto permite formar estados de equilíbrio entre água e óleo com a adição de interfaces anfifílicas: estas mesclas são chamadas **microemulsões**,

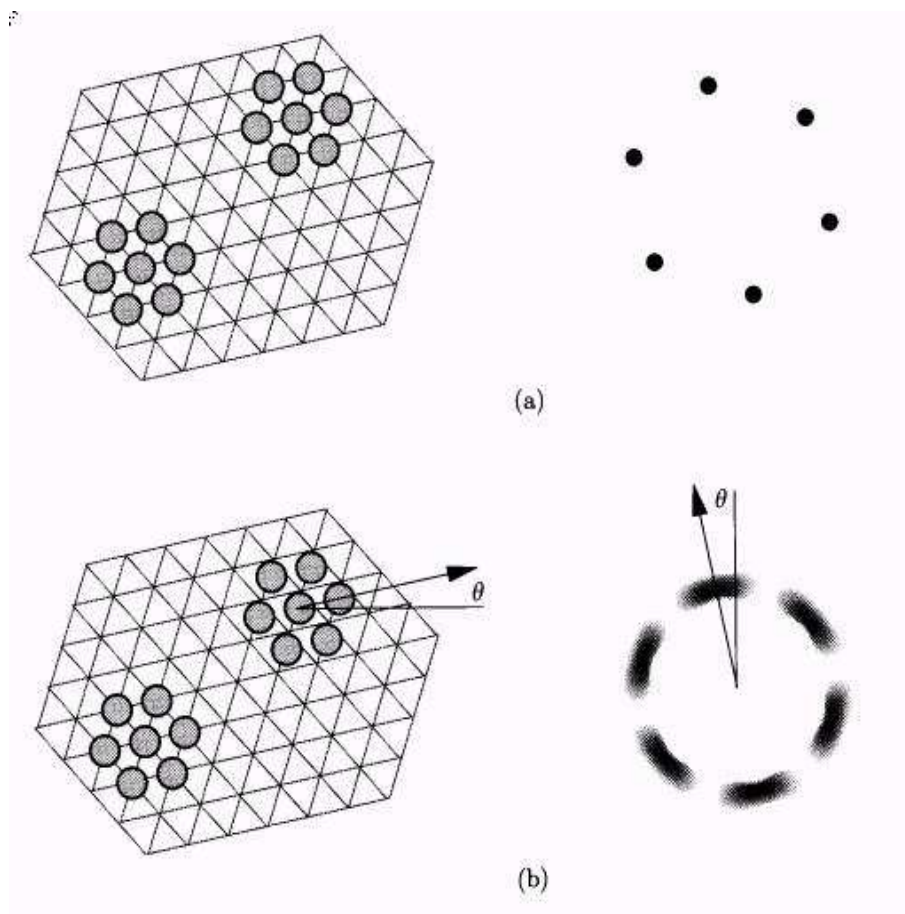


Figura 1.4: a) Estrutura cristalina hexagonal e fator de estrutura, b) Ordem orientacional na fase hexática e fator de estrutura

usadas em cosméticos, ceras, produtos farmacêuticos, dentre outras aplicações. Exemplos de fases formadas por microemulsões são mostradas na figura 1.7.

Os **copolímeros de dibloco** são sistemas formados por duas cadeias poliméricas, cada uma das quais é formada por um tipo molecular. Em função da concentração e temperaturas estes sistemas apresentam segregação espontânea dos dois tipos moleculares, com formação de estruturas complexas como lamelas, bolhas e faixas. O controle da periodicidade destas estruturas é importante para potenciais aplicações na indústria de semicondutores, onde os copolímeros poderiam ser uti-

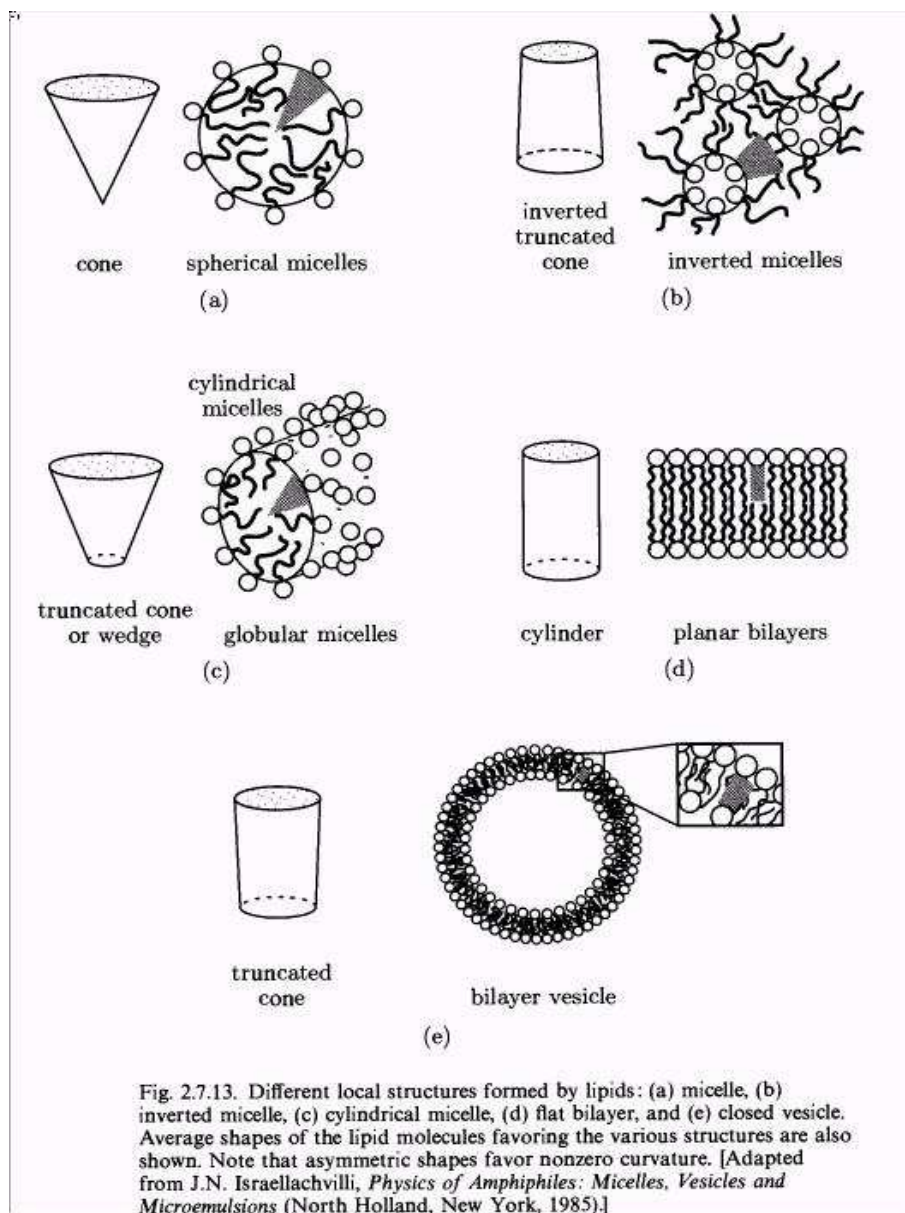


Figura 1.5: Diferentes estruturas formadas por moléculas lipídicas.

lizados como moldes para a posterior deposição de outros materiais que poderiam formar microcircuitos ou redes de partículas em escalas nanoscópicas.

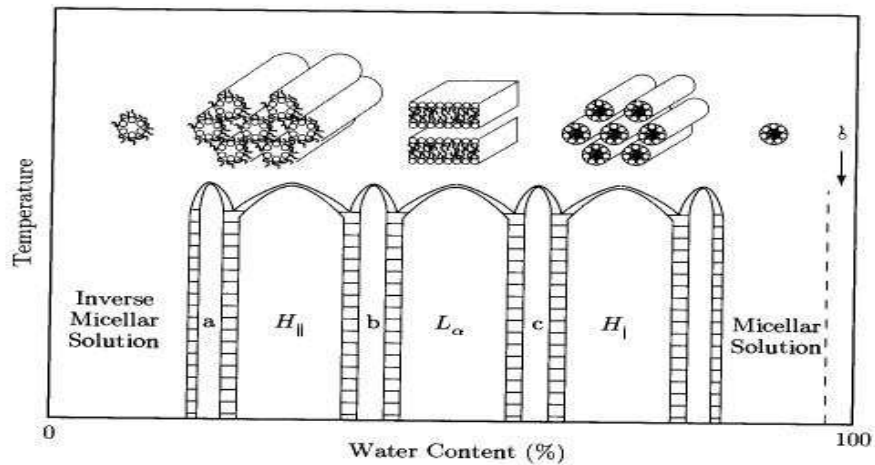


Fig. 2.7.14. Phase diagram and schematic representation of phases of aliphatic chains in water showing micellar solutions, lamellar (L_α), and hexagonal columnar H_{II} and H_I phases [courtesy S. Gruner].

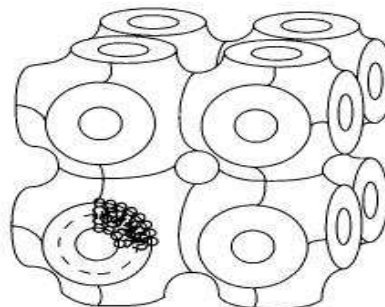


Fig. 2.7.15. Schematic representation of a surfactant surface in the triply periodic "plumber's nightmare" phase [D. M. Anderson, S. M. Gruner, and S. Leibler, *Proc. Acad. Sci. USA* **85**, 5364 (1988)]. This phase has the symmetry of a periodic crystal.

Figura 1.6: Acima: diagrama de fases em soluções miscelares. Abaixo: a fase "pesadelo do encanador".

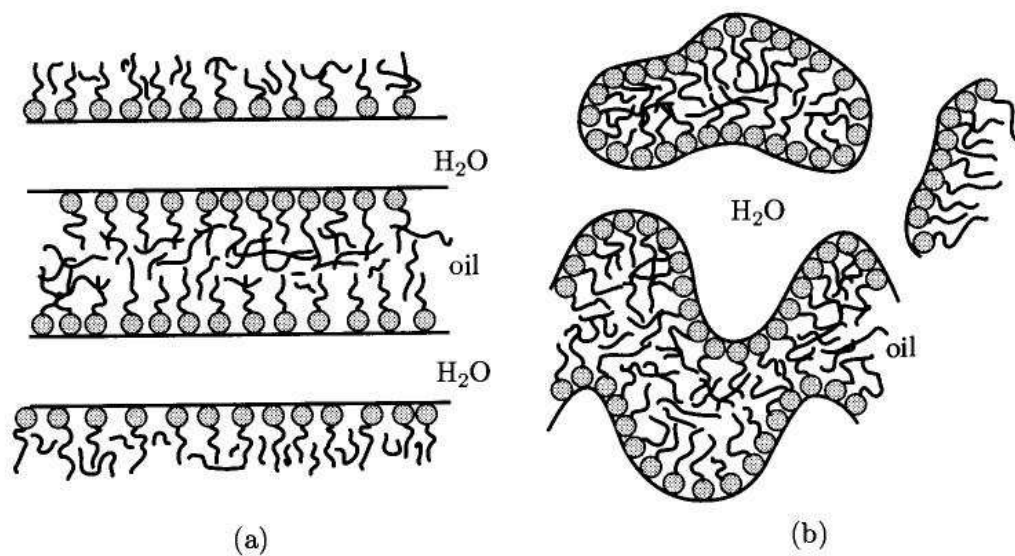


Fig. 2.7.16. (a) A lamellar microemulsion phase with water, oil, and surfactant layers. (b) Schematic representation of a random bicontinuous phase in which there is a random surfactant surface separating oil and water regions.

Figura 1.7: (a) Uma fase lamelar de microemulsões. (b) Uma fase bicontinua.

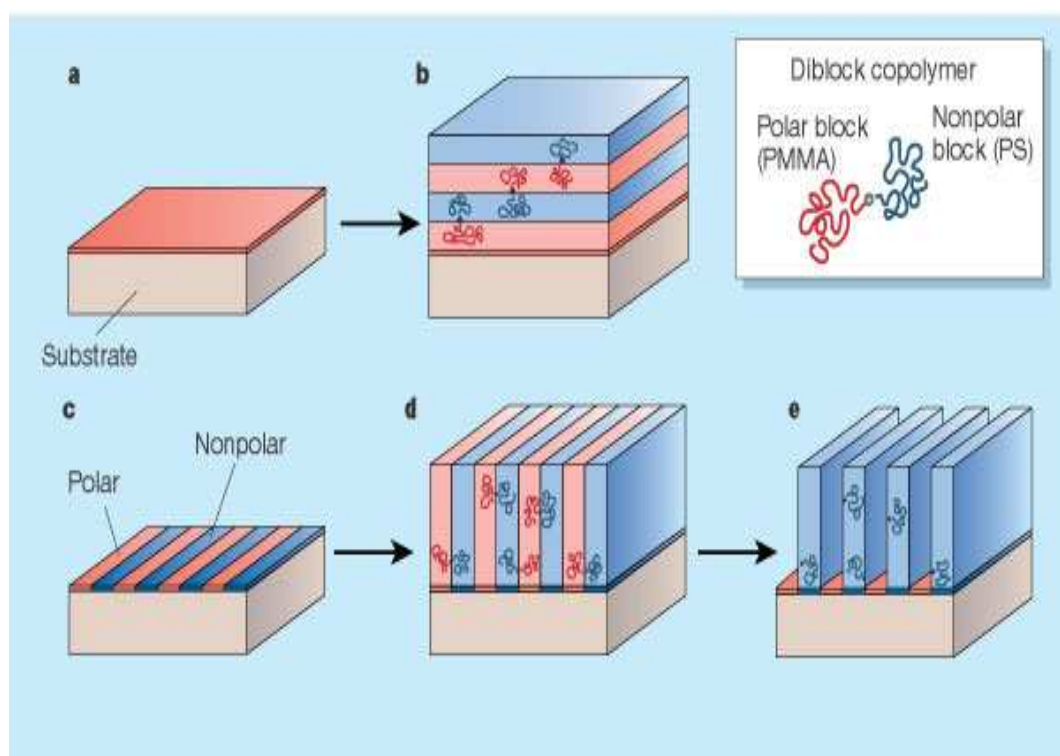


Figura 1.8: Copolímeros de dibloco podem ser utilizados como moldes em sistemas semicondutores. S.O.Kim et al. Nature 424, 411 (2003).

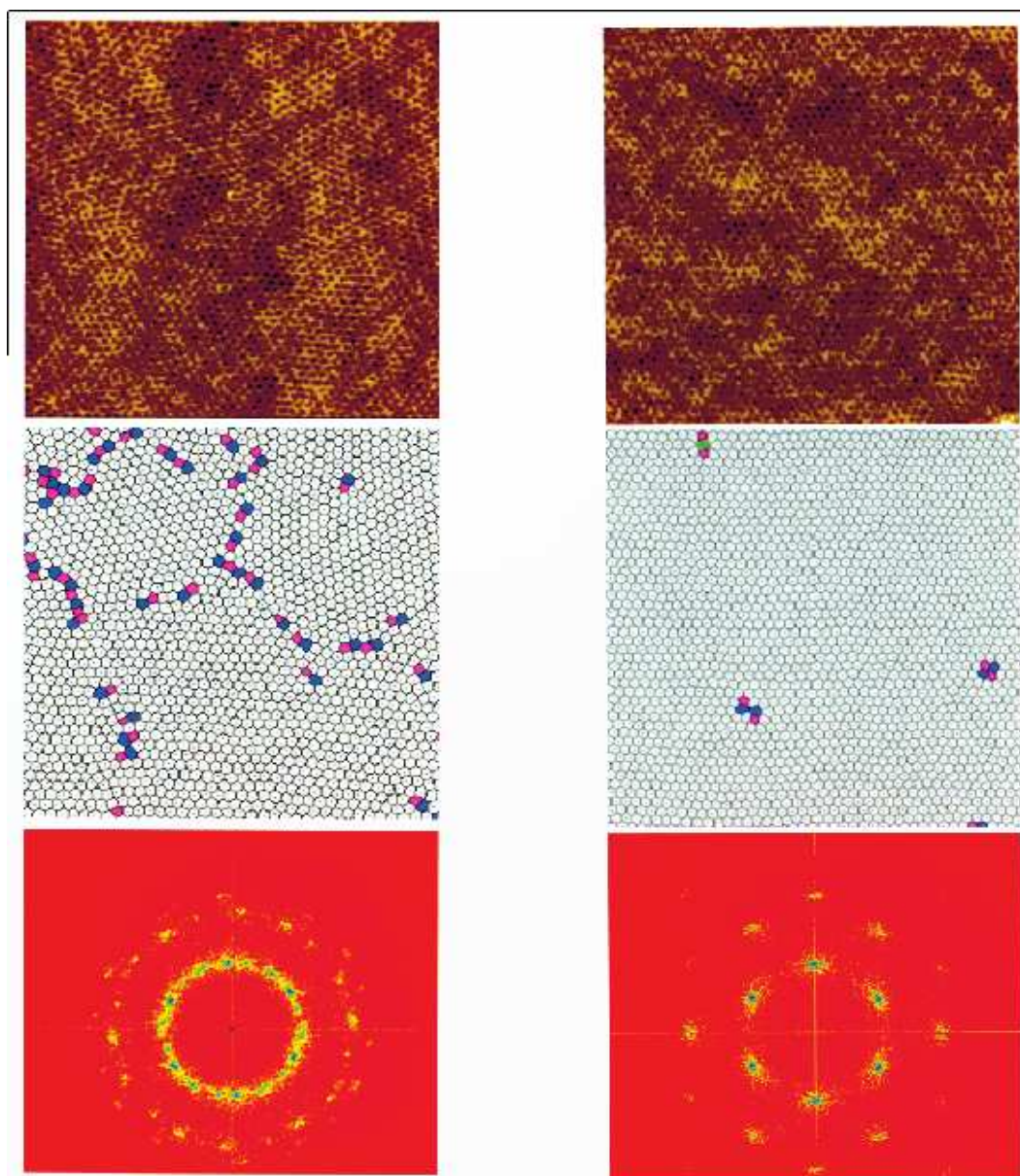


Figura 1.9: Parte superior: imagens de SFM do copolímero PS-PVP. Figuras centrais: construção da rede de Voronoi das imagens de SFM mostrando defeitos na estrutura. Parte inferior: transformadas de Fourier das imagens. Tomado de R. Segalman et al., *Macromolecules* 36, 3272 (2006).

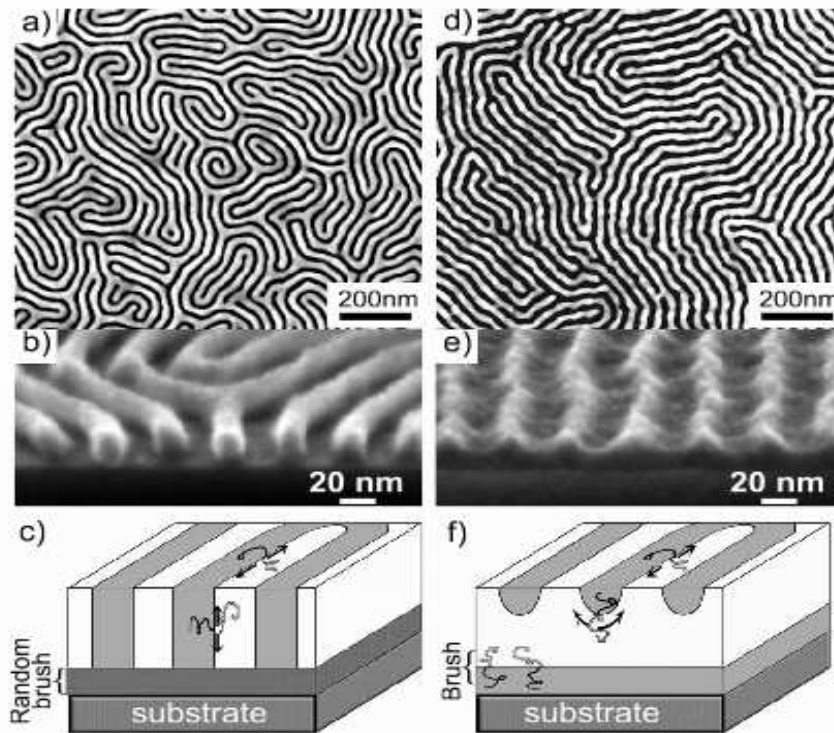


FIG. 1. Striped patterns from lamellar (left) and cylindrical (right) thin films: [(a) and (d)] top down scanning electron microscopy (SEM) of striped patterns, [(b) and (e)] cross section SEM after PMMA removal, and [(c) and (f)] cross section schematic of molecular arrangement showing possible directions for parallel diffusion (D_{par}).

Figura 1.10: Copolímeros de dibloco formando estruturas lamelares e cilíndricas, imagens de SEM, R. Ruiz et al. Phys. Rev. B 77, 054204 (2008).

1.2 Ordem em sistemas magnéticos

Os spins em sistemas magnéticos podem apresentar uma grande variedade de estruturas ordenadas, tanto ou mais diversas quanto as encontradas na ordem atômica cristalina.

Os spins associados aos elétrons atômicos interagem entre si através de diversas forças de interação. Uma das mais importantes, que se origina nas interações eletrostáticas dos elétrons, é a **interação de troca**, que para uma par de spins $\vec{S}$ se escreve na forma:

$$-J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (1.5)$$

$\vec{S}$ representa o operador de spin em sistemas quânticos ou o vetor de momento dipolar magnético em sistemas clássicos. Detalhes importantes desta interação é que não depende da orientação relativa dos spins com respeito à rede cristalina. Depende apenas da orientação relativa dos vetores de spin. A interação de troca é a responsável principal pelo surgimento de **ferromagnetismo** em algumas substâncias como os metais de transição Fe, Ni e Co. Em um sistema com N spins em interação, o modelo mais bem sucedido para descrever uma série de propriedades dos materiais ferromagnéticos, como a transição entre fases paramagnética e ferromagnética, correlações entre spins, susceptibilidades magnéticas, calor específico, etc. é o **modelo de Heisenberg**:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.6)$$

onde os pares $\{i, j\}$ correspondem a todos os pares de vizinhos próximos. O modelo de Heisenberg pode ser analisado na versão quântica, na qual as variáveis $\vec{S}_i$ são operadores de spin, ou na versão clássica, na qual os $\vec{S}_i$ são vetores. A constante de troca J pode ser positiva ou negativa. Quando é positiva, a interação tende a alinhar spins vizinhos, o que leva ao estado *ferromagnético*. Quando $J < 0$ a energia de troca é minimizada quando um spin fica antiparalelo aos seus vizinhos próximos, isto leva ao estado *antiferromagnético*, como mostrado esquematicamente na figura 1.11.

Uma outra interação entre momentos magnéticos importante é a interação dipolar, de origem clássica, que tem a forma:

$$g \sum_{i < j} \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{S}_i \cdot \hat{e}_{ij})(\hat{e}_{ij} \cdot \vec{S}_j)}{r_{ij}^3}, \quad (1.7)$$

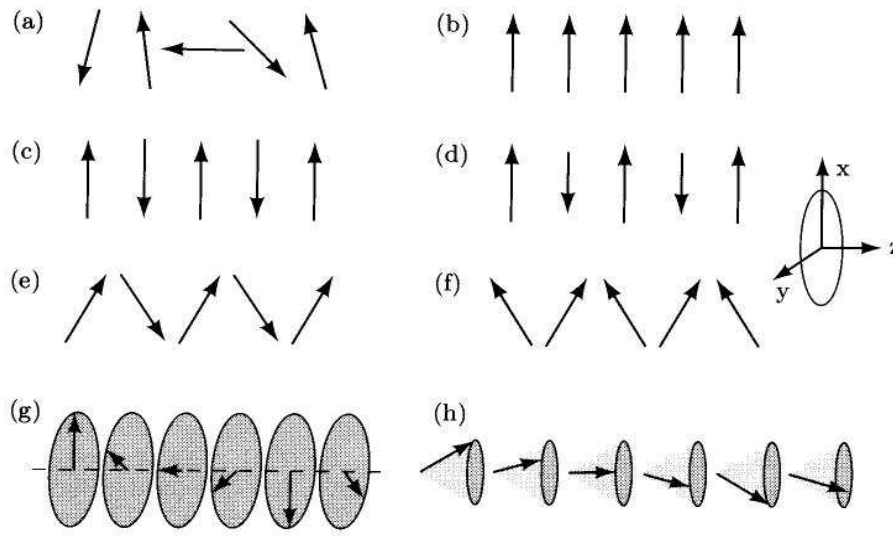


Fig. 2.11.1. Schematic representation of spins in (a) a paramagnetic, (b) a ferromagnetic, (c) an antiferromagnetic, (d) a ferrimagnetic, (e) a canted, (f) a fan, and (g) and (h) two helical phases. With the pitch axis parallel to the z -axis, the spins in the helical phases can be represented as $\mathbf{S}(\mathbf{x}) = (S_{\perp} \cos k_0 z, S_{\perp} \sin k_0 z, S_z)$ where k_0 is the twist wave vector. In (g) there is no spin component S_z along the pitch axis, whereas in (h) there is.

Figura 1.11: Algumas estruturas magnéticas .

onde $\hat{e}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$ são vetores unitários na direção que une os sítios i e j . Notamos que esta interação é de longo alcance, decaindo com a inversa do cubo da distância entre pares de spins. Ela também é anisotrópica, dependendo da orientação relativa dos spins com os vetores da rede $\vec{r}_{ij}$. A interação dipolar é tipicamente 4 ordens de grandeza menor que a interação de troca, e por tanto não é o fator principal que leva ao alinhamento dos spins na fase ferromagnética. No entanto, seu caráter de longo alcance produz campos magnéticos locais fortes, sendo responsável pela origem dos **domínios magnéticos**. Uma substância ferromagnética em ausência de campo externo não apresenta, pelo geral, um alinhamento global dos spins, mas um mosaico de domínios onde os spins apontam em diferentes direções, como mostra a figura 1.12. Estas configurações são escolhidas pelo sistema para minimizar a energia magnética global.

Em alguns cristais o efeito do potencial cristalino é forte o suficiente para ser sentido pelos elétrons, produzindo a interação spin-órbita. Uma manifestação deste tipo de interação é a presença de um campo de anisotropia sobre os spins,

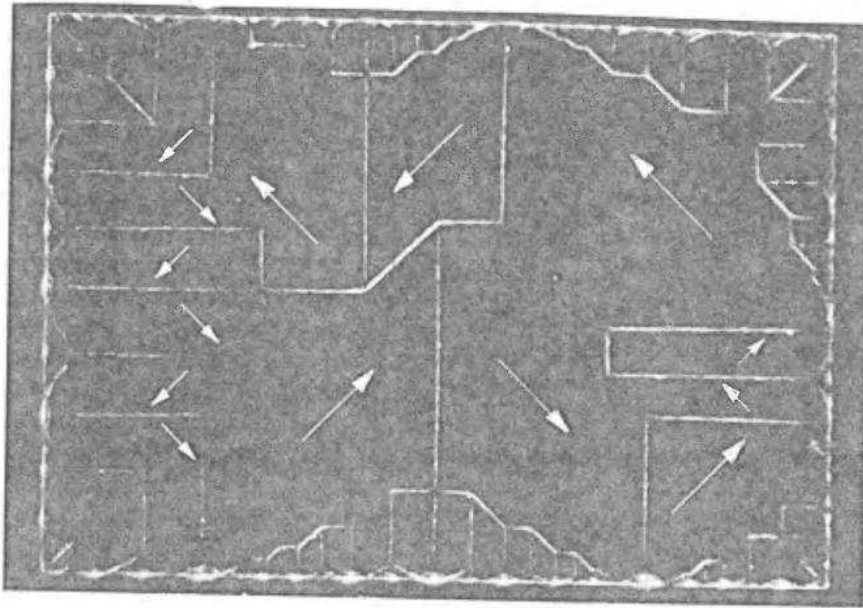


Figure 27 Ferromagnetic domain pattern on a single crystal platelet of nickel. The domain boundaries are made visible by the Bitter magnetic powder pattern technique. The direction of magnetization within a domain is determined by observing growth or contraction of the domain in a magnetic field. (After R. W. De Blois.)

Figura 1.12: Domínios magnéticos

chamada *anisotropia magnetocristalina*. No caso de anisotropia uniaxial de eixo fácil z , a forma mais elementar de representar sua contribuição energética é:

$$-D \sum_i S_{iz}^2 \quad (1.8)$$

Notamos que esta anisotropia depende quadraticamente da componente z do spin, e por tanto não distingue sentidos, apenas uma direção no espaço. Esta contribuição energética contribui para o alinhamento dos spins na direção z .

Quando estas três formas de interação magnética estão presentes simultaneamente em um sistema, podem dar lugar a uma variedade enorme de estruturas magnéticas no estado fundamental, dependendo das intensidades relativas de J , g e D . A temperatura finita, transições de fases entre diferentes tipos de ordem magnética podem surgir. Em filmes magnéticos ultrafinos com anisotropia perpendicular, a competição entre estas interações produz transições de fase a temperaturas finitas entre estruturas semelhantes as fases dos cristais líquidos, somente

que neste caso as estruturas correspondem a ordem de spin e não a ordem posicional das moléculas, como se ve na figura 1.13.

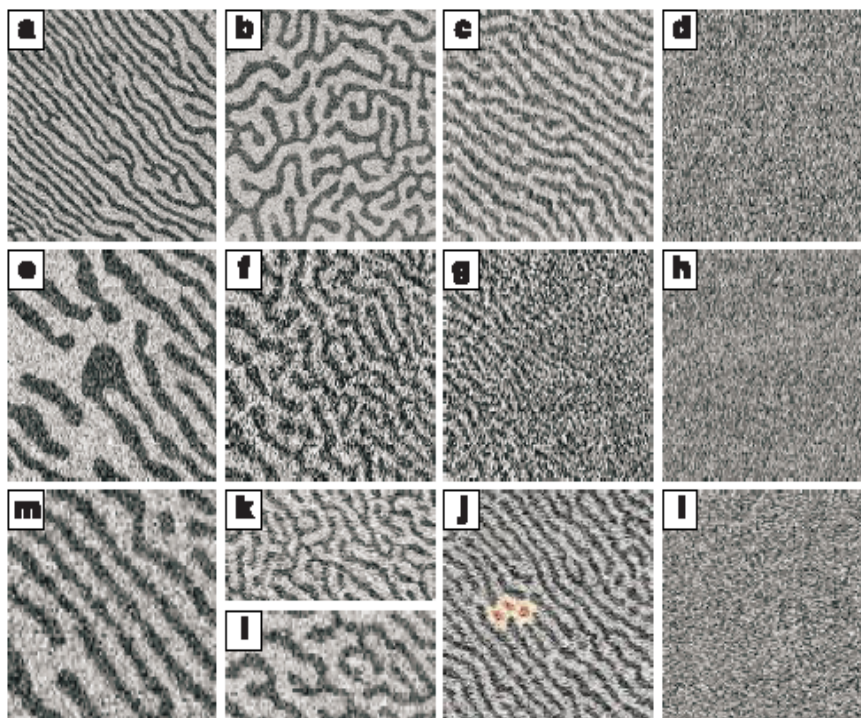


Figura 1.13: Domínios em filmes ultrafinos de Fe/Cu(001) com magnetização perpendicular.

Existem diversas técnicas experimentais para detetar e medir ordem magnética. Uma técnica clássica é difração de nêutrons, já que o nêutron possui spin que interage com o spin eletrônico. No entanto para poder distinguir picos correspondentes a estrutura de spin de picos correspondentes à estrutura cristalina, é necessário que o tamanho das células unitárias magnética e cristalinas sejam diferentes. Outras técnicas amplamente utilizadas na atualidade são microscopia de força atômica (AFM), microscopia de força magnética (MFM), e uma variedade de espectrometrias de espalhamento de elétrons, como a microscopia de varredura de elétrons, que permitem obter diretamente imagens da estrutura magnética dos átomos, como por exemplo SEMPA (Scanning electron microscopy with polarization analysis), utilizada para obter as imagens da figura 1.13.

1.3 Simetrias e parâmetros de ordem

Como se pode concluir do visto até aqui, considerações de simetria têm um papel central na matéria condensada. Os fenômenos mais dramáticos da matéria condensada, as **transições de fase**, muitas vezes podem ser analisadas e entendidas a partir de transformações das condições de simetria do sistema frente a variação de parâmetros externos, como temperatura, pressão ou campos elétricos e magnéticos.

Um sistema físico é descrito analiticamente pelo Hamiltoniano do mesmo. O Hamiltoniano apresenta invariância frente a algumas operações de simetria, que permitem tirar conclusões sobre o comportamento e a estrutura do sistema sob diferentes condições. Em um gás ideal por exemplo, o Hamiltoniano é invariante frente ao grupo espacial composto por translações, rotações e reflexões arbitrárias do espaço, além de translações e reversão temporal. O Hamiltoniano de Heisenberg (1.6) é invariante frente a translações e reversão temporal além de rotações globais dos spins respeito de um eixo arbitrário. Tipicamente, a altas temperaturas ou em sistemas diluídos, o sistema se encontra em uma fase desordenada a qual é invariante frente a operações do mesmo grupo $\mathcal{G}$ de invariância do Hamiltoniano. Em uma transição de fase alguma invariância é quebrada. Operadores que não permanecem invariantes através de uma transição de fases são chamados **parâmetros de ordem**. No modelo de Heisenberg, a magnetização:

$$\vec{M} = \frac{1}{N} \sum_i \vec{S}_i \quad (1.9)$$

é o parâmetro de ordem. A invariância frente ao grupo de rotação simultânea de todos os spins em $\mathcal{R}^3$ existente no Hamiltoniano do modelo de Heisenberg, é quebrada para $T < T_c$, onde T_c é a temperatura crítica do modelo. Acima de T_c , $\langle \vec{M} \rangle = 0$, e abaixo de T_c , $\langle \vec{M} \rangle \neq 0$. O grupo de simetria original é reduzido ao subgrupo de rotações respeito a eixos paralelos a $\vec{M}$. O sistema não é mais invariante frente a rotações dos spins respeito de eixos perpendiculares a $\vec{M}$. A fase ordenada do modelo de Heisenberg é uma fase com **simetria quebrada**.

Para especificar completamente o comportamento de uma fase ordenada, temos que saber como o parâmetro de ordem se transforma frente a uma operação do grupo de simetria. No caso do modelo de Heisenberg, o grupo de simetria é o grupo das rotações. Uma rotação específica $g \in \mathcal{G}$ pode ser representada por uma matriz 3×3 , $U_{ij}(g)$, de forma que $M_i \rightarrow U_{ij}(g)M_j$ frente a uma rotação g . No caso geral de um parâmetro de ordem ϕ_a , $a = 1 \dots n$, éste irá se transformar frente a uma representação n -dimensional do grupo $\mathcal{G}$: para cada operação g no

grupo, existirá uma matriz $T_{ab}(g)$ tal que $\phi_a \rightarrow T_{ab}(g)\phi_b$. A forma mais econômica de representar um grupo de simetria é usar uma representação *irredutível* com a menor dimensão possível.

A quebra de simetria em uma transição de fase se reflete na estrutura termodinâmica do sistema: *o número de mínimos na energia livre é igual ao número de elementos do grupo de simetria associado ao parâmetro de ordem*. Para explorar esta interpretação é importante distinguir grupos de simetria *discretos* e *contínuos*. Se o grupo de simetria for discreto então existirão um número discreto de fases termodinâmicas equivalentes, enquanto que no caso do grupo ser contínuo haverá uma variedade contínua onde cada ponto representa uma possível fase termodinâmica. O modelo de Ising é um exemplo do primeiro caso e o modelo de Heisenberg pertence ao último grupo.

Outra distinção importante é entre simetrias *locais* ou *globais*. Um sistema possui uma simetria local se é invariante frente a operações do grupo de simetria aplicadas localmente, a uma parte do sistema. Este caso é o menos comum. O Hamiltoniano do modelo de Heisenberg possui uma simetria global, que corresponde à rotação simultânea dos spins por um ângulo fixo respeito de qualquer eixo. O grupo de simetria correspondente é o O_3 , o grupo de rotações em três dimensões.

- O modelo de Ising representa um material ferromagnético com um eixo de anisotropia que força os spins a apontar em um única direção. O Hamiltoniano é:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (1.10)$$

onde $\sigma_i = \pm 1$. O grupo de simetria do parâmetro de ordem, a magnetização, é o grupo discreto Z_2 .

- Uma generalização do modelo de Heisenberg onde o parâmetro de ordem tem n componentes é o modelo $O(n)$, cujo grupo de simetria contínua é o O_n . Este modelo é interessante porque se reduz ao modelo de Ising no caso $n = 1$, ao modelo chamado XY para $n = 2$, ao modelo de Heisenberg para $n = 3$, e é exatamente solúvel no limite $n \rightarrow \infty$.
- O modelo XY corresponde a um ferromagneto com um “plano fácil”. O vetor de magnetização é forçado a estar sobre o plano. Possui um grupo de simetria contínua, que é o O_2 . Outra realização desta simetria é na transição líquido normal- superfluido. Neste caso, o parâmetro de ordem é a função de onda do líquido quântico:

$$\Psi = |\Psi| e^{i\theta} \quad (1.11)$$

que é um número complexo e por tanto pode ser representado como um vetor em duas dimensões, com módulo igual a $|\Psi|$ e fase igual a θ . Na representação complexa o grupo de simetria é o $U(1)$ que é isomorfo com o O_2 .

Capítulo 2

Teoria de Campo Médio

Historicamente, a teoria de campo médio, que consiste em uma aproximação para somar a função de partição de um sistema e então poder obter as suas propriedades termodinâmicas, começou com a aproximação da equação de estado de um líquido clássico por van der Waals (1873). Em 1906, Pierre Weiss desenvolveu uma aproximação equivalente para estudar a transição de fase em materiais ferromagnéticos. Em 1934, W. L. Bragg e E. J. Williams desenvolveram uma aproximação de campo médio para a transição ferromagnética um pouco mais elaborada que a de Weiss.

2.1 Aproximação de Bragg-Williams para o modelo de Ising

Bragg-Williams desenvolveram uma aproximação para o modelo de Ising

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (2.1)$$

onde $\sigma_i = \pm 1$. No modelo de Ising o parâmetro de ordem é a magnetização $m = \langle \sigma \rangle$. A magnetização é igual a $m = (N_+ - N_-)/N$, onde N_+ é o número de spins para cima, N_- é o número de spins para baixo e N é o número total de spins no sistema.

Para um dado valor de m existe um número grande de configurações possíveis de spins para cima (+) ou para baixo (-). O logaritmo desse número é exatamente

a entropia do sistema:

$$\begin{aligned} S &= \ln \left(\frac{N}{N_+} \right) = \ln \left(\frac{N}{N(1+m)/2} \right) \\ &= \ln \left(\frac{N!}{(N(1+m)/2)!(N(1-m)/2)!} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Usando a aproximação de Stirling para N grande:

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e} \right)^N, \quad (2.3)$$

obtemos

$$\frac{S}{N} \equiv s(m) = \ln 2 - \frac{1}{2}(1+m) \ln(1+m) - \frac{1}{2}(1-m) \ln(1-m) \quad (2.4)$$

Para obter o potencial termodinâmico de interesse, que neste caso é a energia livre $F = U - TS$, temos que calcular também a energia interna, $U = \langle H \rangle$:

$$U = Z_m^{-1} Tr_m H e^{-\beta H} \quad (2.5)$$

onde Tr_m é um traço restrito a configurações com magnetização m e $Z_m = Tr_m e^{-\beta H}$, $\beta = 1/k_B T$ e k_B é a constante de Boltzmann. O cálculo de Z_m é complexo e equivale a obter a solução exata para o modelo. Em seu lugar realizamos um cálculo aproximado. A aproximação mais simples é a de campo médio. No caso da aproximação de Bragg-Williams se substitui o valor local do spin σ_i por seu valor médio m independente da posição :

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} m^2 = -\frac{1}{2} J N z m^2, \quad (2.6)$$

onde z é o número de vizinhos próximos dos sítios da rede. Na rede quadrada em d dimensões $z = 2d$. A energia livre de Bragg-Williams fica na forma:

$$\begin{aligned} f(T, m) &= (U - TS)/N \\ &= -\frac{1}{2} J z m^2 + \frac{1}{2} T [(1+m) \ln(1+m) + (1-m) \ln(1-m)] \\ &\quad - T \ln 2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

O comportamento da função $f(T, m)$ está representado graficamente para diversas temperaturas na figura 2.1.

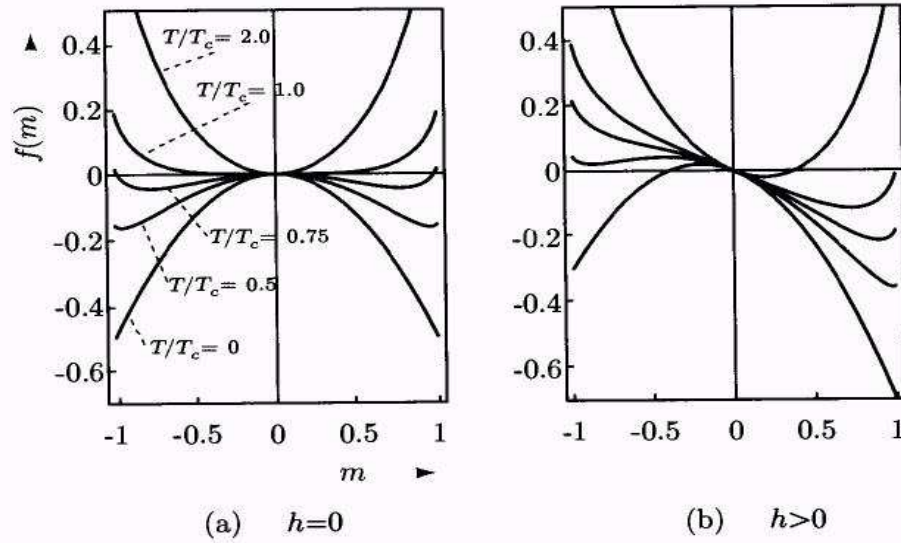


Fig. 4.1.1. (a) The Bragg-Williams free energy as a function of order parameter for various values of T/T_c . For $T > T_c$, there is a single minimum at $m = 0$. At $T = T_c$, the single minimum at $m = 0$ is very broad. For $T < T_c$, there are two minima with the same free energy at $\pm m$. At $T = 0$, the minimum of the free energy occurs at $m = \pm 1$. (b) The Bragg-Williams free energy $f - hm$ in an external magnetic field of $h = 0.2T_c > 0$. Note that the minimum at $T > T_c$ occurs at positive m . The minimum at positive m for $T > T_c$ has a lower free energy than that at negative m . The order parameter m is restricted to lie between 0 and 1. At $T = 0$, the absolute minimum of the free energy occurs at $m = \pm 1$ when $h = 0$. The derivative $\partial f / \partial m$ is, however, not zero at these minima. For $T > 0$, $\partial f / \partial m$ is zero at the absolute minimum of f , which occurs at $|m| < 1$.

Figura 2.1: A energia livre na aproximação de Bragg-Williams.

Na figura da esquerda, para campo externo nulo, vemos que a altas temperaturas a função apresenta um único mínimo, para $m = 0$. Esta é a fase paramagnética. A uma temperatura bem definida T_c a função passa a ter dois mínimos simétricos $\pm m$. O valor absoluto destes mínimos, $|m|$, cresce a medida que a temperatura baixa com $|m| \rightarrow 1$ quando $T \rightarrow 0$. No entorno de T_c o valor de m é muito pequeno, em então podemos expandir as funções termodinâmicas em potências de m :

$$s(m) = \ln 2 - \frac{1}{2}m^2 - \frac{1}{12}m^4 + \dots \quad (2.8)$$

e

$$f(T, m) = \frac{1}{2}(T - T_c)m^2 + \frac{1}{12}T m^4 - T \ln 2 + \dots \quad (2.9)$$

onde

$$T_c = zJ \quad (2.10)$$

é a temperatura da transição na aproximação de campo médio.

Em presença de um campo magnético externo h , a energia livre $f - mh$ é assimétrica, como mostra a figura da direita em 2.1. Para temperaturas altas $T > T_c$ a energia livre apresenta um único mínimo $m > 0$, e para uma $T < T_c$ aparece um segundo mínimo local. O mínimo com $m > 0$ continua sendo o mínimo absoluto, e por tanto o comportamento do parâmetro de ordem não muda neste caso em $T = T_c$. A equação de estado em presença de um campo externo é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial m} &= -zJm + \frac{1}{2}T \ln [(1+m)/(1-m)] \\ &= -zJm + T \tanh^{-1} m = h \end{aligned} \quad (2.11)$$

Então

$$m = \tanh [(h + T_c m)/T]. \quad (2.12)$$

A quantidade $h + T_c m$ é o campo local ou campo molecular médio. Ele tem uma contribuição do campo externo h e uma contribuição proveniente do campo local produzido pelos vizinhos próximos de um sítio, $zJm = T_c m$. O comportamento da equação de estado pode ser visualizado na figura 2.2.

Expandindo a equação de estado para temperaturas baixas e campo nulo obtemos:

$$m = \tanh \frac{T_c m}{T} \approx 1 - 2 e^{-2zJ/T} \quad (2.13)$$

e por tanto $m \rightarrow 1$ exponencialmente rápido com T . Perto da temperatura de transição $m \ll 1$ e podemos expandir para m pequeno:

$$m \approx (T_c/T)m - \frac{1}{3}(T_c/T)^3 m^3 \approx (T_c/T)m - \frac{1}{3}m^3 \quad (2.14)$$

Resolvendo para m obtemos:

$$m = \pm [3(T_c - T)/T]^{1/2} \quad (2.15)$$

Vemos que m va a zero de forma continua. A transição de fase ferromagnética-paramagnética é uma **transição de segunda ordem** na aproximação de campo médio. O expoente $1/2$ é um exemplo de **expoente crítico**. Este comportamento da magnetização do modelo de Ising, decaimento continuo para zero com uma lei

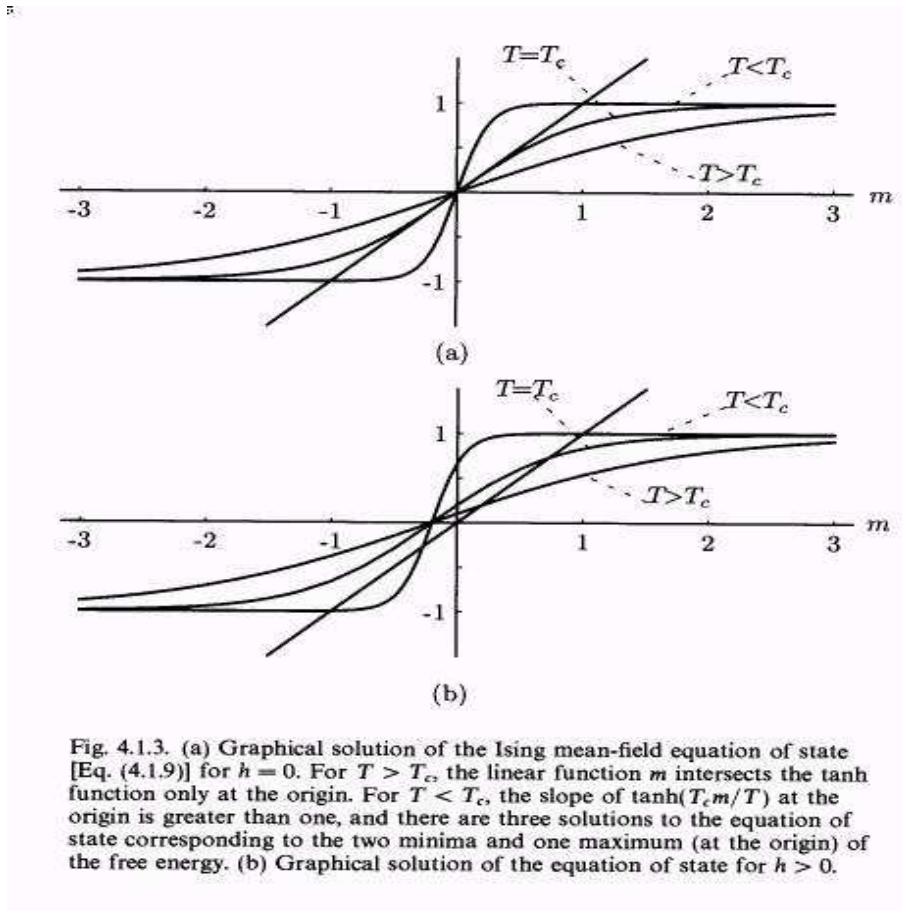


Figura 2.2: A equação de estado na aproximação de Bragg-Williams.

de potências e o correspondente expoente crítico, é uma manifestação genérica de transições de fase de segunda ordem, ou contínuas. Todos os sistemas/modelos cujo parâmetro de ordem apresenta o mesmo comportamento crítico, no sentido do parâmetro de ordem ir a zero com uma lei de potências caracterizada por um mesmo expoente, pertencem a mesma **classe de universalidade**.

Na aproximação de Bragg-Williams, como desenvolvida acima, assumimos que o parâmetro de ordem é espacialmente uniforme $\langle \sigma_i \rangle = m$. Esta condição pode ser relaxada para permitir um parâmetro espacialmente variável $\langle \sigma_i \rangle = m_i$.

Neste caso a energia livre é escrita na forma:

$$F = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} m_i m_j - T \sum_i s(m_i) \quad (2.16)$$

Esta forma é preferível para tratar casos nos quais o parâmetro de ordem não é uniforme, como é o caso de fases moduladas em cristais líquidos, ou diferentes tipos de ordem antiferromagnética.

2.2 A teoria de Landau de transições de fase

A teoria de Landau é uma teoria de campo médio de caráter muito geral, baseada nas propriedades de simetria do potencial termodinâmico $F(T, N, V, \langle \phi(\vec{x}) \rangle)$.

2.2.1 Transições de fase contínuas

Landau propôs que a forma do potencial F podia ser deduzida, de forma fenomenológica, essencialmente através da seguinte premisa:

- O potencial $F(T, N, V, \langle \phi(\vec{x}) \rangle)$ deve ser uma função *invariante respeito de operações do grupo de simetria G da fase desordenada*.

O segundo ponto fundamental na teoria de Landau é a seguinte observação:

- Perto da transição de fase, o parâmetro de ordem é pequeno (em uma transição de segunda ordem), e então se pode fazer uma expansão do potencial F em série de Taylor do parâmetro de ordem:

$$f(T, \phi) \equiv \frac{F}{V} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n([K], T) \phi^n \quad (2.17)$$

onde $\phi = \langle \phi(\vec{x}) \rangle$. Vamos assumir por enquanto que o parâmetro de ordem é espacialmente homogêneo. Também vamos assumir daqui em diante que o número de partículas N e o volume V do sistema considerado são constantes, e por tanto não vamos incluí-los explicitamente em f . A suposição que f possa ser desenvolvida em uma série de Taylor implica que ela é uma função *analítica* de ϕ perto da transição.

Na prática, a expansão (2.17) poderá ser truncada para um número pequeno de termos. Quantos termos serão necessários para descrever corretamente a transição de fase dependerá essencialmente da dimensão espacial d e da dimensão do espaço do parâmetro de ordem. No caso do modelo de Ising, o truncamento até ordem ϕ^4 é suficiente. No entanto, é importante notar que na expansão devem estar presentes todas as combinações analíticas do parâmetro de ordem que deixam invariante f frente ao grupo de simetria G .

A equação de estado para o parâmetro ϕ é:

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} = h = a_1 + 2a_2 \phi + 3a_3 \phi^2 + 4a_4 \phi^3 \quad (2.18)$$

Como para $T > T_c$, ϕ deve ser nulo se o campo externo for nulo, então $a_1 = 0$.

No caso do modelo de Ising o grupo de simetria G é o grupo das reflexões, e por tanto $f(\phi) = f(-\phi)$. Então f somente poderá ter potências pares de ϕ :

$$f = a_0 + a_2 \phi^2 + a_4 \phi^4. \quad (2.19)$$

Como queremos que o estado estável termodinâmico seja finito para $T < T_c$, $a_4 > 0$. Caso contrário poderíamos ter a solução $\phi \rightarrow \infty$ como mínimo absoluto de f .

O coeficiente a_0 é o valor de f para $T > T_c$, quando $\phi = 0$. Se pode pensar nele como contendo as contribuições a f não provenientes do parâmetro de ordem de interesse. Nesse sentido, como o que queremos é descrever a transição de fase associada a ϕ , vamos considerar $a_0 = 0$, ou então redefinir $f - a_0 \rightarrow f$.

Como os coeficientes podem depender em geral da temperatura, perto da transição podemos expandi-los na forma:

$$a_2 = a_2^0 + \frac{T - T_c}{T_c} a_2^1 + O((T - T_c)^2) \quad (2.20)$$

$$a_4 = a_4^0 + \frac{T - T_c}{T_c} a_4^1 + O((T - T_c)^2) \quad (2.21)$$

Se pode escolher a_4 como uma constante positiva. Sua dependência em T não será dominante para determinar o comportamento termodinâmico na transição. Da equação de estado aplicada a (2.19) obtemos para ϕ :

$$\phi = \begin{cases} 0 & \text{se } T > T_c \\ \pm \sqrt{\frac{-a_2(T)}{2a_4}} & \text{se } T < T_c \end{cases} \quad (2.22)$$

Então, para que ϕ possa ter uma solução real e finita para $T < T_c$ se deve verificar que $a_2^0 = 0$.

Se acrescentamos um termo proveniente de um campo externo h conjugado de ϕ , a energia livre de Landau para o modelo de Ising toma a forma final:

$$f = \frac{1}{2}r\phi^2 + u\phi^4 - h\phi \quad (2.23)$$

onde $r = a(T - T_c)$ e as constantes foram reescritas para facilitar expressões futuras. O comportamento do potencial f está descrito na figura 2.3.

É importante notar que a teoria de Landau é *fenomenológica*, ou seja, ela não está baseada em um modelo microscópico, tendo sido obtida por argumentos puramente de simetria e condições de validade genérica na presença de uma transição. Por exemplo, a diferença da aproximação de campo médio de Bragg-Williams para o modelo de Ising, a teoria de campo médio de Landau não prediz um valor para a temperatura crítica. No entanto faz previsões para grandezas *universais*, como expoentes críticos. De (2.22) extraímos o comportamento do parâmetro de ordem próximo da transição:

$$\phi \sim (T_c - T)^\beta \quad (2.24)$$

Vemos que $\phi \rightarrow 0$ com o expoente crítico $\beta = 1/2$. Este expoente é o mesmo que aparece na aproximação de Bragg-Williams. Na realidade todas as aproximações de campo médio para um problema com dada simetria dão como resultado o mesmo expoente. Tanto a aproximação de Bragg-Williams como a teoria de Landau consideram um parâmetro de ordem homogêneo, desconsideram flutuações. Quando o papel das flutuações é incluído o expoente crítico toma valores menores, neste caso próximo de $1/3$ em $d = 3$.

Podemos obter agora a equação de estado derivando (2.23) respeito de ϕ :

$$r\phi + 4u\phi^3 = h. \quad (2.25)$$

A susceptibilidade pode ser obtida derivando a equação de estado respeito de h :

$$[r + 12u\phi^2] \frac{\partial \phi}{\partial h} = 1. \quad (2.26)$$

Obtemos:

$$\chi = \frac{\partial \phi}{\partial h} = \begin{cases} 1/r & \text{se } T > T_c; \\ 1/2|r| & \text{se } T < T_c. \end{cases} \quad (2.27)$$

Substituindo a dependência de r na temperatura:

$$\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma}. \quad (2.28)$$

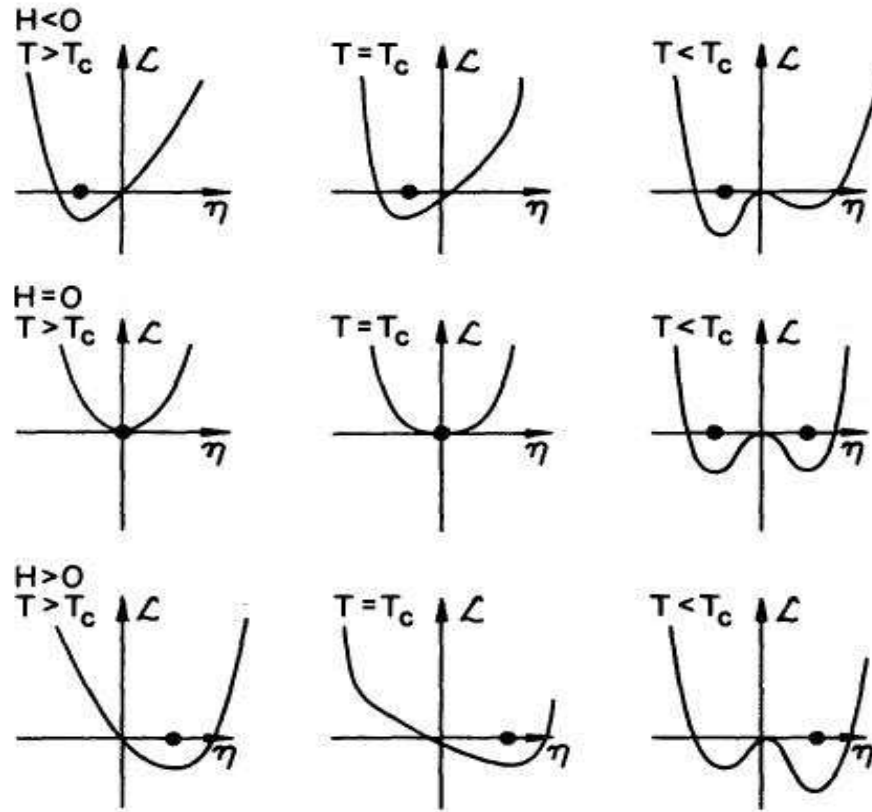


Figure 5.1 The Landau free energy density for various values of T and H . The $\bullet$ indicates the value of η at which $\mathcal{L}$ achieves its global minimum. The right-most column of graphs depicts the first order transition, which occurs for $T < T_c$ as H is varied from a negative to a positive value. The central row depicts the continuous transition, which occurs for $H = 0$ as T is varied from above T_c to below T_c .

Figura 2.3: 0 funcional de Landau para um modelo com simetria de Ising.

γ é o expoente crítico da susceptibilidade, é igual a 1 em campo médio e toma valores próximos de 4/3 em sistemas tridimensionais quando flutuações na vizinhança do ponto crítico são levadas em consideração.

Outro expoente crítico corresponde ao comportamento do parâmetro de ordem em função do campo externo na temperatura crítica. Novamente, a partir da equação de estado (2.25) obtemos em $T = T_c$:

$$\phi \sim \left(\frac{h}{4u} \right)^{1/\delta}, \quad (2.29)$$

onde $\delta = 3$. A energia livre f é zero para $T > T_c$ e negativa para $T < T_c$:

$$f = \begin{cases} 0 & \text{se } T > T_c \\ -r^2/(16u) & \text{se } T < T_c. \end{cases} \quad (2.30)$$

Deste resultado podemos obter o valor do calor específico:

$$c_V = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = \begin{cases} 0 & \text{se } T > T_c; \\ T a^2/(8u) & \text{se } T < T_c. \end{cases} \quad (2.31)$$

O calor específico apresenta uma descontinuidade finita, um salto, na temperatura crítica. Este calor específico da a contribuição na vizinhança da transição de fase. A função completa apresenta outra contribuição analítica associada a outros graus de liberdade. O comportamento com a temperatura de diversas grandezas termodinâmicas na aproximação de campo médio pode ser vista na figura 2.4. Notar que c_V corresponde à contribuição da energia livre de Landau mais uma parte analítica proveniente de outros graus de liberdade.

2.2.2 Transições de primeira ordem na teoria de Landau

Na expansão em série de Taylor do potencial termodinâmico um termo linear em ϕ é proibido porque $\phi = 0$ acima da temperatura crítica. Um termo cúbico em ϕ foi descartado com um argumento de simetria, no caso de um sistema com simetria de Ising $f(\phi) = f(-\phi)$. Então um termo cúbico pode existir em sistemas onde a simetria da fase desordenada o permita. Consideremos a expansão do potencial nesse caso:

$$f = \frac{1}{2} a t \phi^2 + w \phi^3 + u \phi^4 - h \phi \quad (2.32)$$

onde $t \equiv (T - T_c)$. Para $h = 0$ a equação de estado leva as soluções seguintes:

$$\phi = 0 \quad \phi = -c \pm \sqrt{c^2 - a t/4u}, \quad (2.33)$$

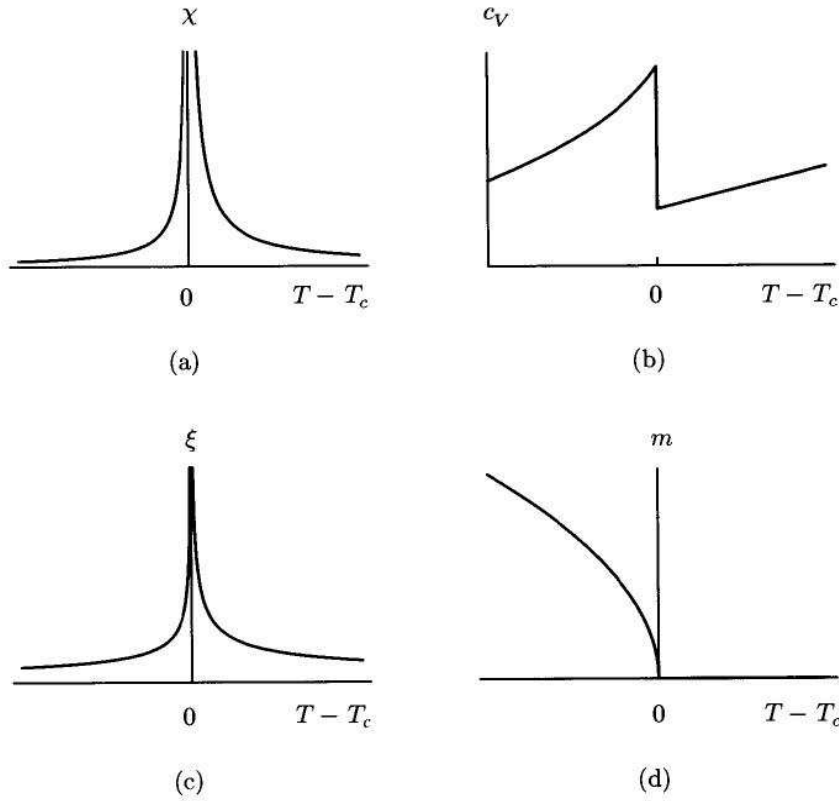


Fig. 4.3.2. (a) Mean-field susceptibility, (b) specific heat, (c) correlation length, and (d) order parameter as a function of temperature.

Figura 2.4: Comportamento de algumas grandezas termodinâmicas na teoria de Landau para um sistema com simetria Ising.

onde $c \equiv 3w/8u$. Para ter uma solução real $\phi \neq 0$, $t < t^* \equiv 4uc^2/a$. Como $t^* > 0$, esta condição acontece para uma temperatura maior que a temperatura crítica, que agora corresponde apenas à temperatura na qual o termo de segunda ordem em ϕ na energia livre se anula. A figura 2.5 mostra o andamento do potencial com a temperatura no caso $w < 0$. Para $t < t^*$ um segundo mínimo aparece, embora o mínimo absoluto ainda corresponda a $\phi = 0$. A uma certa temperatura t_1 o valor de f é igual para os dois mínimos, e abaixo desta temperatura o segundo mínimo passa a ser o mínimo global. Em t_1 o parâmetro de ordem apresenta uma discontinuidade finita. Acontece uma *transição de primeira ordem*.

No entanto, é importante levar em conta que para $t \rightarrow t_1^-$ o parâmetro de

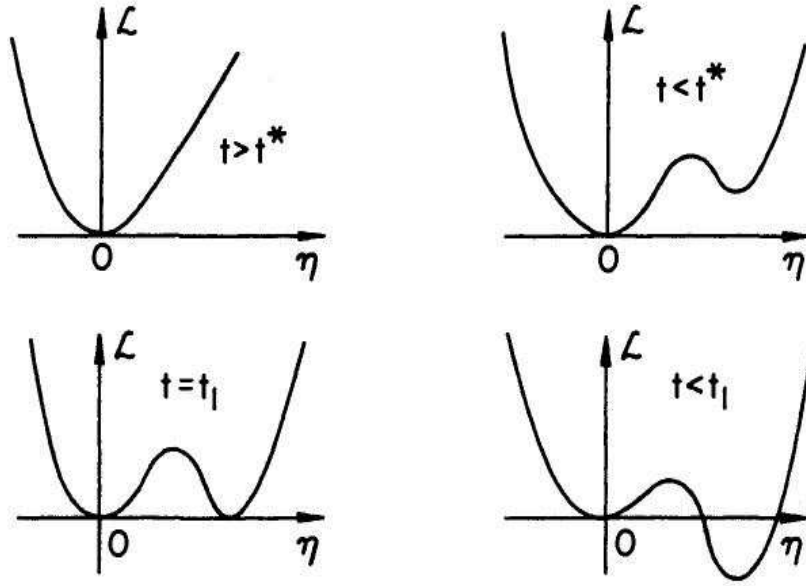


Figure 5.2 $\mathcal{L}$ as a function of η for various temperatures, showing the Landau theory description of a first order transition.

Figura 2.5: Uma transição de primeira ordem na teoria de Landau.

ordem não é arbitrariamente pequeno, e então, a expansão de Landau *não é válida* de forma geral. Quando a expansão é justificada, a presença de um termo cúbico leva o sistema a apresentar uma transição de primeira ordem.

2.3 Flutuações do parâmetro de ordem

Embora o parâmetro de ordem em um sistema homogêneo seja uma constante ϕ , variações espaciais $\phi(\vec{x})$ podem ser naturais em casos com presença de campos externos heterogêneos $h(\vec{x})$ ou em sistemas com modulações espaciais no campo ϕ como por exemplo, quando existem interações competitivas.

De um ponto de vista microscópico, o parâmetro de ordem ϕ é uma média estatística $\phi \equiv \langle \phi \rangle$, que envolve uma soma sobre um conjunto de graus de liberdade microscópicos *em uma certa região do espaço*. Por tanto é válido se perguntar sobre qual o significado físico da função da posição $\phi(\vec{x})$ em um contexto termo-

dinâmico. Se pode dar um significado a $\phi(\vec{x})$ considerando uma “partição” do sistema em blocos de tamanho $a \ll \Lambda^{-1} \leq \zeta(T)$, onde a é a constante de rede (a distância de equilíbrio entre um par de partículas) e $\zeta(T)$ é um comprimento que mede o alcance das correlações no sistema. Então, em uma escala Λ^{-1} podemos considerar que o parâmetro de ordem é efetivamente constante. Assim, definimos o **parâmetro de ordem local** $\phi_\Lambda(\vec{x})$ como o valor do parâmetro dentro de um bloco com origem em $\vec{x}$. Este processo se denomina *granulado grosso* (coarse graining). Desta forma a energia livre de Landau fica bem definida na escala dos blocos Λ . O problema agora é que ela depende da escala Λ . Temos que somar as contribuições de todos os grãos que compoem o sistema. Mas a energia livre não pode ser, como poderíamos concluir sem refletir, a soma de termos do tipo $F = \sum_{\vec{x}} f(\phi_\Lambda(\vec{x}))$. O resultado de minimizar esta quantidade irá produzir os valores de equilíbrio em cada bloco de forma independente. No entanto é fácil se convencer que não será bom, de um ponto de vista energético, ter grandes diferenças nos valores de equilíbrio de $\phi_\Lambda(\vec{x})$ nos diferentes blocos. Uma forma de contornar este problema é incluir um termo que penalize grandes variações do parâmetro de ordem local (também chamado parâmetro de ordem de granulado grosso). A forma analítica mais simples que este termo pode tomar é:

$$\sum_{\vec{x}} \sum_{\vec{\delta}} \frac{c}{2} \left(\frac{\phi_\Lambda(\vec{x}) - \phi_\Lambda(\vec{x} + \vec{\delta})}{\Lambda^{-1}} \right)^2 \quad (2.34)$$

onde $\vec{\delta}$ é um vetor de magnitude Λ^{-1} apontando na direção do bloco vizinho próximo do ponto $\vec{x}$, e o valor do custo em energia é independente do sinal da diferença dos parâmetros de ordem em blocos vizinhos. A constante c pode depender da temperatura.

Então, considerando que $\phi_\Lambda(\vec{x})$ varia pouco na escala a , e tomando o limite contínuo, podemos escrever a energia livre de Landau na forma:

$$F[\phi_\Lambda(\vec{x})] = \int d^d x f(T, \phi_\Lambda(\vec{x})) + \int d^d x \frac{1}{2} c [\nabla \phi_\Lambda(\vec{x})]^2, \quad (2.35)$$

onde $\phi_\Lambda(\vec{x}) \equiv \langle \phi_\Lambda(\vec{x}) \rangle_\Lambda$ e $f(T, \phi(\vec{x}))$ tem a forma da densidade de energia livre de Landau homogênea (2.23). Agora a energia livre de Landau $F[\phi_\Lambda(\vec{x})]$ é um *funcional* de $\phi_\Lambda(\vec{x})$, no sentido que depende da função $\phi_\Lambda(\vec{x})$ em todos os pontos $\vec{x}$. Um corte, ou “cutoff” para distâncias menores que Λ^{-1} está implícito em todas as integrações.

Ainda, é importante notar que o funcional de Landau F , ou energia livre de Landau, NÃO é a energia livre de Helmholtz $F(T, \phi)$ do sistema. Duas diferenças notáveis são as seguintes:

- O potencial termodinâmico $F(T, \phi)$ é uma *função convexa*, enquanto $F[T, \phi_\Lambda(\vec{x})]$ não é.
- $F(T, \phi)$ é uma função termodinâmica, e como tal a dependência em uma função que varia espacialmente como $\phi_\Lambda(\vec{x})$ não faz sentido. Em $F(T, \phi)$ toda a informação espacial já foi integrada ao calcular o traço na função de partição.

As aparentes contradições são resolvidas considerando que o funcional de Landau é, na verdade, uma *energia livre de granulado grosso* ou *Hamiltoniano efetivo*, no sentido que a função de partição do sistema pode ser obtida na forma:

$$Z = \int \mathcal{D}\phi_\Lambda e^{-\beta F[\phi_\Lambda(\vec{x})]}, \quad (2.36)$$

onde a notação $\int \mathcal{D}\phi_\Lambda$ indica uma *integral funcional*. Fisicamente, a integral funcional equivale a somar as contribuições de todas as configurações dos campos $\phi(\vec{x})$ pesados com o peso estatístico correspondente. A dependência na escala Λ implica que este formalismo poderá ser relevante para o comportamento do sistema a distâncias grandes. Variações dos campos na escala do espaçamento de rede ou das distâncias interpartícula estão fora do alcance deste formalismo. No entanto, na análise da física na vizinhança de um ponto crítico apenas o comportamento a longas distâncias é importante.

Então, reconhecendo o funcional de Landau como uma energia livre de granulado grosso ou Hamiltoniano efetivo, ela não é a energia livre termodinâmica e então não existe requisito para ela ser convexa. Realizando a integral funcional sobre os graus de liberdade ainda não integrados, podemos obter o potencial termodinâmico $A(T, h)$ que satisfaz:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} = e^{-\beta A}, \quad (2.37)$$

onde $\mathcal{H} \equiv F[\phi_\Lambda(\vec{x})]$ e h é um campo externo conjugado do parâmetro de ordem ϕ . A energia livre de Helmholtz pode ser obtida via uma transformada de Legendre na forma:

$$F(T, \phi) = A(T, h) + N\phi h, \quad (2.38)$$

e a convexidade dos potenciais termodinâmicos é restaurada.

Finalmente, a discussão anterior permite também justificar por qué, ao construir o funcional de Landau, escolhemos contribuições exclusivamente *analíticas*: a energia livre de Landau envolve um traço parcial sobre os graus de liberdade, e

então a função de partição correspondente (parcial) só pode ser analítica (em um sistema finito).

Estes pontos sobre a interpretação do funcional de Landau são conceitualmente importantes e são discutidos com maior detalhe, por exemplo, no livro de Goldenfeld [3].

2.4 Funções de correlação

Considerando a possibilidade do parâmetro de ordem variar localmente, podemos escrever o potencial termodinâmico A na forma:

$$A[T, \vec{h}(\vec{x})] = -T \ln Z[T, \vec{h}(\vec{x})], \quad (2.39)$$

onde também consideramos uma possível variação espacial do campo externo. Adotamos a convenção $k_B = 1$, ou seja, daqui para frente todas as temperaturas estão em unidades da constante de Boltzmann. Notamos que tanto o potencial A quanto a função de partição Z são na verdade *funcionais* no sentido discutido na seção anterior. Para cada função $h(\vec{x})$ obtemos um valor para Z e um para A . Em presença de um campo externo local $h(\vec{x})$, a função de partição pode ser escrita na forma:

$$Z = \int \mathcal{D}\phi(\vec{x}) e^{-\beta \{F[\phi(\vec{x})] - \int d^d x \vec{h}(\vec{x}) \cdot \vec{\phi}(\vec{x})\}}, \quad (2.40)$$

onde $F[\phi(\vec{x})]$ é dada por (2.35) e o subíndice Λ será eliminado da notação exceto quando o significado das expressões não seja claro.

O parâmetro de ordem na escala Λ , que para um sistema magnético é a magnetização local, é dado por:

$$\langle \phi_i(\vec{x}) \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta \beta h_i(\vec{x})} = - \frac{\delta A}{\delta h_i(\vec{x})}, \quad (2.41)$$

onde $\langle \phi_i \rangle$ e h_i representam a i -ésima componentes cartesianas dos vetores $\langle \vec{\phi} \rangle$ e $\vec{h}$ e o símbolo δ representa uma *derivada funcional*. O potencial termodinâmico obedece a seguinte identidade diferencial:

$$dA = -S dT - \int d^d x \langle \vec{\phi}(\vec{x}) \rangle \cdot \delta \vec{h}(\vec{x}). \quad (2.42)$$

A susceptibilidade local generalizada é dada por:

$$\chi_{ij}(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{\delta \langle \phi_i(\vec{x}) \rangle}{\delta h_j(\vec{x}')} \quad (2.43)$$

A função de correlação conectada representa as correlações das flutuações do parâmetro de ordem em relação ao valor médio, e é dada por:

$$\begin{aligned} G_{ij}(\vec{x}, \vec{x}') &= \langle [\phi_i(\vec{x}) - \langle \phi_i(\vec{x}) \rangle] [\phi_j(\vec{x}') - \langle \phi_j(\vec{x}') \rangle] \rangle \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\delta^2 \ln Z}{\delta h_j(\vec{x}') \delta h_i(\vec{x})} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\delta \langle \phi_i(\vec{x}) \rangle}{\delta h_j(\vec{x}')} = T \chi_{ij}(\vec{x}, \vec{x}') \end{aligned} \quad (2.44)$$

Notamos que a função de correlação de dois pontos conectada é proporcional à susceptibilidade generalizada.

A susceptibilidade ou resposta global é a derivada do parâmetro de ordem global respeito do campo externo:

$$\chi_{ij} = \frac{\delta \langle \phi_i \rangle}{\delta h_j} = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \beta G_{ij}(q) \quad (2.45)$$

e, em sistemas com invariância translacional, é proporcional ao limite $q = 0$ da transformada de Fourier da função de correlação conectada $G_{ij}(\vec{x}, \vec{x}')$.

Uma transformada de Legendre nos permite obter um potencial termodinâmico que é função do parâmetro de ordem (equivalente à energia livre de Helmholtz), em lugar de ser função do campo:

$$F[T, \langle \vec{\phi}(\vec{x}) \rangle] = A[T, \vec{h}(\vec{x})] + \int d^d x \vec{h}(\vec{x}) \cdot \langle \vec{\phi}(\vec{x}) \rangle. \quad (2.46)$$

O funcional F satisfaz a relação diferencial:

$$dF = -S dT + \int d^d x \vec{h}(\vec{x}) \cdot \delta \langle \vec{\phi}(\vec{x}) \rangle. \quad (2.47)$$

A equação de estado é dada por:

$$\frac{\delta F}{\delta \langle \phi_i(\vec{x}) \rangle} = h_i(\vec{x}). \quad (2.48)$$

Em ausência de campo externo o estado de equilíbrio é dado pelo valor de $\langle \phi_i(\vec{x}) \rangle$ que minimiza F . *Notar que, nesta forma funcional, o parâmetro de ordem pode não ser homogêneo, o mínimo de F é determinado por uma função da posição.*

A Derivada funcional

A derivação funcional tem propriedades muito semelhantes as da derivação de funções. No entanto é importante levar em conta que são operações diferentes. Consideremos um funcional $\Phi[h(\vec{x})]$ da função $h(\vec{x})$. A derivada funcional de Φ é definida como:

$$\frac{\delta\Phi}{\delta h(\vec{y})} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\Phi[h(\vec{x}) + \epsilon\delta(\vec{x} - \vec{y})] - \Phi[h(\vec{x})]}{\epsilon}. \quad (2.49)$$

$\delta\Phi/\delta h(\vec{y})$ representa o câmbio induzido em Φ em resposta a um câmbio em $h(\vec{x})$ no ponto $\vec{x} = \vec{y}$.

Utilizando esta definição é possível mostrar algumas derivadas funcionais comuns:

$$\frac{\delta h(\vec{x})}{\delta h(\vec{y})} = \delta(\vec{x} - \vec{y}), \quad (2.50)$$

onde $\Phi[h(x)] = h(x)$ é o funcional identidade. Se f é uma função de $h(\vec{x})$:

$$\frac{\delta f(h(\vec{x}))}{\delta h(\vec{y})} = f' \frac{\delta h(\vec{x})}{\delta h(\vec{y})} = f' \delta(\vec{x} - \vec{y}), \quad (2.51)$$

$$\frac{\delta f(g(h(\vec{x})))}{\delta h(\vec{y})} = f' g' \frac{\delta h(\vec{x})}{\delta h(\vec{y})} = f' g' \delta(\vec{x} - \vec{y}), \quad (2.52)$$

onde $f'(z) = df/dz$.

Por exemplo, para $f(\phi(\vec{x})) = \phi^4(\vec{x})$:

$$\frac{\delta f}{\delta \phi(\vec{y})} = f' \frac{\delta \phi(\vec{x})}{\delta \phi(\vec{y})} = 4\phi^3(\vec{x})\delta(\vec{x} - \vec{y}) \quad (2.53)$$

Uma situação comum na física é a de um funcional $F[\phi(\vec{x})]$ pode ser expresso na forma

$$F[\phi(\vec{x})] = \int d^d x f(\phi(\vec{x}), \partial_i \phi(\vec{x})), \quad (2.54)$$

onde $\partial_i \phi(\vec{x})$ são derivadas espaciais de $\phi(\vec{x})$ (componentes do gradiente), então

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta \phi(\vec{y})} &= \int d^d x \frac{\delta f}{\delta \phi(\vec{y})} \\ &= \int d^d x \left[\frac{\partial f}{\partial \phi(\vec{x})} \frac{\delta \phi(\vec{x})}{\delta \phi(\vec{y})} + \frac{\partial f}{\partial (\partial_i \phi(\vec{x}))} \frac{\delta \partial_i \phi(\vec{x})}{\delta \phi(\vec{y})} \right] \\ &= \int d^d x \left[\frac{\partial f}{\partial \phi(\vec{x})} \delta(\vec{x} - \vec{y}) + \frac{\partial f}{\partial (\partial_i \phi(\vec{x}))} \partial_i \delta(\vec{x} - \vec{y}) \right], \end{aligned} \quad (2.55)$$

onde na última linha usamos o fato que a derivada comum e a derivada funcional comutam e índices repetidos se somam. Usando:

$$\partial_i \left[\frac{\partial f}{\partial(\partial_i \phi(\vec{x}))} \delta(\vec{x} - \vec{y}) \right] = \delta(\vec{x} - \vec{y}) \partial_i \frac{\partial f}{\partial(\partial_i \phi(\vec{x}))} + \frac{\partial f}{\partial(\partial_i \phi(\vec{x}))} \partial_i \delta(\vec{x} - \vec{y}),$$

integrando por partes no último termo, desprezando termos de superfície e fazendo a integral em $\vec{x}$ obtemos:

$$\frac{\delta F}{\delta \phi(\vec{y})} = \frac{\partial f}{\partial \phi(\vec{y})} - \partial_i \frac{\partial f}{\partial \partial_i \phi(\vec{y})}, \quad (2.56)$$

cujas solução estacionária é semelhante a equação de movimento da mecânica Lagrangeana.

Após a transformada de Legendre que leva de A para F podemos obter a inversa da função de correlação derivando F respeito de $\langle \phi_i(\vec{x}) \rangle$. Fazemos isto em dois passos: primeiro derivamos $\langle \phi_i(\vec{x}) \rangle$ respeito de $\langle \phi_k(\vec{x}'') \rangle$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \langle \phi_i(\vec{x}) \rangle}{\delta \langle \phi_k(\vec{x}'') \rangle} &= \delta_{ik} \delta(\vec{x} - \vec{x}'') \\ &= \int d^d x' \frac{\delta \langle \phi_i(\vec{x}) \rangle}{\delta h_j(\vec{x}')} \frac{\delta h_j(\vec{x}')}{\delta \langle \phi_k(\vec{x}'') \rangle}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

onde se fez uso da regra da cadeia na derivada funcional e índices repetidos estão somados. A inversa de $\chi_{ij}(\vec{x}, \vec{x}')$ é definida na forma:

$$\int d^d x' \chi_{ij}(\vec{x}, \vec{x}') \chi_{jk}^{-1}(\vec{x}', \vec{x}'') = \delta_{ik} \delta(\vec{x} - \vec{x}''). \quad (2.58)$$

Comparando as duas últimas identidades e usando a definição da susceptibilidade obtemos:

$$\chi_{ij}^{-1}(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{\delta h_i(\vec{x})}{\delta \langle \phi_j(\vec{x}') \rangle} = \frac{\delta^2 F}{\delta \langle \phi_j(\vec{x}') \rangle \delta \langle \phi_i(\vec{x}) \rangle}. \quad (2.59)$$

2.4.1 Correlações na teoria de Landau

Vamos calcular agora as funções de correlação e susceptibilidade partindo da energia livre de Landau para um campo escalar:

$$F = \int d^d x f(T, \langle \phi(\vec{x}) \rangle) + \int d^d x \frac{1}{2} c [\nabla \langle \phi(\vec{x}) \rangle]^2. \quad (2.60)$$

Substituindo para a densidade de energia livre a forma (2.23) com $h = 0$, obtemos:

$$\begin{aligned}\chi^{-1}(\vec{x}, \vec{x}') &= \frac{\delta^2 F}{\delta\langle\phi(\vec{x})\rangle\delta\langle\phi(\vec{x}')\rangle} \\ &= (r + 12u \langle\phi(\vec{x})\rangle^2 - c\nabla^2)\delta(\vec{x} - \vec{x}').\end{aligned}\quad (2.61)$$

O último termo corresponde ao operador Laplaciano, e se obtém após integrar por partes a variação do termo do gradiente quadrado, e desprezar um termo de superfície:

$$\begin{aligned}\frac{\delta}{\delta\phi(\vec{x}')} \int d^d x \partial_i \phi(\vec{x}) \partial_i \phi(\vec{x}) &= \int d^d x \frac{\delta}{\delta\phi(\vec{x}')} [\partial_i \phi(\vec{x}) \partial_i \phi(\vec{x})] \\ &= \int d^d x \left[2\partial_i \phi(\vec{x}) \left(\frac{\delta}{\delta\phi(\vec{x}')} \partial_i \phi(\vec{x}) \right) \right] = 2 \int d^d x \partial_i \phi(\vec{x}) \partial_i \frac{\delta\phi(\vec{x})}{\delta\phi(\vec{x}')} \\ &= 2 \int d^d x \partial_i \phi(\vec{x}) \partial_i \delta(\vec{x} - \vec{x}').\end{aligned}\quad (2.62)$$

Usando

$$\partial_i [\partial_i \phi(\vec{x}) \delta(\vec{x} - \vec{x}')] = \partial_i^2 \phi(\vec{x}) \delta(\vec{x} - \vec{x}') + \partial_i \phi(\vec{x}) \partial_i \delta(\vec{x} - \vec{x}'), \quad (2.63)$$

e desprezando o termo de superfície, obtemos:

$$\frac{\delta}{\delta\phi(\vec{x}')} \int d^d x \partial_i \phi(\vec{x}) \partial_i \phi(\vec{x}) = -2 \int d^d x \partial_i^2 \phi(\vec{x}) \delta(\vec{x} - \vec{x}') = -2\partial_i^2 \phi(\vec{x}'). \quad (2.64)$$

Finalmente,

$$\frac{\delta}{\delta\phi(\vec{x}')} (-2\partial_i^2 \phi(\vec{x}')) = -2\partial_i^2 \delta(\vec{x} - \vec{x}'), \quad (2.65)$$

que leva ao resultado em (2.61).

Usando agora a relação (2.58), que define a inversa de χ , obtemos:

$$(r + 12u \langle\phi\rangle^2 - c\nabla^2) \chi(\vec{x}, \vec{x}') = \delta(\vec{x} - \vec{x}'), \quad (2.66)$$

ou, usando (2.45):

$$(r + 12u \langle\phi\rangle^2 - c\nabla^2) G(\vec{x}, \vec{x}') = T \delta(\vec{x} - \vec{x}'). \quad (2.67)$$

Assim, vemos que a susceptibilidade e a função de correlação são *funções de Green*.

A solução geral destas equações é complicada pela dependência em $\langle \phi(\vec{x}) \rangle^2$. É possível resolver para $G(\vec{x}, \vec{x}')$ por transformada de Fourier, assumindo que o sistema apresenta invariância translacional e que o parâmetro de ordem é homogêneo e dado pela solução de campo médio de Landau:

$$\begin{aligned}\chi(\vec{q}) &= \frac{1}{r + 12u \langle \phi \rangle^2 + cq^2} \\ &= \frac{\chi}{[1 + (q\zeta)^2]} \equiv \frac{1}{c} \frac{\zeta^2}{1 + (q\zeta)^2},\end{aligned}\quad (2.68)$$

onde

$$\zeta(T) = \left(\frac{c}{r + 12u \langle \phi \rangle^2} \right)^{1/2} \quad (2.69)$$

é o **comprimento de correlação**. Usando a solução da teoria de campo médio para $\langle \phi \rangle$:

$$\zeta(T) = \begin{cases} (c/r)^{1/2} & \text{se } T > T_c \\ (c/(-2r))^{1/2} & \text{se } T < T_c \end{cases} \quad (2.70)$$

Próximo do ponto crítico $\zeta \sim |T - T_c|^{-\nu}$, onde $\nu = 1/2$ é o expoente crítico do comprimento de correlação. Em sistemas tridimensionais o valor real de ν está em torno de $2/3$.

A existência de um comprimento de correlação é um dos conceitos centrais na física da matéria condensada. A própria idéia de condensado implica a existência de uma região onde as partículas estão fortemente correlacionadas. A extensão desta região depende de parâmetros externos, como a temperatura, ou pressão. Uma das características do fenômeno de invariância de escala no ponto crítico é a divergência do comprimento de correlação, ou seja, todo o sistema está fortemente correlacionado em T_c .

Podemos obter uma estimação dele através de uma análise dimensional simples da energia livre. Assumindo que o campo $\langle \phi(\vec{x}) \rangle$ seja adimensional, r deve ter unidades de $(\text{energia}) \times (\text{comprimento})^{-d}$, $[EL^{-d}]$. c deve ter unidades de $(\text{energia}) \times (\text{comprimento})^{-(d-2)}$, $[EL^{-(d-2)}]$. Por tanto, $(c/r)^{1/2} \sim \zeta$ deve ter unidades de comprimento. Podemos introduzir uma escala de comprimentos microscópica na forma:

$$\zeta_0 = \left| \frac{c}{r(T=0)} \right|^{1/2} = \left(\frac{c}{aT_c} \right)^{1/2}. \quad (2.71)$$

Então o comprimento de correlação se pode escrever como $\zeta \sim \zeta_0 |(T - T_c)/T_c|^{-\nu}$, e pode ser arbitrariamente maior que ζ_0 na vizinhança do ponto crítico.

A forma da susceptibilidade (2.68) foi obtida pela primeira vez por Ornstein e Zernicke na análise do ponto crítico gás-líquido. A transformada inversa de Fourier leva a função de correlação espacial de dois pontos:

$$\begin{aligned}\chi(\vec{x}, 0) &= \chi \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}}}{1 + (q\zeta)^2} \\ &= c^{-1} |\vec{x}|^{-(d-2)} Y(|\vec{x}|/\zeta),\end{aligned}\tag{2.72}$$

onde

$$\begin{aligned}Y(\eta) &= \int_0^\infty z^{d-1} dz \int \frac{d\Omega}{(2\pi)^d} \frac{e^{iz \cos \theta}}{[z^2 + \eta^2]} \\ &= \frac{1}{4\pi} e^{-\eta} \quad (d = 3).\end{aligned}\tag{2.73}$$

Notamos que no ponto crítico $T = T_c$ as correlações espaciais decaem algebricamente como $|\vec{x}|^{-(d-2)}$. Para $T \neq T_c$ as correlações decaem de forma exponencial em uma escala dada pelo comprimento de correlação ζ .

2.5 Sistemas com simetria $O(n)$

Sistemas com simetria $O(n)$ possuem um parâmetro de ordem vetorial com n componentes. Na fase desordenada, o Hamiltoniano tem que ser invariante frente a rotações no espaço n -dimensional do parâmetro de ordem. Casos particulares são o modelo de Ising, com $n = 1$, que já analisamos. O modelo XY, que é um modelo de rotores no plano, com $n = 2$. O modelo de Heisenberg para a transição ferromagnética, com $n = 3$.

A energia livre de Landau do modelo $O(n)$ é análoga a do modelo com simetria Ising (2.23). A única diferença é que, devido a simetria rotacional da fase paramagnética, a energia livre deve depender de:

$$\langle \vec{\phi} \rangle^2 \equiv \langle \phi \rangle^2 = \sum_i^n \langle \phi_i \rangle^2,\tag{2.74}$$

que é invariante por rotações. Da mesma forma como fizemos para o modelo de Ising, neste caso a equação de estado em presença de um campo externo de componentes h_i é:

$$\frac{\partial f}{\partial \phi_i} = (r + 4u \langle \phi \rangle^2) \langle \phi_i \rangle = h_i.\tag{2.75}$$

As soluções desta equação para $h_i = 0$ são:

$$\langle \phi \rangle = \begin{cases} 0 & \text{se } T > T_c; \\ (-r/4u)^{1/2} e_i & \text{se } T < T_c. \end{cases} \quad (2.76)$$

onde $\vec{e}$ é um vetor unitário arbitrário no espaço do parâmetro de ordem. O comportamento é o mesmo do modelo de Ising, e então o modelo $O(n)$ sofre uma transição de fase de segunda ordem, com expoentes críticos β , γ , δ e ν iguais aos do modelo de Ising. No entanto, a diferença do modelo de Ising que quebra uma simetria discreta, a arbitrariedade do vetor unitário $\vec{e}$ que define a direção de ordenamento do sistema, indica que uma simetria continua foi quebrada, como mostrado na figura 2.6 para o caso XY ($n = 2$).

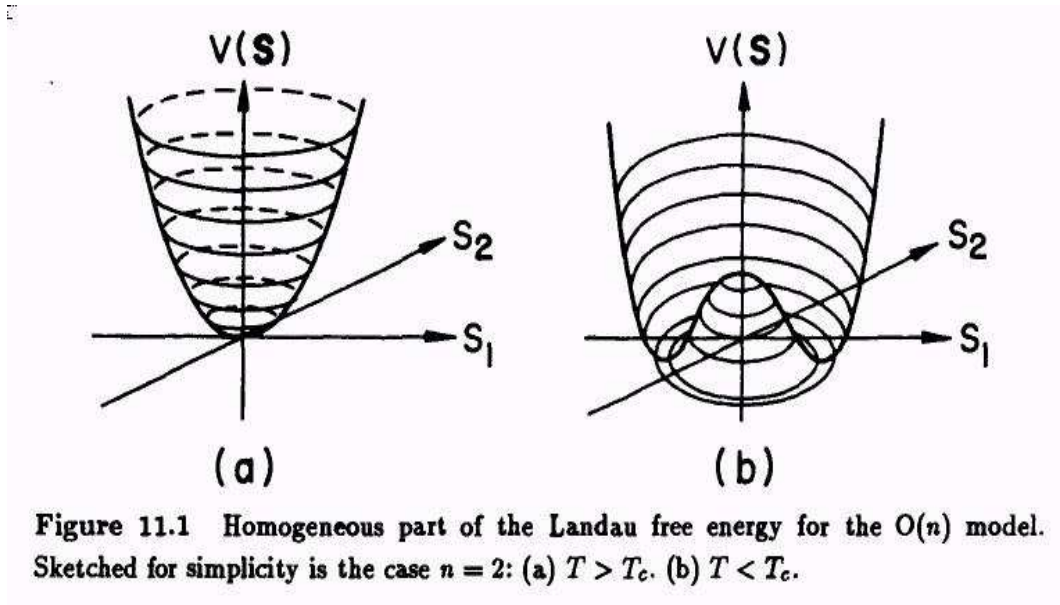


Figura 2.6: A parte homogênea da energia livre de Landau para o modelo $O(2)$.

A quebra de uma simetria continua traz profundas consequências no comportamento das funções de correlação e susceptibilidades para $T < T_c$. A função de correlação conectada entre as componentes i e j do parâmetro de ordem é dada por:

$$G_{ij}(\vec{x}, \vec{x}') = \langle \phi_i(\vec{x}) \phi_j(\vec{x}') \rangle - \langle \phi_i(\vec{x}) \rangle \langle \phi_j(\vec{x}') \rangle. \quad (2.77)$$

Esta correlação pode ser decomposta em duas partes, correspondentes a correlações entre as componentes paralelas e perpendiculares à direção de ordenamento

do sistema:

$$G_{ij}(\vec{x}, \vec{x}') = G_{\parallel}(\vec{x}, \vec{x}') e_i e_j + G_{\perp}(\vec{x}, \vec{x}') (\delta_{ij} - e_i e_j). \quad (2.78)$$

Se a direção de ordem é o eixo definido por e_1 , então $\vec{e} = (1, 0, 0, \dots)$ e obtemos:

$$\begin{aligned} G_{11}(\vec{x}, \vec{x}') = G_{\parallel}(\vec{x}, \vec{x}') &= \langle \phi_1(\vec{x}) \phi_1(\vec{x}') \rangle - \langle \phi_1(\vec{x}) \rangle \langle \phi_1(\vec{x}') \rangle, \\ G_{ii}(\vec{x}, \vec{x}') = G_{\perp}(\vec{x}, \vec{x}') &= \langle \phi_i(\vec{x}) \phi_i(\vec{x}') \rangle - \langle \phi_i(\vec{x}) \rangle \langle \phi_i(\vec{x}') \rangle, \quad (i \neq 1). \end{aligned} \quad (2.79)$$

Derivando a energia livre de Landau respeito de $\phi_i(\vec{x})$ e $\phi_j(\vec{x}')$ e transformando Fourier obtemos o tensor de susceptibilidade:

$$\chi_{ij}^{-1}(\vec{q}) = T G^{-1}(\vec{q}) = (r + 4u\langle\phi\rangle^2 + cq^2)\delta_{ij} + 8u\langle\phi_i\rangle\langle\phi_j\rangle, \quad (2.80)$$

ou, em termos das componentes paralelas e perpendiculares:

$$\chi_{\parallel}^{-1} = r + 12u\langle\phi\rangle^2 + cq^2 \quad (2.81)$$

e

$$\chi_{\perp}^{-1}(\vec{q}) = r + 4u\langle\phi\rangle^2 + cq^2 = \begin{cases} r + cq^2 & \text{se } T > T_c; \\ cq^2 & \text{se } T < T_c. \end{cases} \quad (2.82)$$

Notamos que a componente paralela tem o mesmo comportamento que no modelo de Ising. No entanto, na direção perpendicular a susceptibilidade ou as correlações $G_{\perp}(\vec{q}) = T\chi_{\perp}(\vec{q})$ têm um comportamento com lei de potência:

$$G_{\perp}(\vec{q}) = \frac{T}{cq^2}. \quad (2.83)$$

No espaço real as correlações também decaem com uma lei de potências:

$$G_{\perp}(\vec{x}, 0) \sim |x|^{-(d-2)}. \quad (2.84)$$

Como a susceptibilidade global $\chi_{ij} = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \beta G_{ij}(\vec{q})$, o resultado anterior implica que o sistema possui susceptibilidade transversal infinita na fase de baixa temperatura com simetria quebrada. Ou seja, é necessário um campo externo arbitrariamente pequeno para mudar o valor (ou melhor, a direção) do parâmetro de ordem. Isto pode ser interpretado fisicamente pela estrutura da energia livre de Landau da figura 2.6. Da figura fica evidente que f possui um número infinito de mínimos para $T < T_c$, e se pode passar continuamente de um mínimo para outro.

Ou seja, não custa energia ir de um mínimo qualquer a um outro qualquer. No entanto, na direção paralela a situação é diferente: existe uma penalidade energética para mudar o módulo do parâmetro de ordem.

O comportamento da componente transversal da susceptibilidade (2.82) indica que, em termos de modos no espaço de Fourier, a susceptibilidade aumenta de forma ilimitada para modos de comprimento de onda grande e é infinita para $\lambda \rightarrow \infty$. A flutuação na energia de Landau f pode ser feita arbitrariamente pequena para flutuações de comprimento de onda arbitrariamente grandes. No caso do modelo $O(2)$ da figura vemos que existe exatamente um modo perpendicular à direção de ordenamento com excesso de energia livre arbitrariamente pequena. Em geral, em um modelo com simetria $O(n)$ haverá um modo deste tipo por cada direção transversal, ou seja um total de $n - 1$ modos transversais de baixa energia, ou **modos de Goldstone**.

Os modos de Goldstone se manifestam matematicamente como polos em $\vec{q} = 0$ na componente transversal da susceptibilidade, como se ve em (2.82) na fase de simetria rotacional quebrada. Exemplos de modos de Goldstone são *ondas de spin* em sistemas magnéticos e *fônons* associados a quebra da simetria por translações no espaço. Ambas simetrias são contínuas.

2.6 Validade da teoria de campo médio: o critério de Ginzburg

Como vimos, a aproximação de campo médio consiste, essencialmente, em substituir um parâmetro de ordem que flutua localmente por um parâmetro médio espacialmente constante. Por tanto, a aproximação de campo médio será boa sempre que as flutuações do parâmetro de ordem respeito do seu valor médio sejam pequenas. Uma medida da importância das flutuações do parâmetro de ordem pode ser obtida calculando a média de $\delta\phi(\vec{x}) = \phi(\vec{x}) - \langle\phi(\vec{x})\rangle$ em um volume da ordem $V_\zeta \approx \zeta^d$ (V. L. Ginzburg, 1960), onde ζ é um “comprimento de coerência”.

O desvio do parâmetro de ordem respeito do seu valor médio no volume V_ζ é dado por:

$$\delta\phi_{coh} \equiv V_\zeta^{-1} \int_{V_\zeta} d^d x \delta\phi(\vec{x}). \quad (2.85)$$

As flutuações serão desprezíveis se $\langle(\delta\phi_{coh})^2\rangle$ for muito menor que $\langle\phi\rangle^2$ na fase

ordenada, ou seja, se

$$V_\zeta^{-2} \int_{V_\zeta} d^d x d^d x' \langle \delta\phi(\vec{x}) \delta\phi(\vec{x}') \rangle = V_\zeta^{-1} \int_{V_\zeta} d^d x G(\vec{x}, 0) < \langle \phi \rangle^2, \quad (2.86)$$

onde $G(\vec{x}, 0)$ é a função de correlação (conectada) do parâmetro de ordem. Como a aproximação de campo médio fornece uma predição para a função de correlação e para o parâmetro de ordem, a própria aproximação possui um teste de consistência interna.

Vamos analisar o critério de Ginzburg para uma teoria com campo escalar ϕ^4 , usando os resultados conhecidos para $\langle \phi \rangle$ e para $G(\vec{x}, \vec{x}') = T\chi(\vec{x}, \vec{x}')$. Obtemos:

$$\begin{aligned} \langle (\delta\phi_{coh})^2 \rangle &= TV_\zeta^{-1} c^{-1} \int_{V_\zeta} d^d x |\vec{x}|^{-(d-2)} Y(|\vec{x}|/\zeta) \\ &= TV_\zeta^{-1} c^{-1} \int d\Omega_d \int_0^\zeta (dr r^{d-1}) r^{-(d-2)} Y(r/\zeta) \\ &= TV_\zeta^{-1} c^{-1} \zeta^2 \int d\Omega_d \int_0^1 dz z Y(z) \\ &= \frac{A_d T \zeta^{-(d-2)}}{c} < \langle \phi \rangle^2 = \frac{|r|}{4u}, \end{aligned} \quad (2.87)$$

onde $\zeta = (c/|r|)^{1/2}$ é o comprimento de correlação e A_d é uma constante que depende da dimensão d . Usando a definição do comprimento de correlação microscópico $\zeta_0 = (c/aT_c)^{1/2}$ e o valor do salto no calor específico na transição $\Delta_{cV} = T_c a^2 / 8u$ (ver equação (2.31)), podemos reescrever o resultado anterior de forma adimensional:

$$\left(\frac{\zeta}{\zeta_0} \right)^{d-4} = \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{(4-d)/2} > \frac{A_d}{2\Delta_{cV}\zeta_0^d}. \quad (2.88)$$

A relação anterior nos diz que para $d > 4$, como $\zeta^{d-4} \rightarrow \infty$ quando $T \rightarrow T_c$, a desigualdade anterior sempre é satisfeita próximo da transição. No entanto, para $d < 4$, como $\zeta^{d-4} \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow T_c$, a desigualdade nunca é satisfeita perto de T_c . Então podemos concluir que a aproximação de campo médio será satisfatória para dimensão $d > 4$, mas não será consistente para $d < 4$, em teorias ϕ^4 . A dimensão $d_u = 4$ que representa um limite para a validade da aproximação de campo médio, se conhece como *dimensão crítica superior*. Dependendo do sistema o valor de d_u pode ser diferente.

Para um sistema qualquer, com expoentes críticos de campo médio β, γ, ν , devemos levar em conta que $T\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma}$ e $\langle \phi \rangle \sim |T - T_c|^\beta$. Então, desconsiderando fatores constantes de ordem um, o critério de Ginzburg é satisfeito

se:

$$t^{-\gamma} \ll t^{2\beta-\nu d}, \quad (2.89)$$

onde $t = |T - T_c|/T_c$ é a temperatura reduzida. Então, para um sistema geral, a dimensão crítica superior é determinada pela condição:

$$d > \frac{2\beta + \gamma}{\nu} \equiv d_u. \quad (2.90)$$

Ainda, para dimensões $d < d_u$, a aproximação de campo médio poderá ser válida para temperaturas suficientemente longe de T_c , sempre que a desigualdade (2.88), ou em geral (2.89), seja satisfeita. A medida que T se aproxima de T_c as flutuações se tornam cada vez mais importantes. A temperatura que define a identidade na (2.88) se chama *temperatura de Ginzburg*:

$$t_G = \frac{|T_G - T_c|}{T_c} = \left(\frac{A_d}{2\Delta_{cV}\zeta_0^d} \right)^{2/(4-d)}. \quad (2.91)$$

De forma equivalente, é possível definir o *comprimento de Ginzburg*, ζ_G , na forma:

$$\zeta_G^{4-d} \sim \Delta_{cV}\zeta_0^4 = c^2/(8uT_c), \quad (2.92)$$

ou

$$\zeta_G \sim \zeta_0(\Delta_{cV}\zeta_0^d)^{1/(4-d)}. \quad (2.93)$$

A teoria de campo médio é válida quando $t > t_G$ ou $\zeta < \zeta_G$.

Notar que $|T_G - T_c| \rightarrow 0$ se $\zeta_0 \rightarrow \infty$ para $d < 4$. Isto quer dizer que o campo médio será válido até temperaturas muito próximas de T_c se o comprimento de coerência microscópico for grande, mesmo para $d < d_u$. Este é o caso em sistemas com interações de longo alcance, ou em supercondutores. Quando ζ_0 , ou $|T_G - T_c|$ não é pequena, deve acontecer um “crossover” de um comportamento de campo médio para um comportamento crítico quando a temperatura reduzida $t = (T - T_c)/T_c$ for da ordem da temperatura reduzida de Ginzburg t_G . A figura (2.7) mostra de forma esquemática o crossover no comportamento da inversa da susceptibilidade.

O critério de Ginzburg permite entender por qué em alguns sistemas a aproximação de campo médio pode ser muito boa e em outro não. Consideremos o caso da transição de fase esmética A-esmética C em cristais líquidos. Nesta transição, o parâmetro de ordem corresponde ao ângulo de inclinação do diretor em relação à normal aos planos esméticos. A figura (2.8) mostra medidas do parâmetro de ordem, do calor específico e da inversa da susceptibilidade, junto com as predições do campo médio.

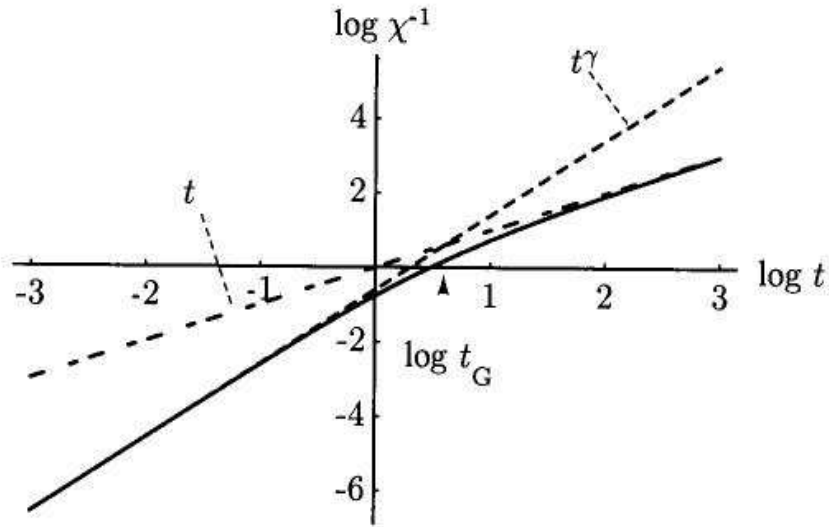


Fig. 5.1.1. Schematic of the inverse susceptibility as a function of reduced temperature $t = (T - T_c)/T_c$ showing crossover from linear mean-field dependence on t at large t to power-law behavior for $t < t_G$.

Figura 2.7: Representação esquemática do crossover de campo médio para comportamento crítico na inversa da susceptibilidade .

A inversa da susceptibilidade do parâmetro de ordem va a zero linearmente na fase desordenada ao aproximar-se de T_c , de acordo com a predição de campo médio, ou seja com $\gamma = 1$. A intensidade de espalhamento segue a predição de Ornstein-Zernicke. O parâmetro de ordem e o calor específico seguem uma forma generalizada da teoria de Landau, com um termo ϕ^6 na expansão da energia livre, na forma:

$$f = \frac{1}{2}r\langle\phi\rangle^2 + u_4\langle\phi\rangle^4 + u_6\langle\phi\rangle^6. \quad (2.94)$$

O parâmetro de ordem, obtido minimizando f respeito de $\langle\phi\rangle$, é dado por:

$$\langle\phi\rangle = \left(\frac{u_4}{3u_6}\right)^{1/2} \left[\left(1 - 3\frac{r}{r_0}\right)^{1/2} - 1 \right]^{1/2}, \quad (2.95)$$

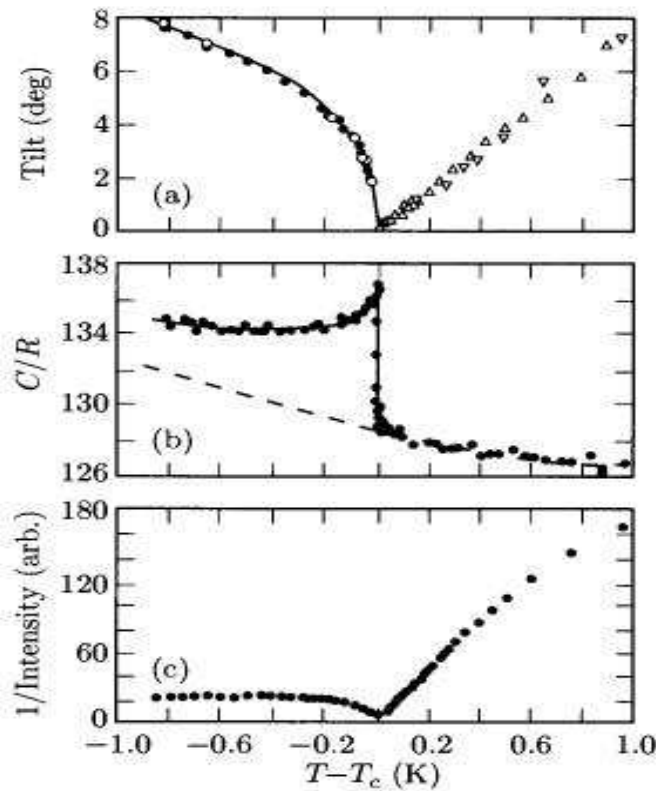


Fig. 4.3.4. (a) Tilt angle (solid circles) and $\cos^{-1}(d_c/d_A)$ in the compound 40.7 (see reference below for molecular structure) where d_c is the layer spacing in the smectic-C phase and d_A that in the smectic-A phase. The solid curve is a fit to Eq. (4.3.29) with the unitless parameter $t_0 = r_0/(2aT_c) = 1.3 \times 10^{-3}$. The triangles are the reciprocal susceptibility measured by magnetic birefringence for two different samples. (b) Heat capacity near the smectic-A to smectic-C transition in 40.7. The dashed curve is the background scaled from another compound (40.8) and the solid line is a fit to Eq. (4.3.30). (c) Inverse light scattering intensity from tilt fluctuations in 40.7. For this sample, $q = q_z = 7.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. [R.J. Birgeneau, G.W. Garland, A.R. Kortan, J.D. Litster, M. Meichle, B.M. Ocko, C. Rosenblatt, L.J. Yu, and J. Goodby, *Phys. Rev. A* **27**, 1251 (1983).]

Figura 2.8: O parâmetro de ordem, inversa da susceptibilidade, calor específico e inversa da intensidade de espalhamento em um cristal líquido próximo da transição esmética A- esmética C. As linhas cheias correspondem a aproximação de campo médio dada pelas equações (2.95) e (2.96).

e o calor específico:

$$c_v = \begin{cases} 0 & \text{se } T > T_c \\ (Ta^2/8u_4)(1 - 3r/r_0)^{-1/2} & \text{se } T < T_c, \end{cases} \quad (2.96)$$

onde $r_0 = 2u_4^2/u_6$. A linhas sólidas na figura seguem estes resultados.

Analizando quantitativamente estes resultados é possível observar que o salto no calor específico é da ordem de $10^6 \text{ erg cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$, e o comprimento de coherência microscópico ζ_0 é da ordem de $20 \text{ \AA}$. Usando uma expressão completa para a temperatura reduzida de Ginzburg para um sistema em $d = 3$:

$$t_G = \frac{k_B^2}{32\pi^2(\Delta_{cV})^2\zeta_0^6}, \quad (2.97)$$

obtemos, neste caso, $t_G \approx 10^{-5}$. A temperatura da transição é da ordem de 300 K , e por tanto, $T_G - T_c \approx 3 \times 10^{-3} \text{ K}$. Como os experimentos da figura (2.8) não são capazes de resolver temperaturas reduzidas da ordem de 10^{-5} K , as predições de campo médio são boas neste caso.

Outra transição que é descrita de forma satisfatória pela teoria de campo médio é a transição metal normal-supercondutor. Na figura (2.9) vemos medidas do parâmetro de ordem e de calores específicos para esta transição, junto com predições da teoria BCS.

O calor específico apresenta uma discontinuidade finita em T_c , de acordo com a predição de campo médio. A temperaturas baixas, c_s vá a zero exponencialmente, fato este de natureza quântica e não explicado pelo campo médio considerado. O parâmetro de ordem va a zero como $(T - T_c)^{1/2}$, em completo acordo com campo médio, e satura para temperaturas baixas. O salto no calor específico em alumínio é da ordem de $2 \times 10^4 \text{ erg mole}^{-1} \text{ K}$. O parâmetro de rede em Al é $4\text{\AA}$, e o comprimento de coherência é $\zeta_0 \approx 1.6 \times 10^4 \text{\AA}$. Então, $\Delta_{cV} \approx 2 \times 10^5/4^2 \text{ erg cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$, e $t_G \approx 10^{-16}$! A temperatura crítica em Al é 1.19 K e por tanto é praticamente impossível aceder à região crítica. Neste caso, o motivo para uma T_G tão pequena é o enorme valor do comprimento de coherência em relação à constante da rede. Este comportamento é observado na maioria dos supercondutores, exceto em aqueles de alta temperatura crítica, como os cupratos. Nos supercondutores normais a teoria de campo médio da uma descrição excelente do comportamento dos mesmos.

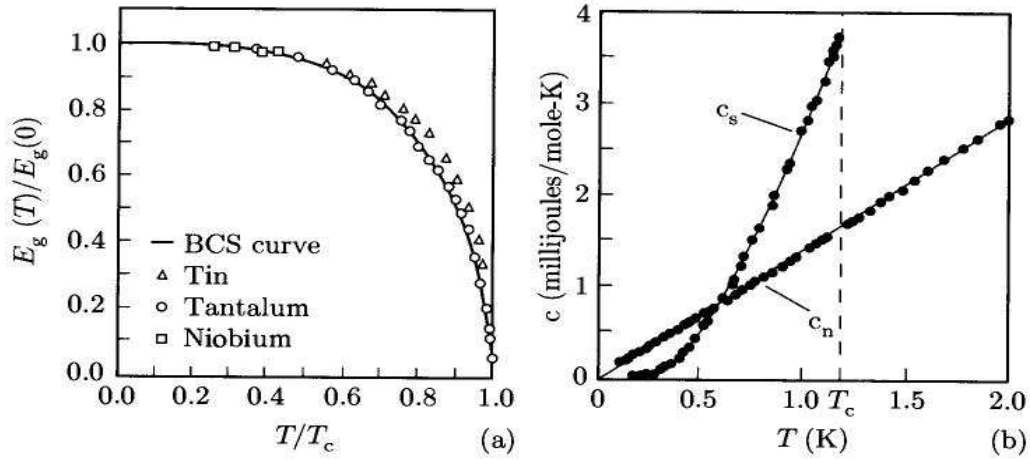


Fig. 4.3.3. (a) Superconducting order parameter as a function of temperature from electron tunneling measurements. (b) Specific heat of a superconductor [N.E. Phillips, *Phys. Rev.* **114**, 676 (1959)]. The transition to the superconducting phase is accompanied by a jump discontinuity in the specific heat, denoted c_s in the figure. When a small magnetic field is applied, there is no superconducting transition, and the specific heat c_n is linearly proportional to temperature.

Figura 2.9: O parâmetro de ordem e calores específicos na transição metal normal-supercondutor, para diversos materiais, junto com previsões de campo médio.

2.7 Correções Gaussianas à solução de campo médio

Reescrevamos a função de partição do sistema como uma integral funcional nos campos ϕ , na forma:

$$Z = Z[T, h(\vec{x})] = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta(H[\phi] - \int d^d\vec{x} h(\vec{x})\phi(\vec{x}))}, \quad (2.98)$$

onde a função de partição, $Z[T, h(\vec{x})]$, é um funcional do campo externo $h(\vec{x})$. Vamos assumir que o sistema está confinado em um volume finito $V = L^d$. A partir da função de partição, o potencial $A[T, h(\vec{x})]$ pode ser calculado pela identidade $Z = \exp(-\beta A)$.

Todas as configurações dos campos $\phi(\vec{x})$ contribuem para a função de partição, mas algumas configurações contribuem mais que outras nos pesos exponenciais.

Em particular, como a energia de granulado grosso que aparece no exponencial é extensiva, no limite termodinâmico a configuração que irá contribuir mais à função de partição é aquela que minimize $H[\phi] - \int d^d \vec{x} h(\vec{x}) \phi(\vec{x})$. Assim, a configuração de maior peso na integral funcional é a correspondente ao ponto de sela, definida por:

$$\left. \frac{\delta H}{\phi(\vec{x})} \right|_{\phi_{sela}} = h(\vec{x}). \quad (2.99)$$

A aproximação de campo médio consiste em aproximar Z pelo valor correspondente apenas à contribuição do ponto de sela. Assim:

$$\begin{aligned} Z_{CM} &= \exp \left\{ -\beta (H[\phi_{sela}] - \int d^d \vec{x} h(\vec{x}) \phi_{sela}(\vec{x})) \right\} \\ &= \exp \left\{ -\beta F_{CM}[\langle \phi(\vec{x}) \rangle] - \int d^d x h(\vec{x}) \langle \phi(\vec{x}) \rangle \right\}, \end{aligned} \quad (2.100)$$

onde F_{CM} é a energia livre de campo médio. Das relações anteriores se conclui que $F_{CM} = H[\phi_{sela}(\vec{x})]$. Correções ao campo médio podem ser consideradas expandindo o Hamiltoniano efetivo em potências de $\psi(\vec{x}) = \phi(\vec{x}) - \langle \phi(\vec{x}) \rangle$. Por definição $\langle \psi(\vec{x}) \rangle = 0$, e $\langle \phi(\vec{x}) \rangle = \phi_{sela}(\vec{x})$ em campo médio. A presença de flutuações irá fazer com que, em geral, $\langle \phi(\vec{x}) \rangle$ seja diferente do valor $\phi_{sela}(\vec{x})$ nas fases ordenadas ou na presença de campos externos.

O primeiro termo de correção à aproximação de campo médio, devido a flutuações, consiste em incluir flutuações Gaussianas. Expandindo o Hamiltoniano efetivo até segunda ordem em $\psi(\vec{x})$ obtemos:

$$\begin{aligned} H[\phi] - \int d^d \vec{x} h(\vec{x}) \phi(\vec{x}) &= H[\langle \phi(\vec{x}) \rangle] - \int d^d x h(\vec{x}) \langle \phi(\vec{x}) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int d^d x d^d x' \psi(\vec{x}) \left. \frac{\delta H}{\psi(\vec{x}) \psi(\vec{x}')} \right|_{\langle \phi(\vec{x}) \rangle} \psi(\vec{x}'), \end{aligned}$$

onde

$$\left. \frac{\delta H}{\psi(\vec{x}) \psi(\vec{x}')} \right|_{\langle \phi(\vec{x}) \rangle} \equiv (\beta G_0)^{-1}(\vec{x}, \vec{x}') \quad (2.101)$$

é a inversa da função de correlação conectada de dois pontos de campo médio. Concluimos que as flutuações Gaussianas à solução de campo médio são governadas pelas correlações do parâmetro de ordem de campo médio.

Para obter a contribuição das flutuações Gaussianas para a energia livre temos que realizar a integral funcional da forma quadrática anterior. Para isso usaremos

a identidade:

$$\int \left(\prod_{i=1}^n dy_i \right) e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j} y_i M_{ij} y_j + \sum_i h_i y_i} = (2\pi)^{n/2} (\det M)^{-1/2} e^{\frac{1}{2} \sum_{i,j} h_i M_{ij}^{-1} h_j} \quad (2.102)$$

onde M é uma matriz simétrica positiva com elementos M_{ij} e M^{-1} é sua inversa. Para realizar a integral funcional é conveniente trabalhar no espaço recíproco. Como estamos trabalhando em um volume finito, introduzimos as transformadas de Fourier discretas:

$$\phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{L^{d/2}} \sum_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (2.103)$$

$$h(\mathbf{x}) = \frac{1}{L^{d/2}} \sum_{\mathbf{k}} h(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (2.104)$$

Os vetores de onda compatíveis com condições de contorno periódicas numa caixa de lado L são $k_i = 2\pi l_i / L$, com $i = 1, \dots, d$ e $l_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Como os campos $\phi(\vec{x})$ e $h(\vec{x})$ são reais, se deve satisfazer $\phi(-\mathbf{k}) = \phi^*(\mathbf{k})$ e $h(-\mathbf{k}) = h^*(\mathbf{k})$. Usando as identidades:

$$\int d^d \mathbf{x} e^{i\mathbf{x} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')} = V \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \quad (2.105)$$

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')} = V \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (2.106)$$

obtemos:

$$\phi(\mathbf{k}) = \frac{1}{L^{d/2}} \int d^d \mathbf{x} \phi(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (2.107)$$

$$h(\mathbf{k}) = \frac{1}{L^{d/2}} \int d^d \mathbf{x} h(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (2.108)$$

Após transformar Fourier, a função de partição se pode escrever na forma:

$$Z = Z[h(\mathbf{k})] = \int \left(\prod_{\mathbf{k}} d\phi(\mathbf{k}) \right) \exp \left\{ -\beta \left(H[\phi] - \sum_{\mathbf{k}} h(-\mathbf{k}) \phi(\mathbf{k}) \right) \right\} \quad (2.109)$$

onde um cutoff para $k < \Lambda$ está implícito no limite superior de todas as integrais. Fatorando na expressão anterior a contribuição do ponto de sela, ou campo

médio, e fazendo um cambio de variáveis $\phi \rightarrow \psi$ obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{Z}{Z_{CM}} &= \int \left(\prod_{\mathbf{k}} d(\psi(\mathbf{k})) \right) \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left(\sum_{k,k'} \psi(\vec{k}) (\beta G_0)^{-1}(\vec{k}, \vec{k}') \psi(\vec{k}') \right) \right\} \\ &= \left(\frac{2\pi}{\beta} \right)^{N/2} [\det(\beta G_o)^{-1}]^{-1/2} \\ &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} Tr \ln \left(\frac{G_o^{-1}}{2\pi} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.110)$$

onde, dada uma matriz $A(k, k')$, $Tr A = \sum_k A(k, k) = \sum_k \lambda_k$ sendo λ_k os correspondentes autovalores. Finalmente obtemos a contribuição das correções Gaussianas à energia livre:

$$F - F_{CM} = \frac{k_B T}{2} Tr \ln \left(\frac{G_o^{-1}}{2\pi} \right). \quad (2.111)$$

Em teoria de campos, esta correção é chamada de *correção de um laço* (one loop approximation) para a energia livre. Ela depende do parâmetro de ordem de campo médio $\langle \phi(\vec{x}) \rangle$ através da dependência de G_0 , e pode ser expandida em potências de $\langle \psi(\vec{x}) \rangle$. O termo de segunda ordem desta expansão fornece a correção a um laço da função de correlação inversa $G^{-1}(\vec{x}, \vec{x}')$.

2.8 A aproximação do campo autoconsistente

Em uma teoria ϕ^4 o efeito das flutuações Gaussianas pode ser levado em conta de forma autoconsistente. A aproximação correspondente é conhecida como aproximação de Hartree, Random Phase Approximation ou aproximação do campo autoconsistente. O Hamiltoniano efetivo na teoria ϕ^4 é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}[\phi] &= \frac{1}{2} \int d^d x \left\{ r \phi^2(\vec{x}) + c (\nabla \phi(\vec{x}))^2 + 2u \phi^4(\vec{x}) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \int d^d x d^d x' \phi(\vec{x}) (T G_0^{-1}(\vec{x}, \vec{x}')) \phi(\vec{x}') + u \int d^d x \phi^4(\vec{x}), \end{aligned} \quad (2.112)$$

onde

$$T G_0^{-1}(\vec{q}) = r + c q^2 \quad (2.113)$$

é a inversa do propagador, ou “função de correlação nua” (bare correlation).

Separando o parâmetro de ordem em valor médio mais flutuações $\phi(\vec{x}) = \langle \phi(\vec{x}) \rangle + \psi(\vec{x})$, substituindo em (2.113) e conservando termos pares nas flutuações obtemos:

$$\mathcal{H}[\psi, \langle \phi \rangle] = \frac{1}{2} \int d^d x d^d x' \psi(\vec{x}) (TG_0^{-1}(\vec{x}, \vec{x}')) \psi(\vec{x}') + \quad (2.114)$$

$$u \int d^d x \psi^4(\vec{x}) + 6u \int d^d x \langle \phi(\vec{x}) \rangle^2 \psi^2(\vec{x}).$$

A aproximação auto-consistente consiste em substituir um fator ψ^2 do termo em ψ^4 pelo seu valor médio $\langle \psi^2 \rangle$. Na energia para o modelo com simetria Ising (parâmetro de ordem escalar) existem 6 formas de escolher os dois fatores ψ para formar $\langle \psi^2 \rangle$. Em uma teoria com simetria $O(n)$ serão $2(n+2)$ fatores. Desta forma, a energia livre de grão grosso na aproximação autoconsistente adota uma forma Gaussiana. Para $T > T_c$ obtemos:

$$\mathcal{H}_{sc}[\psi, \langle \phi \rangle] = \int d^d x d^d x' \psi(\vec{x}) (TG_0^{-1}(\vec{x}, \vec{x}')) \psi(\vec{x}') + 6u \int d^d x \psi^2(\vec{x}) \langle \psi^2(\vec{x}) \rangle. \quad (2.115)$$

Variando duas vezes o funcional anterior obtemos a inversa da susceptibilidade ou da função de correlação de dois pontos:

$$TG^{-1}(\vec{q}) = r + cq^2 + 12u \langle \psi^2 \rangle. \quad (2.116)$$

Como antes, $r = a(T - T^*)$ e T^* é a temperatura crítica de campo médio. Notamos que a temperatura crítica, definida pela divergência da susceptibilidade, não é mais igual à de campo médio. O fator proporcional a u tem o efeito de reduzir o valor de T_c em relação ao valor de campo médio. Isto é consequência imediata do efeito das flutuações sobre o grau de ordenamento no sistema. $G(\vec{x}, \vec{x}')$ é a função de correlação conectada do campo $\phi(\vec{x})$, ou seja, $G(\vec{x}, \vec{x}') = \langle \psi(\vec{x}) \psi(\vec{x}') \rangle$. Então:

$$\begin{aligned} \langle \psi^2 \rangle \equiv G(\vec{x}, \vec{x}) &= \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} G(\vec{q}) \\ &= \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{T}{r + cq^2 + 12u \langle \psi^2 \rangle}, \end{aligned} \quad (2.117)$$

que é uma equação autoconsistente para $\langle \psi^2 \rangle$ na fase de alta temperatura, $T > T_c$.

É importante lembrar que as integrais no espaço de Fourier têm um corte no extremo superior, Λ , que pode corresponder à constante de rede ou então ao comprimento de coerência microscópico ζ_0 . A partir das equações (2.116) e (2.117)

podemos determinar a inversa da susceptibilidade $\chi^{-1} = TG^{-1}(\vec{q} = 0)$:

$$\begin{aligned}\chi^{-1} \equiv \tau &= r + 12uT \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1}{\tau + cq^2} \\ &= r + 12uTK_d \int_0^\Lambda q^{d-1} dq (\tau + cq^2)^{-1},\end{aligned}\quad (2.118)$$

onde $K_d = \Omega_d/(2\pi)^d$ e Ω_d é o ângulo sólido subtendido por uma esfera em d dimensões. No ponto crítico T_c a susceptibilidade diverge, ou seja $\chi^{-1} = \tau = 0$. Assim, podemos determinar a temperatura crítica (para $d > 2$) nesta aproximação a partir de:

$$r_c = a(T_c - T^*) = -\frac{12uT_c}{c} \int_0^\Lambda \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1}{q^2} = -\frac{12uT_c}{c} \frac{K_d \Lambda^{d-2}}{d-2}. \quad (2.119)$$

ou

$$T_c = \left(1 + \frac{12uK_d \Lambda^{d-2}}{ac(d-2)}\right)^{-1} T^*. \quad (2.120)$$

Notamos que a temperatura crítica é reduzida respeito do valor de campo médio T^* . Um resultado importante é que $T_c \rightarrow 0$ quando $d \rightarrow 2^+$. $d_L = 2$ é a **dimensão crítica inferior**, abaixo da qual as flutuações são tão fortes que o sistema não se ordena a nenhuma temperatura finita. Para $d < d_L$ não há transição de fase a $T \neq 0$.

Para analisar o comportamento da susceptibilidade perto do ponto crítico expressamos χ^{-1} em função de $r - r_c = a(T - T_c)$:

$$\chi^{-1} \equiv \tau = r - r_c + 12uK_d \int q^{d-1} dq \left(\frac{T}{\tau + cq^2} - \frac{T_c}{cq^2} \right) \quad (2.121)$$

Resolvendo a integral para $T - T_c$ pequena, obtemos para $d > 4$:

$$\chi = \frac{1 + (12uT_c K_d/c) I_d(0)}{a'(T - T_c)} \sim (T - T_c)^{-1}, \quad (2.122)$$

onde

$$I_d(\tau) = \int_0^\Lambda q^{d-1} dq \frac{1}{q^2(\tau + cq^2)} = \int_0^\Lambda \frac{q^{d-3} dq}{\tau + cq^2}, \quad (2.123)$$

e $a'/a = 1 + 12uT_c(K_c/ac)(\Lambda^{d-2}/(d-2))$. $d = 4$ é a dimensão crítica superior e o expoente obtido para $d > 4$ é $\gamma = 1$, o resultado de campo médio. No entanto, o prefator no valor da susceptibilidade é diferente do de campo médio.

Se $d < 4$ a função $I_d(\tau)$ diverge para $\tau = 0$:

$$\begin{aligned} I_d(\tau) &= c^{-(d-2)/2} \tau^{(d-4)/2} \int_0^{\Lambda(c/\tau)^{1/2}} \frac{y^{d-3} dy}{1+y^2} \\ &\xrightarrow{\tau \rightarrow 0} \tau^{-\epsilon/2} B_d, \end{aligned} \quad (2.124)$$

onde $\epsilon = 4 - d$, $B_d = \Gamma[(d-2)/2]\Gamma[(4-d)/2]/2$ e $\Gamma(x)$ é a função gamma. Com este resultado obtemos:

$$\begin{aligned} r - r_c &= 12u(K_d/c) c^{-(d-2)/2} B_d \tau^{(d-2)/2}, \\ \chi \equiv \tau^{-1} &\sim (r - r_c)^{-\gamma}, \end{aligned} \quad (2.125)$$

com

$$\gamma = \frac{2}{d-2}. \quad (2.126)$$

O expoente da suscetibilidade é diferente de 1 para $d < 4$, e se aproxima de 1 quando $d \rightarrow 4$, como se espera.

Ainda nesta aproximação, a susceptibilidade generalizada $\chi(\vec{q})$ não apresenta correções dependentes de q ao resultado de campo médio. Então:

$$\chi(\vec{q}) = (\tau + cq^2)^{-1} = \chi[1 + (q\zeta)^2]^{-1}, \quad (2.127)$$

onde

$$\zeta^2 = (c/\tau) \sim |T - T_c|^{-2\nu}. \quad (2.128)$$

Assim, obtemos o expoente crítico do comprimento de correlação:

$$\nu = \frac{\gamma}{2} = \frac{1}{d-2}, \quad (2.129)$$

que também se reduz ao valor de campo médio $\nu = 1/2$ quando $d = 4$.

A aproximação de Hartree, RPA, ou do campo autoconsistente, mostra os efeitos mais importantes das correções ao campo médio devido as flutuações. Os expoentes críticos dependem da dimensionalidade e tendem aos valores de campo médio quando a dimensão se aproxima da dimensão crítica superior. Ainda, vemos que a temperatura crítica é reduzida respeito do valor do campo médio, efeito este esperado por considerações puramente físicas dos efeitos desestabilizantes das flutuações sobre as fases ordenadas.

Capítulo 3

Ordem orientacional em sistemas com interações competitivas

3.1 O modelo ANNNI

Uma simples modificação no modelo de Ising, incluindo interações competitivas em uma das direções da rede, tem efeitos importantes na estrutura do diagrama de fases do sistema. Esta modificação é implementada no *modelo ANNNI* (Axial Next-Nearest-Neighbor Ising model) [7]. A energia do modelo ANNNI é dada por:

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{nn} \sigma_i \sigma_j - J_2 \sum_{nnn} \sigma_i \sigma_{i \pm 2\hat{e}_z} \quad (3.1)$$

onde $\{i = 1 \dots N\}$ indica os sítios de uma rede d-dimensional, $\hat{e}_z$ é um vetor unitário na direção z , $\sigma_i = \pm 1$, $J_1 > 0$ e $J_2 < 0$. Desta forma, a interação a vizinhos próximos é de caráter ferromagnético, enquanto a interação entre segundos vizinhos *ao longo da direção z* tem caráter antiferromagnético. O diagrama de fases de campo médio do modelo ANNNI é mostrado na figura (3.1).

Notamos a presença de uma fase ferromagnética, de uma fase $\langle 2 \rangle$ ou “anti-fase”, que apresenta camadas com 2 spins em uma direção e 2 spins na direção oposta em forma periódica, uma fase modulada mais complexa onde se mostram algumas das estruturas comensuráveis com a rede detetadas e a fase paramagnética para altas temperaturas. Vamos analisar como emergem as fases moduladas neste modelo a partir de uma energia de Landau para o mesmo. Em particular vamos analisar o surgimento do chamado *ponto de Lifshitz*, indicado na figura com a letra L .

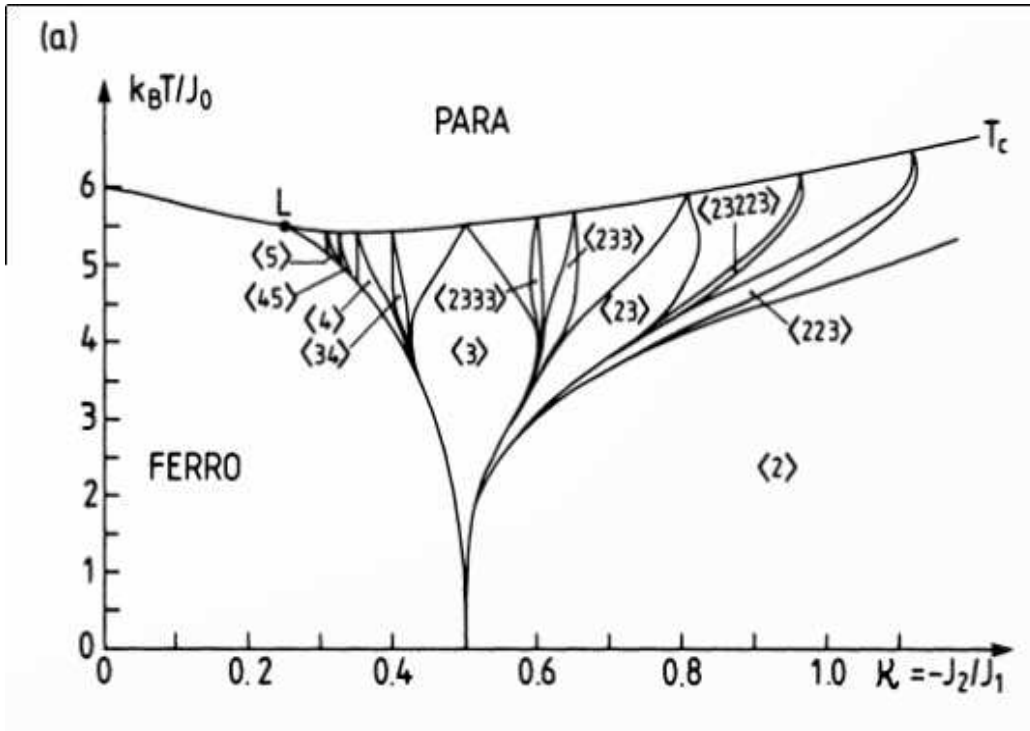


Figura 3.1: Diagrama de fases de campo médio do modelo ANNNI mostrando as principais fases comensuráveis [7].

3.1.1 Pontos de Lifshitz

Até agora o comportamento do diagrama de fases na teoria de Landau foi governado pela dependência com a temperatura (ou outros parâmetros) dos termos da expansão da energia livre em potências do parâmetro de ordem perto da transição. Ainda outra possibilidade é considerar os efeitos que podem provocar variações nas constantes que aparecem nos termos das derivadas dos campos. No caso mais simples vimos que um termo proporcional a $c (\vec{\nabla} \phi)^2$ controla as flutuações espaciais do parâmetro de ordem ϕ . Para isso a constante c é considerada positiva. No entanto, existem sistemas nos quais anisotropias podem dar lugar a mais de um termo desse tipo, e alguns desses termos podem apresentar uma região com a correspondente constante $c < 0$.

Consideremos a seguinte energia livre de Landau:

$$F = \frac{1}{2} \int d^d x \left[r \phi^2 + c_{\parallel} (\nabla_{\parallel} \phi)^2 + c_{\perp} (\nabla_{\perp} \phi)^2 + \frac{d}{2} (\nabla^2 \phi)^2 \right] + \frac{1}{4} u \int d^d x \phi^4. \quad (3.2)$$

As coordenadas $\vec{x} = (\vec{x}_{\parallel}, \vec{x}_{\perp})$ são divididas em dois subespaços, que normalmente refletem anisotropias nas constantes de interação. m direções são consideradas “perpendiculares” e $(d - m)$ são consideradas “paralelas”. Quando tanto $c_{\parallel}$ quanto $c_{\perp}$ são positivas, o termo proporcional ao Laplaciano quadrado é irrelevante para o comportamento crítico. É o caso mais simples já analisado. No entanto, quando $c_{\perp}$, que pode depender da temperatura e outros parâmetros termodinâmicos, passa a ser negativa, é necessário o termo nas derivadas segundas, com constante d positiva, para garantir estabilidade no comportamento de ϕ contra variações muito rápidas nas direções perpendiculares. O quadrado no Laplaciano garante a invariância rotacional e de reflexões em ϕ da energia livre.

O diagrama de fases deste sistema, nos casos de parâmetro de ordem escalar e vetorial, é mostrado na figura 3.2.

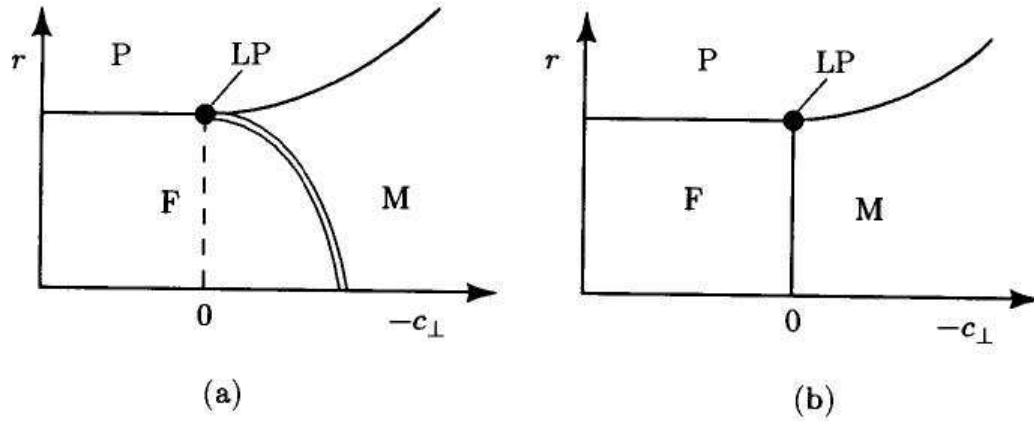


Fig. 4.6.13. Schematic phase diagrams for the Lifshitz Landau free energy of Eq. (4.6.19) (a) for a scalar order parameter and (b) for a vector order parameter. The high-temperature paramagnetic phase (P), the low-temperature ferromagnetic phase (F), and the low-temperature, negative $c_{\perp}$, modulated phase (M) all meet at the Lifshitz point (LP). The P-F and P-M transitions are second order in mean-field theory. The F-M transition is first order for a scalar order parameter and second order for a vector order parameter.

Figura 3.2: Diagramas de fases da energia de Landau com pontos de Lifshitz.

Consideremos o caso de parâmetro de ordem ϕ escalar. Na região $c_{\perp} > 0$ o sistema apresenta uma linha de transições para-ferromagnética de segunda ordem

quando $r = 0$, como normalmente. A partir do **ponto de Lifshitz** ($r = 0, c_{\perp} = 0$) (LP), $c_{\perp} < 0$ e o sistema apresenta uma transição entre a fase paramagnética e uma **fase modulada**, na qual o parâmetro de ordem varia espacialmente de forma sinusoidal. Este tipo de fase anisotrópica aparece muitas vezes como consequência de competição entre interações conflitantes, como ferromagnéticas e antiferromagnéticas, ou interações atrativas e repulsivas no caso de fluidos. Para valores de $r < 0$ aparece ainda uma transição de fase entre a fase homogênea (F), e a fase modulada (M). No caso de parâmetro de ordem escalar, esta transição é de primeira ordem em campo médio, como mostrado na figura 3.2a. Para parâmetro de ordem vetorial a transição é de segunda ordem (figura 3.2b). O ponto de Lifshitz é um **ponto triplo**, onde três fases se encontram.

Exemplos de sistemas que apresentam pontos de Lifshitz são sistemas magnéticos anisotrópicos, como o modelo ANNNI, e modelos de microemulsões.

Para obter o diagrama de fases e propriedades da nova fase modulada, vamos considerar um modelo com $(d, m) = (3, 1)$, ou seja um sistema em três dimensões espaciais com uma dimensão na qual as constantes de interação são anisotrópicas. Neste caso podemos simplificar a energia livre e considerar apenas a dimensão perpendicular que irá apresentar uma modulação unidimensional do parâmetro de ordem:

$$F = \int d^3x \left[\frac{1}{2} r \phi^2 + \frac{1}{4} u \phi^4 + \frac{1}{2} c (\nabla \phi)^2 + \frac{1}{4} d (\nabla^2 \phi)^2 \right], \quad (3.3)$$

onde agora $c = c_{\perp}$ e $\nabla = \nabla_{\perp} = \nabla_z$, onde escolhemos a direção z como sendo a direção de anisotropia. Por causa dos termos nas derivadas é útil analisar esta energia no espaço de Fourier, onde

$$\tilde{\phi}(\vec{q}) = \int d^3x \phi(\vec{x}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} \quad (3.4)$$

e

$$\phi(\vec{x}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \tilde{\phi}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \quad (3.5)$$

são respectivamente a transformada e a transformada inversa de Fourier do campo ϕ no limite contínuo. Transformando termo a termo na energia livre obtemos:

$$F = \frac{1}{2} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} A(q) |\tilde{\phi}(q)|^2 + \frac{u}{4} \int \frac{d^3q_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3q_2}{(2\pi)^3} \frac{d^3q_3}{(2\pi)^3} \tilde{\phi}(q_1) \tilde{\phi}(q_2) \tilde{\phi}(q_3) \tilde{\phi}(-q_1 - q_2 - q_3), \quad (3.6)$$

onde

$$A(q) = r + c q^2 + \frac{d}{2} q^4. \quad (3.7)$$

Enquanto $A(q) > 0$ a energia livre apresenta um único mínimo, correspondente à fase paramagnética. Uma transição de segunda ordem acontece quando o mínimo $A_0 \equiv \min_q \{A(q)\}$ muda de sinal ao variar T . A linha de transição é então definida por

$$A_0(T) = 0 \quad (3.8)$$

Na região onde $c > 0$ o mínimo de $A(q)$ corresponde a $q_0 = 0$ e vale $A(q_0) = r$. Por tanto, a linha de transição no plano (r, d) corresponde a usual linha para-ferromangeto, $r = 0$. No entanto, quando $c < 0$, existem dois mínimos simétricos correspondentes a

$$q_0 = \pm \left(-\frac{c}{d}\right)^{1/2}, \quad (3.9)$$

e a linha de transição é definida por

$$A(q_0) = r - \frac{c^2}{2d} = 0. \quad (3.10)$$

Notar que sobre esta linha $r > 0$, consistente com o gráfico da figura 3.2. No ponto de Lifshitz, ambas linhas de transição têm uma tangente comum.

Vamos analisar as fases ordenadas. A magnetização de equilíbrio, ϕ_{eq} corresponde ao mínimo de $F[\phi]$. Na região onde $c > 0$, ϕ_{eq} é constante e uniforme em todo o sistema, já que estamos no caso usual da energia de Landau:

$$\begin{aligned} \phi_{eq} = \phi_0 &= \left(-\frac{r}{u}\right)^{1/2} \\ &\approx (a/u)^{1/2} (T^* - T)^{1/2}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

que corresponde à fase ferromagnética.

No caso de $c < 0$ a minimização da energia livre de Landau (3.6) é mais complicada porque o mínimo em $A(q)$ não está em $q = 0$. Neste caso, a condição de extremo no funcional de Landau $\delta F/\delta \phi = 0$ leva à seguinte equação diferencial para ϕ :

$$\frac{d}{dz} \frac{\partial^4 \phi}{\partial z^4} - c \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + r \phi + u \phi^3 = 0, \quad (3.12)$$

que deve ser resolvida e a solução que minimiza a energia livre selecionada. Esta equação não possui solução analítica simples. No entanto, se pode obter a forma aproximada da magnetização na região próxima da linha de transição (3.10). Lembrando que na transição $A(q_0) = 0$, é lógico que próximo da transição apenas modos com vetores de onda próximos de q_0 , $|q - q_0| < \epsilon$ com $\epsilon \ll q_0$, contribuam no

perfil do ϕ_{eq} . Então podemos propor uma expansão de Fourier para ϕ_{eq} na forma:

$$\phi_\kappa(z) = \int_{-\kappa < q < \kappa} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \tilde{\phi}(q_0 + q) e^{i(q_0 + q)z} + c.c., \quad (3.13)$$

com $\kappa \ll q_0$. Esta expressão é equivalente a:

$$\phi_\kappa(z) = \mu_\kappa(z) e^{iq_0 z} + \mu_\kappa^*(z) e^{-iq_0 z}, \quad (3.14)$$

onde

$$\mu_\kappa(z) = \int_{-\kappa < q < \kappa} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \tilde{\phi}(q_0 + q) e^{iqz}. \quad (3.15)$$

Então reescrevendo

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} A(q) |\tilde{\phi}(q)|^2 &\approx \int_{-\kappa < q < \kappa} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} A(q_0 + q) |\tilde{\phi}(q_0 + q)|^2 \\ &\approx A(q_0) \int_{-\kappa < q < \kappa} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} |\tilde{\phi}(q_0 + q)|^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A(q)}{\partial q^2} \right)_{q=q_0} \times \\ &\quad \int_{-\kappa < q < \kappa} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} q^2 |\tilde{\phi}(q_0 + q)|^2 \\ &= \int d^3 x \left[A(q_0) |\mu_\kappa(z)|^2 + 2|c| \left| \frac{\partial \mu_\kappa}{\partial z} \right|^2 \right], \end{aligned} \quad (3.16)$$

e

$$\begin{aligned} &\frac{u}{4} \int \frac{d^3 q_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3 q_2}{(2\pi)^3} \frac{d^3 q_3}{(2\pi)^3} \frac{d^3 q_4}{(2\pi)^3} \tilde{\phi}(q_1) \tilde{\phi}(q_2) \tilde{\phi}(q_3) \tilde{\phi}(q_4) \delta(q_1 + q_2 + q_3 + q_4) = \\ &\frac{3}{2} u \int_{-\kappa \leq q_1, q_2, q_3 \leq \kappa} \frac{d^3 q_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3 q_2}{(2\pi)^3} \frac{d^3 q_3}{(2\pi)^3} \tilde{\phi}(q_0 + q_1) \tilde{\phi}(q_0 + q_2) \tilde{\phi}(-q_0 + q_3) \tilde{\phi}(-q_0 - q_1 - q_2 - q_3) \\ &= \frac{3}{2} u \int d^3 x |\mu_\kappa(z)|^4, \end{aligned} \quad (3.17)$$

o funcional de Landau (3.6) fica na forma:

$$F[\phi] = \int d^3 x \left[A(q_0) |\mu_\kappa(z)|^2 + \frac{3}{2} u |\mu_\kappa(z)|^4 + 2|c| \left| \frac{\partial \mu_\kappa}{\partial z} \right|^2 \right]. \quad (3.18)$$

Esta expressão para a energia livre tem a mesma forma do modelo de Ising ferromagnético. O mínimo corresponde à solução homogênea, independente de z :

$$|\mu_\kappa| = \left(-\frac{A(q_0)}{3u} \right)^{1/2}. \quad (3.19)$$

Notar que o resultado não depende de κ , como devia ser já que o seu valor era arbitrário. Substituindo em (3.14) obtemos finalmente a forma da solução de equilíbrio:

$$\phi_{eq} = 2\tilde{\phi}(q_0) \cos(q_0 z + \psi), \quad (3.20)$$

onde ψ é uma fase arbitrária e $\tilde{\phi}(q_0) = \left(-\frac{A(q_0)}{3u}\right)^{1/2}$.

Resumindo, vimos que o parâmetro de ordem termodinâmico muda de estrutura na vizinhança de um ponto de Lifshitz:

$$\phi_{eq} = \begin{cases} \left(-\frac{r}{u}\right)^{1/2} & \text{se } c > 0 \\ 2\left(-\frac{A(q_0)}{3u}\right)^{1/2} \cos(q_0 z + \psi) & \text{se } c < 0 \end{cases} \quad (3.21)$$

É importante notar que a solução modulada puramente sinusoidal, ou de modo único, é apenas uma aproximação da solução completa dada pela equação (3.12), válida na vizinhança da linha de transição. A medida que nos afastamos da linha de transição outros harmônicos começam gradativamente a contribuir na solução. Harmônicos superiores podem ser incluídos na solução de forma sistemática.

Um cálculo dos limites de estabilidade das duas soluções anteriores permite determinar a natureza da transição de fase entre as fases ferromagnética (F) e modulada (M). No caso analisado acima, de parâmetro de ordem escalar, a transição é de primeira ordem, enquanto que se o parâmetro de ordem for vetorial, a transição é de segunda ordem.

3.2 Interações competitivas isotrópicas I: o modelo de Brazovskii

Os resultados anteriores são qualitativamente corretos para sistemas com competição em uma direção e dimensões altas, tipicamente $d \geq 3$. Mas se queremos estudar as transições de fase em sistemas com competição isotrópica em todas as direções os resultados anteriores não são mais confiáveis. Assim como o espectro de flutuações do modelo ANNNI apresenta um mínimo dominante para uma direção específica do espaço recíproco, se as interações competitivas são isotrópicas, como por exemplo em sistemas de partículas com interações de pares esfericamente simétricas, em sistemas coulombianos em $d=3$ ou em filmes magnéticos ultrafinos com forte anisotropia perpendicular, o mínimo do espectro de flutuações acontece para uma superfície completa, uma esfera em $d=3$ ou um círculo em $d=2$, como mostra a figura 3.3.

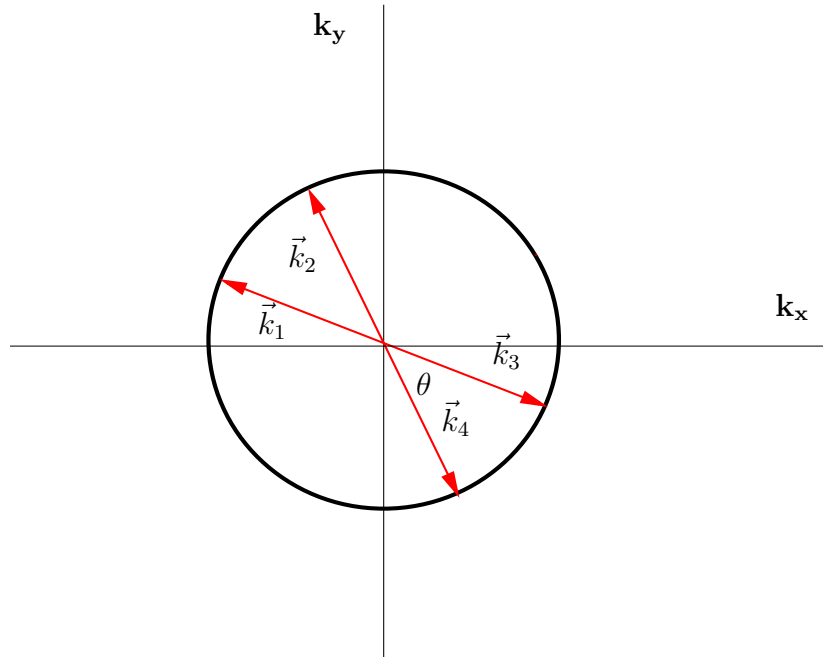


Figura 3.3: Os vetores de onda presentes no termo quártico devem estar sobre uma circunferência de raio k_0 se o sistema possui interações isotrópicas. Esta característica, por si só, determina a forma do termo quártico na expansão de Landau, como explicado no texto.

Como a energia depende só do módulo do vetor de onda, variações do vetor de onda sobre a esfera (círculo) não custam energia, são modos de Goldstone, e as flutuações nessas direções são muito fortes. É possível mostrar que a dimensão crítica inferior para estes sistemas é $d=3$. Em três dimensões, Brazovskii mostrou, através de uma análise na aproximação do campo autoconsistente, que o modelo com competição isotrópica apresenta uma transição de *de primeira ordem induzida por flutuações* ao estado modulado, de listras, sendo que o cálculo a nível de campo médio resulta em uma transição de segunda ordem.

Para apresentar o cálculo de Brazovskii vamos primeiro reescrever a energia de Landau do modelo com interações competitivas, convenientemente generalizado para fazer explícita a isotropia da interação. Como foi visto na seção anterior, o espectro de flutuações gaussianas do modelo apresenta, em uma certa região do espaço de parâmetros, um mínimo em um vetor de onda não nulo q_0 , que é o

modo relevante na vizinhanza da transição, responsável pelo surgimento de fases moduladas. Agora o mínimo acontece para um valor fixo do *módulo do vetor de onda*. Então, limitando a análise a este setor próximo da transição, podemos fazer uma expansão do espectro de flutuações em série de Taylor, na forma:

$$A(q) \approx A(q_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 A}{\partial q^2} \right|_{q_0} (q - q_0)^2. \quad (3.22)$$

Para aplicar a técnica do campo autoconsistente ao modelo de Brazovskii, reescrevemos o funcional de Landau do modelo na forma:

$$\mathcal{H}_{Br}[\phi] = \frac{1}{2} \int d^d x d^d x' \phi(\vec{x}) G_0^{-1}(\vec{x}, \vec{x}') \phi(\vec{x}') + \frac{u}{4} \int d^d x \phi^4(\vec{x}). \quad (3.23)$$

A inversa da transformada de Fourier da função de correlação a ordem zero $G_0(\vec{x}, \vec{x}')$ é dada por:

$$G_0^{-1}(\vec{q}) = \tau_0 + (q - q_0)^2 \quad (3.24)$$

onde um fator proporcional a T foi absorvido na definição da G_0 . Separando o parâmetro de ordem em valor médio mais flutuações, escrevemos:

$$\phi(\vec{x}) = \langle \phi(\vec{x}) \rangle + \psi(\vec{x}) \quad (3.25)$$

Substituindo em 3.23 e conservando termos pares nas flutuações obtemos:

$$\mathcal{H}_{Br}[\psi, \langle \phi \rangle] = \frac{1}{2} \int d^d x d^d x' \psi(\vec{x}) G_0^{-1}(\vec{x}, \vec{x}') \psi(\vec{x}') + \frac{u}{4} \int d^d x \psi^4(\vec{x}) + \frac{3u}{2} \int d^d x \langle \phi(\vec{x}) \rangle^2 \psi^2(\vec{x}). \quad (3.26)$$

Aplicamos a aproximação auto-consistente como antes, substituindo o termo quártico por $6\langle \psi \rangle^2 \psi^2$ e obtemos:

$$G^{-1}(\vec{x}, \vec{x}') = G_0^{-1}(\vec{x}, \vec{x}') + 3u (G(\vec{x}, \vec{x}) + \langle \phi(\vec{x}) \rangle^2) \delta(\vec{x}, \vec{x}'). \quad (3.27)$$

No espaço recíproco:

$$G^{-1}(\vec{q}) = G_0^{-1}(\vec{q}) + 3u G(\vec{x}, \vec{x}) + 3u \sum_{\vec{p}} \langle \phi \rangle_{\vec{p}} \langle \phi \rangle_{-\vec{p}} \quad (3.28)$$

onde

$$G(\vec{x}, \vec{x}) \equiv G(\vec{x} - \vec{x}) = G(0) = \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} G(\vec{q}). \quad (3.29)$$

Ainda podemos obter a equação de estado:

$$h(\vec{x}) = \frac{\delta \mathcal{H}_{Br}}{\delta \langle \phi(\vec{x}) \rangle}, \quad (3.30)$$

que da como resultado:

$$h(\vec{x}) = \int d^d x' G_0^{-1}(\vec{x}, \vec{x}') \langle \phi(\vec{x}') \rangle + u \langle \phi(\vec{x}) \rangle^3 + 3u \langle \phi(\vec{x}) \rangle G(\vec{x}, \vec{x}), \quad (3.31)$$

ou, no espaço de Fourier (usando (3.28):

$$h(\vec{q}) = G^{-1}(\vec{q}) \langle \phi \rangle_{\vec{q}} + u \sum_{\vec{p}_1, \vec{p}_2} \langle \phi \rangle_{\vec{p}_1} \langle \phi \rangle_{\vec{p}_2} \langle \phi \rangle_{\vec{q} - \vec{p}_1 - \vec{p}_2} - 3u \langle \phi \rangle_{\vec{q}} \sum_{\vec{p}} \langle \phi \rangle_{\vec{p}} \langle \phi \rangle_{-\vec{p}}. \quad (3.32)$$

Esta é aproximação do campo autoconsistente para o modelo de Brazovskii. Vamos resolver para a função de correlação. Comparando (3.24) e (3.28), propomos para a correlação renormalizada a forma:

$$G^{-1}(\vec{q}) = \tau + (q - q_0)^2 \quad (3.33)$$

onde τ será determinado de forma autoconsistente. Antes de prosseguir com o cálculo é interessante analisar a forma que irá adotar a função de correlação nesta aproximação. Considerando o caso tridimensional, a transformada inversa de (3.33) é:

$$G(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{4\pi^2}{r} e^{-r/\xi} [\cos(q_0 r) + (q_0 \xi) \sin(q_0 r)] \quad (3.34)$$

onde $r = |\vec{x} - \vec{x}'|$ e $\xi = \tau^{-1/2}$. Notamos que as correlações dependem apenas do módulo da distância entre pares de pontos, consistente com o caráter isotrópico das interações, e decai exponencialmente rápido e de forma oscilatória, com um comprimento de correlação típico proporcional à inversa da raiz quadrada do parâmetro τ . Para proceder a calcular τ de forma autoconsistente vamos supor que os vetores de onda estão restritos a uma fina camada em torno de q_0 , de largura Λ , e que $\xi \gg 1/\Lambda$. Desta forma:

$$G(\vec{x}, \vec{x}) = \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \int_{q_0 - \Lambda}^{q_0 + \Lambda} \frac{q^{d-1} dq}{\tau + (q - q_0)^2} \quad (3.35)$$

onde Ω_d é a superfície de uma esfera d-dimensional. Cambiando variáveis para $u = (q - q_0)/\sqrt{\tau}$, obtemos para $\tau \ll 1$:

$$G(\vec{x}, \vec{x}) \approx \frac{\pi q_0^{d-1} \Omega_d}{(2\pi)^d \sqrt{\tau}}. \quad (3.36)$$

Substituindo este resultado em (3.28) obtemos a equação autoconsistente para τ , válida próxima da transição que acontece para $\tau = 0$:

$$\tau = \tau_0 + \frac{u\Gamma_d}{\sqrt{\tau}} + 3u \sum_{\vec{p}} \langle \phi \rangle_{\vec{p}} \langle \phi \rangle_{-\vec{p}}. \quad (3.37)$$

onde $\Gamma_d = 3\pi q_0^{d-1} \Omega_d / (2\pi)^d$.

Consideremos agora duas soluções para o parâmetro de ordem $\phi(\vec{x})$: o estado desordenado com $\langle \phi(\vec{x}) \rangle = 0$ e uma fase modulada, com $\langle \phi(\vec{x}) \rangle = 2A \cos(\vec{q}_0 \cdot \vec{x})$. Em cada caso obtemos as soluções:

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 + \frac{u\Gamma_d}{\sqrt{\tau}} \\ \tau_A &= \tau_0 + \frac{u\Gamma_d}{\sqrt{\tau_A}} + 6u A^2 \end{aligned} \quad (3.38)$$

respectivamente. Podemos determinar a amplitude A a partir da equação de estado, escolhendo $h(\vec{x}) = 2h \cos(\vec{q}_0 \cdot \vec{x})$:

$$h = A(\tau_A - 3u A^2), \quad (3.39)$$

que, para campo externo nulo da como resultado

$$A^2 = \frac{\tau_A}{3u}. \quad (3.40)$$

Vamos simplificar a forma das equações auto-consistentes definindo uma temperatura reduzida adimensional $\bar{\tau} = (u\Gamma_d)^{2/3}$. Definindo as variáveis adimensionais

$$\rho_{(A,0)} \equiv \frac{\tau_{(A,0)}}{(u\Gamma_d)^{2/3}} = \frac{\tau_{(A,0)}}{\bar{\tau}}, \quad (3.41)$$

obtemos:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 + \frac{1}{\sqrt{\rho}} \\ -\rho_A &= \rho_0 + \frac{1}{\sqrt{\rho_A}} \end{aligned} \quad (3.42)$$

As soluções deste par de equações se apresentam na figura 3.4.

Notamos que existe solução desordenada para qualquer valor de ρ_0 , e portanto a fase desordenada é metaestável para qualquer temperatura. Já a solução

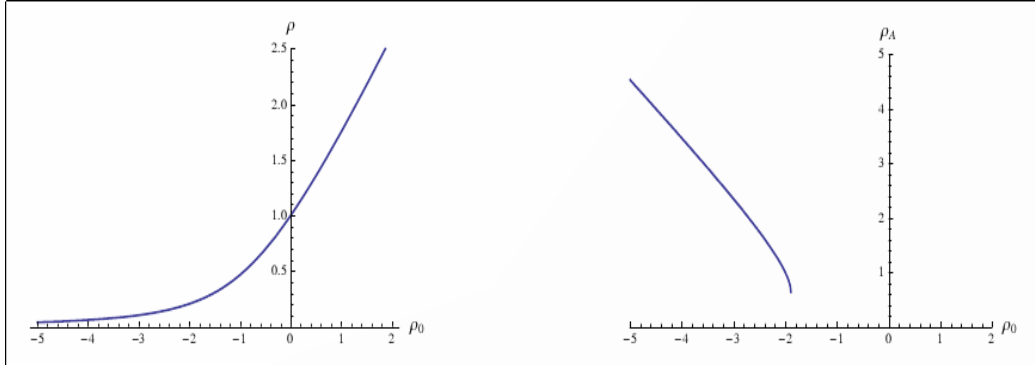


Figura 3.4: Soluções das equações auto-consistentes do modelo de Brazovskii para as fases desordenada (à esquerda) e de listras (à direita).

para a fase modulada existe apenas para $\rho_0 \leq -1.89$. Isto indica que a fase de listras (modulada) é metaestável apenas para temperaturas abaixo de $\tau_0 = -1.89(u\Gamma_d)^{2/3}$. Esta é a *temperatura espinodal* da solução de listras. Também notamos que para ambas as soluções os valores de ρ não se anulam nunca. Isto implica que, como $\xi = \tau^{-1/2}$, o comprimento de correlação não diverge nunca, e a transição entre as fases desordenada e de listras, se acontecer, deve ser de *primeira ordem*. Para calcular a temperatura de transição vamos usar o seguinte truque: vamos supor que o sistema pode transitar entre a fase desordenada e a fase de listras, por exemplo pela aplicação de um pequeno campo conjugado h , que começa e termina sendo nulo. Assim, podemos calcular a diferença de energia livre entre as duas fases na forma:

$$\Delta F = \int_0^A \frac{\partial F}{\partial A'} dA', \quad (3.43)$$

onde A é o valor da amplitude, que começa em zero na fase desordenada e termina no valor A no estado final de listras. Calculando a diferença de energia livre desta forma, o ponto onde a diferença de energia livre cambie de sinal corresponderá à temperatura da transição. Usando que:

$$\frac{\partial F}{\partial A} = \sum_{\vec{p}} \frac{\partial F}{\partial \langle \phi \rangle_{\vec{p}}} \frac{\partial \langle \phi \rangle_{\vec{p}}}{\partial A} = 2h, \quad (3.44)$$

obtemos,

$$\Delta F = \int_0^A 2h dA' = 2 \int_{\tau}^{\tau_A} h(\tau') \frac{\partial A}{\partial \tau'} d\tau' \quad (3.45)$$

onde $A(\tau)$ e $h(\tau)$ são dadas por (3.38) e (3.39) respectivamente. Resolvendo a integral obtemos para a diferença de energia livre:

$$\Delta F = \frac{(u\Gamma_d^4)^{1/3}}{6} \left[-\frac{\rho_A^2}{2} - \frac{\rho^2}{2} - \sqrt{\rho} + \sqrt{\rho_A} \right]. \quad (3.46)$$

O comportamento da diferença de energia em função de ρ_0 é mostrado na figura 3.5:

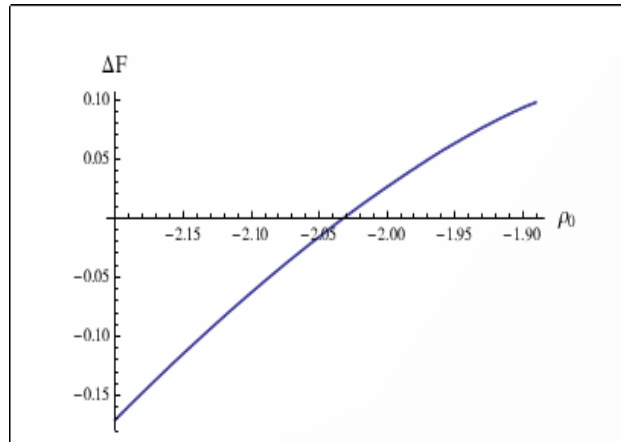


Figura 3.5: Comportamento da diferença de energia livre entre as soluções desordenada e de listras, em função de ρ_0 , que é proporcional à temperatura reduzida.

Notamos que para $\rho_0 = -2.03$ a diferença de energia muda de sinal, o que indica uma temperatura de transição dada por $\tau_0^* = -2.03(u\Gamma_d)^{2/3}$. Para $\tau_0 \leq \tau_0^*$ a fase de listras possui menor energia livre, e portanto é a solução de equilíbrio termodinâmico do sistema. Da definição do comprimento de correlação $\xi = \tau^{-1/2}$, e usando as equações auto-consistentes, podemos obter o comportamento do mesmo em função da temperatura. O resultado é mostrado na figura 3.6.

3.3 Intermezzo: a transição isotrópico-nemática em $d = 3$

Na fase nemática dos cristais líquidos as moléculas orientam seus eixos de simetria em torno de uma direção preferencial, mantendo no entanto a desordem nas

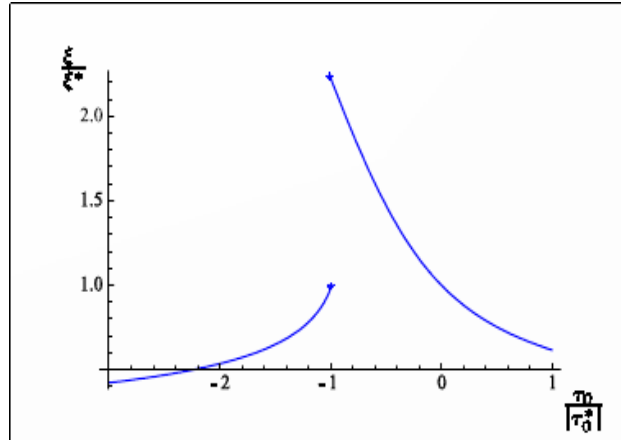


Figura 3.6: Comportamento do comprimento de correlação do modelo de Brazovskii para as fases desordenada (direita) e de listras (esquerda).

posições dos centros de massa, como mostra a figura 3.7.

A temperaturas altas o sistema se encontra na fase simétrica, desordenada tanto orientacional quanto posicionalmente. A uma temperatura T_c ordem orientacional aparece. Em geral a forma alongada das moléculas que formam cristais líquidos possui simetria de reflexão entre os extremos do eixo principal. Consequentemente a ordem molecular dos cristais líquidos não é representada convenientemente por um vetor, como no caso dos sistemas magnéticos.

Para uma molécula α , o vetor unitário $\vec{v}^\alpha$, que aponta ao longo do eixo principal da molécula na posição $\vec{x}^\alpha$, contribui à ordem tanto quanto a direção $-\vec{v}^\alpha$. De forma análoga ao caso da ordem vetorial, onde o parâmetro de ordem tem que ter média nula quando mediado localmente em todas as direções na fase de alta temperatura, neste caso, as propriedades de simetria requeridas para a ordem nemática são satisfeitas por um tensor de segunda ordem, simétrico e de traço nulo:

$$Q_{ij}(\vec{x}) = \frac{V}{N} \sum_{\alpha} (v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \delta(\vec{x} - \vec{x}^{\alpha}), \quad (3.47)$$

onde v_i^{α} é a componente i do vetor unitário $\vec{v}^{\alpha}$ associado à molécula α . Q_{ij} são as componentes do tensor $\hat{Q}$. Como $\vec{v}^{\alpha}$ é unitário, o tensor tem traço nulo: $Tr \hat{Q} = 0$.

Em um sistema de coordenadas onde o diretor global está alinhado com um dos eixos, por exemplo o eixo x , o tensor tem a forma:

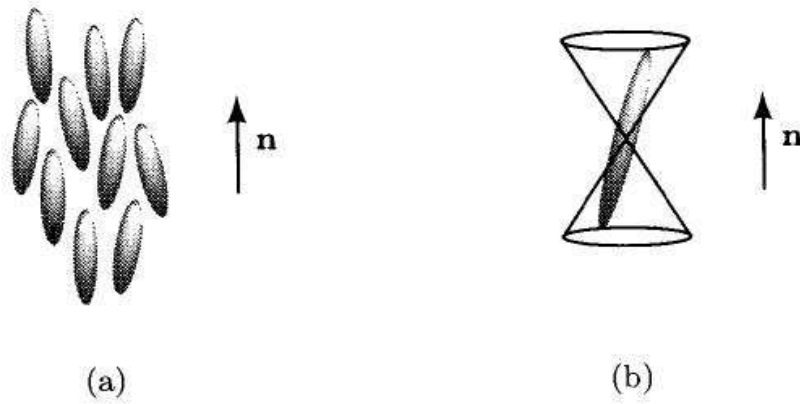


Fig. 4.5.1. (a) Schematic representation of barlike molecules in the nematic phase. They are oriented on the average along the director $\mathbf{n}$. The direction of each molecule is effectively confined to lie within a cone, as shown in (b), rather than being free to choose any solid angle.

Figura 3.7: A ordem orientacional das moléculas em um cristal líquido.

$$\langle \hat{Q} \rangle = \begin{pmatrix} \frac{2}{3}S & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}S + \eta & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3}S - \eta \end{pmatrix}. \quad (3.48)$$

Se $\eta \neq 0$ o tensor é **biaxial**, havendo duas direções preferenciais em lugar de uma. A situação mais comum é com apenas uma direção preferencial, em cujo caso $\eta = 0$. O sistema neste caso é **uniaxial** e podemos escrever as componentes de $\hat{Q}$ na forma:

$$\langle Q_{ij} \rangle = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (3.49)$$

onde o vetor unitário $\vec{n}$, chamado *diretor de Frank*, define a direção do eixo principal de $\langle \hat{Q} \rangle$. De (3.47) obtemos:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3(\vec{v}^\alpha \cdot \vec{n})^2 - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta^\alpha - 1) \rangle, \quad (3.50)$$

Então podemos também definir um parâmetro de ordem orientacional escalar, S , que é igual ao valor médio do polinômio de Legendre de ordem 2:

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} \right\rangle, \quad (3.51)$$

Vamos agora construir uma energia livre de Landau para um cristal líquido nemático. A energia livre na fase desordenada tem que ser invariante frente a rotações arbitrárias. $\hat{Q}$ se transforma como um tensor frente ao grupo de rotações. As únicas combinações invariantes que podemos construir com o tensor são traços de potências arbitrárias: $Tr \langle \hat{Q} \rangle^p$, $p = 2, 3, \dots$. O termo com $p = 1$ é o traço de $\hat{Q}$ que é zero por construção. Escrevendo uma expansão até quarta ordem no tensor obtemos:

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{2}r \left(\frac{3}{2}Tr \langle \hat{Q} \rangle^2 \right) - w \left(\frac{9}{2}Tr \langle \hat{Q} \rangle^3 \right) + u \left(\frac{3}{2}Tr \langle \hat{Q} \rangle^2 \right)^2, \\ &= \frac{1}{2}r S^2 - w S^3 + u S^4. \end{aligned} \quad (3.52)$$

De forma geral, deveria aparecer outro termo de quarta ordem, proporcional a $Tr \langle \hat{Q} \rangle^4$. No entanto, para tensores 3×3 de traço nulo, os dois termos quárticos são proporcionais. Como nas análises anteriores, vamos considerar r como função da temperatura:

$$r = a(T - T^*), \quad (3.53)$$

em tanto que u e w serão consideradas constantes positivas independentes da temperatura.

Devido ao caráter tensorial do parâmetro de ordem a energia livre possui um termo proporcional ao cubo do tensor. Este termo era proibido no modelo de Ising, com parâmetro de ordem escalar, devido à simetria de reflexão, ausente no caso do tensor simétrico e de traço nulo do cristal líquido nemático. Devido ao termo cúbico a energia livre f apresenta uma assimetria respeito da origem, e um segundo mínimo aparece a temperaturas altas, como mostra a figura 3.8.

O valor do mínimo correspondente ao estado de líquido isotrópico, onde $S = 0$, tem o valor $f = 0$ e não varia com a temperatura. O segundo mínimo, para $S > 0$, aparece a uma temperatura T^{**} com um valor de $f > 0$, e por tanto aparece como um estado metaestável. Diminuindo mais a temperatura, uma transição de fase acontece em T_c onde o valor de f passa a ser negativo para a solução com $S > 0$. A condição que determina os valores na transição, no ponto $T = T_c$ e $S = S_c$, é que a energia livre de Landau e a derivada sejam nulas:

$$f = \left(\frac{1}{2}r - wS + uS^2 \right) S^2 = 0 \quad (3.54)$$

$$\frac{\partial f}{\partial S} = (r - 3wS + 4uS^2) S = 0. \quad (3.55)$$

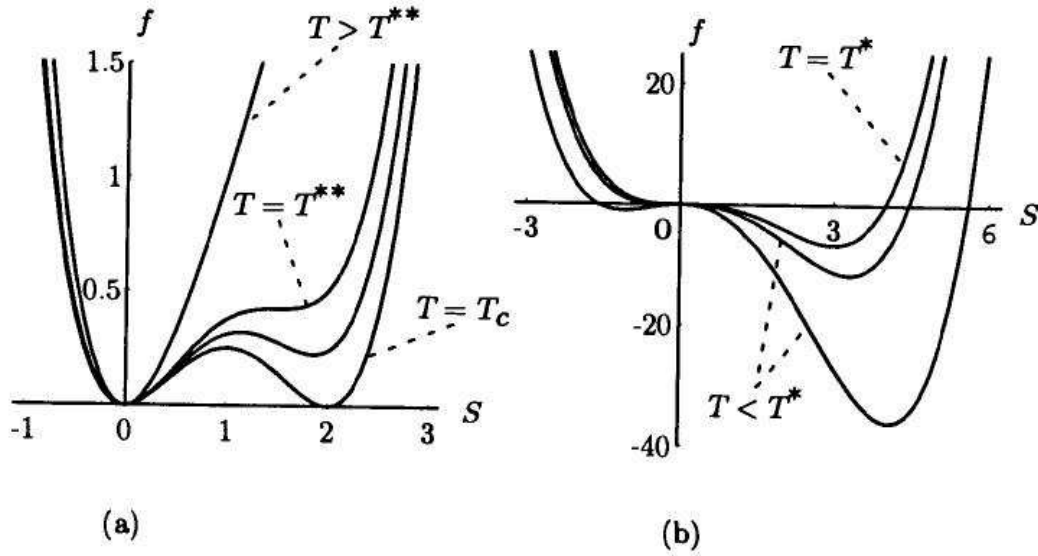


Fig. 4.5.2. Free energy density f as a function of order parameter S for different T for the isotropic-nematic transition. The transition is first order. Note the limits of metastability for supercooling (T^*) and superheating (T^{**}).

Figura 3.8: A energia livre de Landau para um cristal líquido nemático.

A solução simultânea das duas equações da:

$$S_c = \frac{w}{2u}, \quad r_c = a(T_c - T^*) = \frac{w^2}{2u} \quad (3.56)$$

Notar que o valor finito de S_c aparece de repente, de forma descontínua, e indica que a transição é de primeira ordem. Podemos calcular o calor latente de transformação associado a esta transição expandindo a energia livre na ordem mais baixa em $r - r_c$, lembrando que $f(r_c) = 0$:

$$f = \frac{1}{2}(r - r_c) S_c^2 = \frac{1}{2}(r - r_c)(w/2u)^2. \quad (3.57)$$

A densidade de entropia na fase nemática relativa à da fase isotrópica é:

$$\Delta s = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{1}{2}a S_c^2 = -\frac{1}{2}a(w/2u)^2. \quad (3.58)$$

O calor latente de transformação da fase isotrópica para a nemática é então:

$$\Delta q = -T_c \Delta s = \frac{1}{2} a T_c (w/2u)^2. \quad (3.59)$$

É comum que um cristal líquido responda a um campo magnético aplicado. Isso acontece porque as moléculas em geral são diamagnéticas. A interação entre as moléculas e o campo externo H é da forma quadrupolar, porque elas não têm momento dipolar importante:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ext} &= - \int d^d x \chi_a Q_{ij} H_i H_j, \\ &= - \int d^d x \frac{2}{3} \chi_a h^2 S, \end{aligned} \quad (3.60)$$

onde χ_a é a diferença da susceptibilidade de uma molécula para as direções paralela e perpendicular ao eixo maior da mesma. $\vec{H}$ é o campo magnético externo na direção do diretor $\vec{n}$. Por tanto $h = (2/3)\chi_a H^2$ é o campo conjugado do parâmetro de ordem S . Podemos agora calcular a susceptibilidade a partir de equação de estado como nos modelos anteriores:

$$\chi = \frac{\partial S}{\partial h} = (r - 6wS + 12uS^2)^{-1}. \quad (3.61)$$

Como na fase isotrópica $S = 0$, vemos que a susceptibilidade diverge para $T = T^*$. Como $T_c > T^*$, a transição comparece antes a medida que se baixa a temperatura desde a fase isotrópica. Enquanto $T > T^*$ a fase isotrópica é localmente estável e o sistema tem que sofrer uma flutuação importante para sofrer a transição de fase. No entanto, ao chegar a T^* a solução isotrópica se torna instável, a energia livre de Landau em $S = 0$ muda de curvatura e perde a convexidade. O significado físico de T^* então é o de um *limite de metaestabilidade*.

Quando o sistema é aquecido desde a fase nemática acontece um fenômeno semelhante: a solução nemática, com $S \neq 0$ permanece localmente estável até uma temperatura $T^{**} > T_c$. T^{**} representa um limite de metaestabilidade da fase nemática. A partir da solução nemática com $S > 0$ dada pela equação de estado 3.55, podemos determinar T^{**} no ponto em que χ diverge. Obtemos:

$$r^{**} = a(T^{**} - T^*) = \frac{9w^2}{16u} \quad (3.62)$$

O fato dos limites de estabilidade serem diferentes da temperatura de transição indica que é necessária uma flutuação para que a transição de fase aconteça, mesmo quando a energia livre tenha mudado de mínimo global. Por isto,

nas transições de primeira ordem, a transição real ocorrerá a uma temperatura $T^* < T < T_C$. A temperatura onde a transição ocorrerá no sistema real depende nestes casos de condições externas, como a velocidade de resfriamento do sistema ou a capacidade para evitar flutuações importantes. O tamanho das flutuações requeridas para que aconteça a transição de fase, uma vez que $T < T_C$, depende do valor da temperatura, e será menor quanto mais próximo o sistema se encontrar do limite de metaestabilidade.

É importante lembrar que a expansão de Landau em potências do parâmetro de ordem não é justificada em uma transição de primeira ordem, já que o parâmetro de ordem não é arbitrariamente pequeno na sua vizinhança. No entanto, as previsões qualitativas geralmente são aceitáveis. Para obter previsões quantitativas devemos recorrer a técnicas mais refinadas.

3.4 Ordem nemática de paredes de domínio em filmes bidimensionais

Queremos agora descrever o aparecimento de ordem orientacional nas paredes de domínio de um sistema bidimensional, como exemplificado na figura 3.9.

Paredes de domínio são observadas nas transições entre valores positivos e negativos do parâmetro de ordem. Para quantificar o grau de orientação das paredes de domínio podemos definir o *campo diretor*, que é essencialmente o gradiente do parâmetro de ordem:

$$\mathbf{N}(\vec{x}) \equiv \nabla \phi(\vec{x}) = (\partial_x \phi, \partial_y \phi) \quad (3.63)$$

Assim definido, o diretor é um vetor que caracteriza um campo vetorial na superfície de um sistema bidimensional. Mas não é este exatamente o tipo de ordem que queremos caracterizar. É claro da figura 3.10 que a ordem orientacional não pode depender da direção acima-abaixo, ou esquerda-direita, as duas direções perpendiculares a uma parede de domínio são equivalentes, de forma semelhante ao que vimos na seção anterior sobre ordem nemática das moléculas em cristais líquidos. Uma forma de incorporar esta simetria é definir um parâmetro de ordem tensorial, semelhante ao tensor nemático introduzido como parâmetro de ordem em cristais líquidos. Em termos do vetor gradiente da densidade ϕ , o tensor parâmetro de ordem local pode ser definido na forma:

$$Q_{ij}(\vec{x}) \equiv \phi(\vec{x}) \left(\partial_i \partial_j - \frac{1}{2} \partial^2 \delta_{ij} \right) \phi(\vec{x}), \quad (3.64)$$

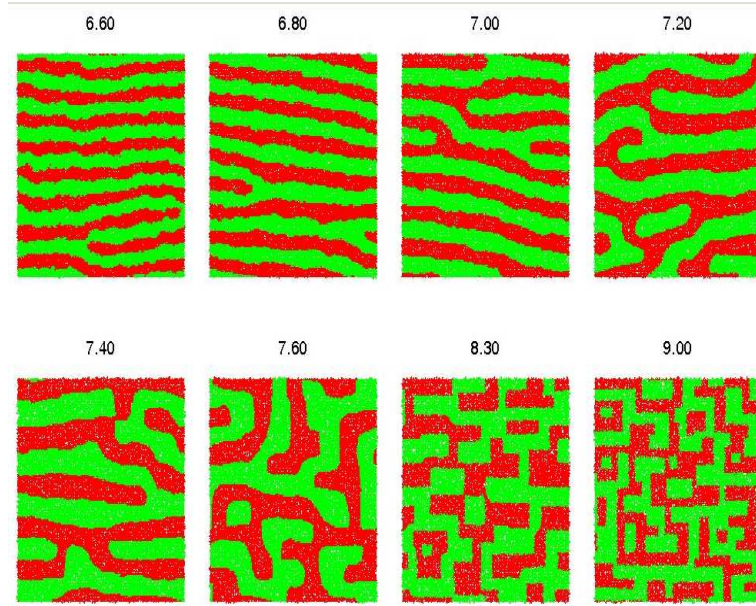


Figura 3.9: Simulação computacional da evolução de domínios magnéticos com temperatura em um ferromagneto de Heisenberg com anisotropia perpendicular e interações dipolares competitivas.

onde $i, j = \{x, y\}$. Este tensor, da mesma forma que o tensor de cristais líquidos, é simétrico e de traço nulo, e em duas dimensões espaciais tem apenas dois elementos independentes, que representam essencialmente a orientação média das paredes de domínio e a intensidade da ordem orientacional.

Para ganhar um pouco de intuição física sobre a natureza deste parâmetro de ordem é conveniente expressar ele no espaço recíproco. Introduzindo as transformadas de Fourier:

$$\tilde{Q}_{ij}(\vec{k}) = \int d^2x Q_{ij}(\vec{x}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \quad Q_{ij}(\vec{x}) = \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \tilde{Q}_{ij}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}, \quad (3.65)$$

obtemos

$$\tilde{Q}_{ij}(\vec{k}') = \int d^2k \left(k_i k_j - \frac{1}{2} k^2 \delta_{ij} \right) \tilde{\phi}(\vec{k}) \tilde{\phi}(\vec{k}' - \vec{k}) \quad (3.66)$$

O valor médio do parâmetro global é dado por:

$$\langle Q_{ij} \rangle = \langle \int d^2x Q_{ij}(\vec{x}) \rangle = \langle \tilde{Q}_{ij}(\vec{k}' = 0) \rangle$$

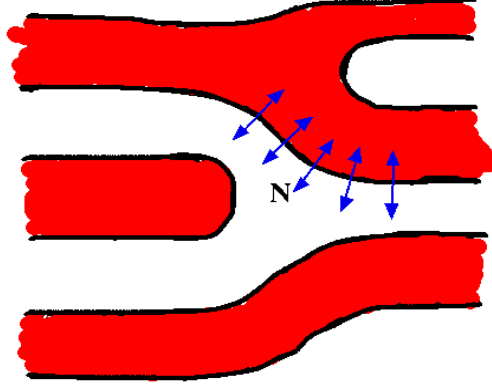


Figura 3.10: Representação esquemática de uma fase de listras com uma dislocação. As setas indicam o campo diretor, que é uma medida local da orientação das paredes de domínio.

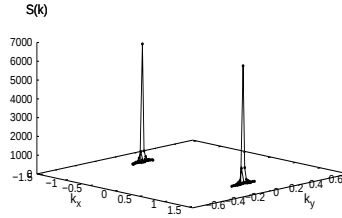
$$= \int d^2k \left(k_i k_j - \frac{1}{2} k^2 \delta_{ij} \right) \langle \tilde{\phi}(\vec{k}) \tilde{\phi}(-\vec{k}) \rangle \quad (3.67)$$

Escolhendo o eixo x como eixo principal, o único elemento relevante do tensor é dado por:

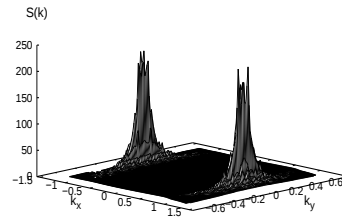
$$\langle Q_{xx} \rangle = \int d^2k k^2 \cos(2\theta) C(\vec{k}) \quad (3.68)$$

onde $k_x = k \cos \theta$, $k_y = k \sin \theta$ e $C(\vec{k})$ é o fator de estrutura do sistema. Escrito nesta forma, o parâmetro de ordem orientacional quantifica o grau de anisotropia do padrão de domínios. Em um sistema completamente isotrópico, por exemplo em uma fase líquida ou com um mosaico de domínios orientados em forma aleatória, a isotropia no fator de estrutura irá se refletir em um valor nulo do parâmetro de ordem orientacional. Isto está ilustrado na figura 3.11.

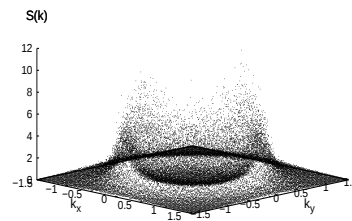
As três figuras representam o fator de estrutura de um modelo para filmes magnéticos ultrafinos com forte anisotropia perpendicular, que possui interações de curto alcance ferromagnéticas e interações dipolares (de longo alcance) competitivas (ver [9]). A figura de cima mostra o fator de estrutura para uma temperatura muito baixa, na qual a fase de equilíbrio do sistema apresenta listras de magnetização alternadamente para cima e para baixo, com alto grau de ordem posicional e



$$\langle Q \rangle \sim 1$$



$$\langle Q \rangle \sim 0.8$$



$$\langle Q \rangle \sim 0.1$$

Figura 3.11: Fator de estrutura de um modelo com interações competitivas de troca e dipolar em duas dimensões para três temperaturas diferentes. As figuras, de cima para baixo, são características das fases de listras, nemática e isotrópica, respectivamente.

orientacional. Esta corresponde a uma ordem antiferromagnética unidimensional. $C(\vec{k})$ apresenta dois picos muito estreitos para um vetor de onda que corresponde ao comprimento de modulação das listras. A segunda figura corresponde a uma temperatura maior. Os dois picos estão consideravelmente alargados e a ordem posicional foi destruída. No entanto, ainda persiste um certo grau de ordem orientacional, que é confirmado pelo valor relativamente alto do parâmetro de ordem tensorial $\langle Q \rangle \approx 0.8$. Esta temperatura corresponde a uma fase tipo nemática. A terceira figura mostra um fator de estrutura que é praticamente invariante por rotações no plano. Esta isotropia reflete a ausência de ordem orientacional e corresponde a uma fase desordenada de alta temperatura.

3.5 Interações competitivas isotrópicas II: ordem nemática no modelo de Brazovskii

Para analisar os efeitos das flutuações sobre a circunferência de módulo k_0 no espaço de Fourier vamos considerar novamente a parte gaussiana do funcional de Brazovskii (3.23), que no espaço recíproco se pode escrever na forma:

$$\mathcal{H}_0 = \int_{\Lambda} \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \phi(\vec{k}) \left(\tau_0 + (k - k_0)^2 + \dots \right) \phi(-\vec{k}), \quad (3.69)$$

onde $\int_{\Lambda} d^2 k \equiv \int_0^{2\pi} d\theta \int_{k_0-\Lambda}^{k_0+\Lambda} dk$ e $\Lambda \sim \sqrt{\tau_0}$ é um “cutoff” que limita os vetores de onda a uma casca no entorno de k_0 . Agora vamos aplicar uma transformação de escala no espaço de momentos, uma espécie de decimação de modos rápidos, que permite acompanhar o comportamento qualitativo do sistema em escalas que se aproximam de k_0 . Este processo corresponde a uma transformação do Grupo de Renormalização (TGR) no espaço de Fourier. Para isto definimos a distância no espaço recíproco até a esfera de raio k_0 , $q = k - k_0$ e reduzimos o valor do cutoff para Λ/s , sendo $s > 1$ um fator de escala. Uma TGR corresponde a integrar nos modos rápidos, $\Lambda/s < q < \Lambda$, e rescalar os campos e momentos. Assim obtemos o sistema renormalizado na escala s . Uma transformação que mantém invariante o termo gaussiano (cinético) é:

$$\begin{aligned} \Lambda' &= \Lambda/s, \\ q' &= s q, \\ \phi'(q') &= s^{-3/2} \phi(q) \end{aligned} \quad (3.70)$$

Estas transformações levam a algumas conclusões completamente diferentes do comportamento de sistemas onde o modo dominante é $\vec{k}_0 = 0$. Primeiramente, notamos que as transformações (3.70) são *independentes da dimensão espacial*. No caso ferromagnético a transformação dos campos que mantém invariante o termo cinético é da forma $\phi'(q') = s^{-(d+2)/2} \phi(q)$, o que determina as dimensões críticas do sistema.

Aplicando as transformações (3.70) ao termo $\tau_0 |\phi|^2$ em (3.69) vemos que este termo é relevante. Na teoria da transição paramagnética-ferromagnética o termo quártico, proporcional a u é irrelevante, e por tanto, as propriedades críticas do sistema são governadas pelo termo quadrático. Vamos ver que no presente caso isso não é mais assim. Consideremos o termo quártico, que no espaço de momentos pode ser escrito na forma:

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \int_{\Lambda} \frac{d^2 k_1}{(2\pi)^2} \frac{d^2 k_2}{(2\pi)^2} \frac{d^2 k_3}{(2\pi)^2} \frac{d^2 k_4}{(2\pi)^2} u(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) \phi(\vec{k}_1) \phi(\vec{k}_2) \phi(\vec{k}_3) \phi(\vec{k}_4) \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 + \vec{k}_4). \quad (3.71)$$

Cambiando variáveis $q_i = k_i - k_{0i}$, com $i = 1 \dots 4$, e rescalando os momentos com (3.70) obtemos:

$$u'(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4) = s^3 u(q'_1/s, q'_2/s, q'_3/s, q'_4/s) \quad (3.72)$$

No modelo de Brazovskii o termo de interação quartica foi considerado constante, ou seja $u(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) = u_0$, e notamos que ele é relevante. Mas a análise anterior nos diz que a interação u é uma função de q_i e que esses termos são relevantes para as propriedades críticas do sistema. Podemos simplificar consideravelmente a análise assumindo que os vetores de onda estão confinados uma fina camada de raio $\simeq k_0$. Desta forma, a função $u(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4)$ dependerá efetivamente apenas dos ângulos dos vetores, ou seja, $u \equiv u(\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4)$ (ver figura 3.3). Ainda:

- Conservação do momento reduz o número de ângulos independentes a três.
- Como os vetores momento devem estar sobre o círculo de raio k_0 , uma vez que fixamos dois dos vetores, os outros dois ficam automaticamente determinados, caso contrário violariam a conservação do momento.
- Como o sistema possui invariância rotacional sobre o círculo, a interação só pode depender da diferença dos ângulos: $u(\theta_1, \theta_2, \theta_1 + \pi, \theta_2 + \pi) = u(\theta_1 - \theta_2) = u(\theta)$.
- Finalmente, a invariância frente a permutações dos quatro momentos implica uma simetria frente a rotações da forma $u(\theta) = u(\theta + \pi)$.

Assim, a interação $u(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4)$ sendo função apenas de um ângulo com periodicidade π , podemos expandi-la em série de Fourier:

$$u(\theta) = u_0 + u_2 \cos(2\theta) + u_4 \cos(4\theta) + \dots \quad (3.73)$$

Nesta expressão identificamos o termo constante u_0 correspondente ao modelo de Brazovskii e uma série infinita de acoplamentos relevantes, associados a diferentes simetrias do ângulo θ . Do ponto de vista do Grupo de Renormalização este é um comportamento complexo e a sua solução ainda é um problema em aberto.

O que podemos fazer para avançar, mesmo renunciando a obter uma descrição formalmente correta, é considerar apenas alguns termos na expansão de Fourier. Brazovskii considerou o primeiro, o termo constante, que leva a uma transição entre a fase isotrópica e uma fase de listras, de primeira ordem induzida por flutuações, como já vimos. Vamos então considerar os efeitos do segundo termo, que possui uma simetria nemática [10].

Generalizando o que vimos nas seções anteriores, podemos escrever uma energia de Landau para o parâmetro de orden nemático na forma:

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{4} \int d^2x \left\{ u_0 \phi^4(\vec{x}) + u_2 \text{Tr} \hat{Q}(\vec{x})^2 \right\}, \quad (3.74)$$

onde $Q(\vec{x})$ é definido em (3.64). Na aproximação do campo auto-consistente fazemos:

$$\phi^4 \rightarrow 6 \phi^2 \langle \phi^2 \rangle \quad (3.75)$$

e

$$\text{Tr} \hat{Q}(\vec{x})^2 \rightarrow \text{Tr} \left\{ \phi \left(\partial_i \partial_j - \frac{1}{2} \partial^2 \delta_{ij} \right) \phi \langle \hat{Q}_{ij}(\vec{x}) \rangle \right\} \quad (3.76)$$

onde os valores médios devem ser determinados de forma auto-consistente. Vamos considerar o parâmetro nemático como sendo constante, então a aproximação corresponde ao campo auto-consistente na variável ϕ e campo médio na variável Q . Notar que nesta aproximação a teoria é gaussiana, e por tanto, solúvel.

De forma equivalente podemos expressar a energia no espaço recíproco:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} = & \frac{1}{4} \int \frac{d^2k_1}{(2\pi)^2} \frac{d^2k_2}{(2\pi)^2} \frac{d^2k_3}{(2\pi)^2} \frac{d^2k_4}{(2\pi)^2} \left[u_0 + u_2 \left(k_i k_j - \frac{k^2}{2} \delta_{ij} \right)_2 \left(k_i k_j - \frac{k^2}{2} \delta_{ij} \right)_4 \right] \\ & \phi(\vec{k}_1) \phi(\vec{k}_2) \phi(\vec{k}_3) \phi(\vec{k}_4) \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 + \vec{k}_4), \end{aligned} \quad (3.77)$$

onde os subíndices i, j indicam direções espaciais x, y , e os subíndices numéricos indicam vetores de onda. Após aplicar a aproximação obtemos, para o termo

nemático:

$$\mathcal{H}_{\text{nematic}} = \frac{3u_2}{2} \int \frac{d^2 k_1}{(2\pi)^2} \frac{d^2 k_2}{(2\pi)^2} \phi(\vec{k}_1) \phi(\vec{k}_2) \left(k_i k_j - \frac{k^2}{2} \delta_{ij} \right)_2 \delta(k_1 + k_2) \\ \int \frac{d^2 k_3}{(2\pi)^2} C(k_3) \left(k_i k_j - \frac{k^2}{2} \delta_{ij} \right)_3 \quad (3.78)$$

Na integral da segunda linha da energia nemática reconhecemos a parâmetro de ordem termodinâmico Q_{ij} definido em (3.67) e (3.68). Agora escolhendo a direção do tensor (diretor) Q ao longo de um dos eixos principais, os únicos elementos não nulos serão $Q_{xx} = -Q_{yy} = \alpha$. Contraindo (calculando o traço) com o tensor $k_i k_j - \frac{k^2}{2} \delta_{ij}$ obtemos:

$$Q_{ij} \left(k_i k_j - \frac{k^2}{2} \delta_{ij} \right) = \alpha k^2 \cos(2\theta), \quad (3.79)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor de onda e o diretor. Notamos que, para $k \approx k_0$ a forma do termo nemático da energia corresponde a que obtivemos antes a partir de uma análise considerando apenas aspectos de simetria.

Então podemos escrever a energia total na aproximação auto-consistente na forma:

$$\mathcal{H}_{\text{Hartree}} = \frac{1}{2} \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \phi(\vec{k}) \left(\beta^{-1} C^{-1}(\vec{k}) \right) \phi(-\vec{k}), \quad (3.80)$$

com a função de correlação dada por:

$$\beta^{-1} C^{-1}(\vec{k}) = \tau + (k - k_0)^2 + k^2 \cos(2\theta) (\alpha u_2 + \alpha^3 \gamma). \quad (3.81)$$

Nesta expressão acrescentamos um termo proporcional a α^4 , necessário para garantir estabilidade da fase nemática, de forma semelhante ao que fazemos com o modelo de campo escalar na teoria de Landau. Os parâmetros de ordem são dados por:

$$\tau = \tau_0 + u_0 \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} C(\vec{k}) \quad (3.82)$$

e

$$\alpha = \frac{1}{2} \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} k^2 \cos(2\theta) C(\vec{k}) \quad (3.83)$$

As equações (3.81), (3.82) e (3.83) devem ser resolvidas de forma auto-consistente.

Definindo $s \equiv \frac{\tau + (k - k_0)^2}{k^2(\alpha u_2 + \alpha^3 \gamma)}$ e usando a expansão:

$$\int_0^{2\pi} d\theta \frac{\cos(2\theta)}{s + \cos(2\theta)} \approx -\frac{\pi}{s^2} \left(1 + \frac{3}{4} \frac{1}{s^2} + \dots \right), \quad |s| \gg 1 \quad (3.84)$$

obtemos uma expressão algébrica para o parâmetro $\alpha(T)$ até ordem α^3 :

$$\alpha \left\{ (\gamma a_1 + 3/4 u_2^3 a_2) \alpha^2 + (u_2 a_1 + 4\pi/T) \right\} = 0, \quad (3.85)$$

onde $a_1 > 0$ e $a_2 > 0$ são constantes. Notamos que $\alpha = 0$ sempre é solução. Introduzindo variáveis adimensionais:

$$\begin{aligned} \alpha &\rightarrow \tilde{\alpha} T^2 \\ u_2 &\rightarrow \frac{\tilde{u}_2}{T} \\ \gamma &\rightarrow \frac{\tilde{\gamma}}{T^5} \\ a_1 &\rightarrow \frac{\bar{a}_1}{T} \\ a_2 &\rightarrow \frac{\bar{a}_2}{T^3}, \end{aligned} \quad (3.86)$$

as outras soluções são dadas por:

$$\tilde{\alpha}^2 = -\frac{\tilde{u}_2 \bar{a}_1 + 4\pi T}{\tilde{\gamma} \bar{a}_1 + 3/4 \tilde{u}_2^3 \bar{a}_2} \quad (3.87)$$

Então

- Se $\tilde{u}_2 > 0 \Rightarrow$ a única solução é $\alpha = 0$.
- Se $\tilde{u}_2 < 0 \Rightarrow$ existe uma solução não trivial.

A temperatura crítica é dada por:

$$T_c = \frac{|\tilde{u}_2| \bar{a}_1}{4\pi}. \quad (3.88)$$

Voltando a (3.87) e restituindo as dimensões obtemos para o parâmetro de ordem próximo de T_c o comportamento:

$$\tilde{\alpha}(T) = C \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2}, \quad (3.89)$$

onde C é uma constante.

A conclusão é que, na aproximação do campo autoconsistente, o modelo de Brazovskii estendido com o termo nemático apresenta uma transição de fase isotrópico-nemática, de segunda ordem, com expoentes críticos de campo médio [10]. Lembrar que do ponto de vista do parâmetro de ordem nemático a aproximação corresponde a fazer um campo médio, por isso o resultado dos expoentes. Como acontece com modelos em duas dimensões espaciais onde existe uma simetria contínua, esperamos que flutuações transversais em torno da solução de campo médio instabilizem a solução e destruam a ordem de longo alcance. É possível mostrar que a inclusão de flutuações gaussianas nos ângulos são tão severas que a solução modulada de Brazovskii é instável e a correspondente temperatura crítica é zero para este modelo no contínuo com interações isotrópicas. No entanto, as mesmas flutuações que destroem a ordem posicional de listras, transformam a transição de fase isotrópico-nemática em uma transição na classe de universalidade de Kosterlitz-Thouless [11]. Por tanto a fase de baixa temperatura apresenta correlações espaciais que decaem com uma potência da distância, ou seja, o sistema apresenta ordem de quasi-longo alcance. Como acontece na transição KT no modelo de spins XY, esperamos que a transição de fase seja mediada por defeitos topológicos, que são vórtices no caso do modelo XY e são dislocações no presente modelo.

Lista de problemas

1. **(Pablo)** Considere un sistema bidimensional de volumen $V = L^2$ con correlaciones espaciales de la forma:

$$G(\vec{x}, \vec{x}') = \exp(-\lambda|\vec{x} - \vec{x}'|),$$

donde $\vec{x} = (x, y)$.

- Sea $\vec{k} = (k_x, k_y)$. Calcule el factor de estructura $G(\vec{k})$ para $L \gg \lambda^{-1}$ y muestre que $G(\vec{k}) \rightarrow 0$ cuando $\lambda \rightarrow \infty$.
- Considere ahora una onda de densidad en la dirección x . Suponga que las correlaciones ahora son de la forma:

$$G(\vec{x}, \vec{x}') = \exp(-\lambda|x - x'|) \cos k_0 x,$$

donde k_0 es el vector de onda de la modulación. Calcule el factor de estructura y muestre que cuando $L \rightarrow \infty$ con $\lambda \sim 1/L$:

$$G(\vec{k}) = \frac{1}{2} \delta_{k_y, 0} (\delta_{k_x, k_0} + \delta_{k_x, -k_0}).$$

En este límite el sistema está formado por una serie de fajas paralelas al eje y , con longitud de onda en la dirección x igual a $2\pi/k_0$.

2. **(Daniel)** Considere un sistema de rotores clásicos confinados en el plano XY. Para cuantificar el grado de orden angular de los rotores se puede definir un parametro de orden complejo:

$$S(x) = S_0(T) e^{i2\theta(x)}.$$

Note que este parametro posee simetría nemática $\theta \rightarrow \theta + \pi$.

- Escriba una energia libre de Landau para este modelo incluyendo un término de fluctuaciones (semejante a lo visto en el modelo O(n)).
- Calcule la susceptibilidad y las correlaciones conectadas de dos puntos en el espacio real $G(\vec{x}, \vec{x}') = T\chi(\vec{x}, \vec{x}')$ y describa su comportamiento.

- A partir de las correspondientes transformadas de Fourier describa de forma cualitativa el efecto de los modos transversales sobre la estabilidad del sistema.

3. **(Juan)** Considere el modelo de Ising:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i$$

donde $J_{ij} = J > 0$ si i y j son vecinos próximos y cero en caso contrario.

Dada la identidad:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N \left(\frac{dx_i}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j + x_i B_i \right) = \frac{1}{\sqrt{\det A}} e^{\frac{1}{2} B_i (A^{-1})_{ij} B_j}$$

donde A es una matriz simétrica real y positiva, y B es un vector arbitrario:

- Aplique la identidad anterior, identificando $A_{ij}^{-1} = J_{ij}$ y $B_i = S_i$ y muestre que:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\prod_{i=1}^N d\Psi_i \right) e^{-\beta S[\Psi_i, h_i, J_{ij}]}$$

donde

$$S = \frac{1}{2} (\Psi_i - h_i) J_{ij}^{-1} (\Psi_j - h_j) - \frac{1}{\beta} \sum_i \log (2 \cosh \beta \Psi_i).$$

La función de partición está ahora escrita en forma de una integral funcional.

- Asuma que se puede aproximar Z por el término de mayor peso en la integral funcional: $Z \approx \exp \{-\beta S[\bar{\Psi}_i]\}$, donde $\bar{\Psi}_i$ es el valor del campo Ψ_i que minimiza S . Encuentre la ecuación que satisface $\bar{\Psi}_i$ y muestre que la magnetización en el sitio i :

$$m_i \equiv \langle S_i \rangle = -\partial F / \partial h_i \approx -\partial S / \partial h_i$$

es dada por $m_i = \tanh \beta \bar{\Psi}_i$. Encuentre $h_i[m_j]$.

- Sea $\bar{S}$ el valor de S en $\Psi_i = \bar{\Psi}_i$. La aproximación de campo medio corresponde a considerar la energía libre como siendo $F \approx \bar{S}$. Muestre que:

$$\bar{S}[m_i] = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} m_i m_j - \frac{1}{\beta} \sum_i \log \left(\frac{2}{\sqrt{1 - m_i^2}} \right).$$

Este resultado es el mismo de la aproximación de Bragg-Williams.

4. **(Nirvana)** Considere una película bidimensional de moléculas alargadas, llamadas “nematógenos”. En dos dimensiones el parámetro de orden nemático puede ser representado por un número complejo:

$$Q = \alpha e^{i2\theta}$$

donde θ es el ángulo formado por el eje mayor de la molécula en relación a una dirección arbitraria en $2d$, y α es el módulo del parámetro de orden.

- Escriba una energía libre de Landau, real y analítica, para la transición isotrópico-nemática en $2d$ en términos del parámetro de orden homogéneo Q .

De forma equivalente, el parámetro de orden puede ser representado por un tensor simétrico de traza nula, eligiendo como componentes:

$$\begin{aligned} \mathcal{Re}(Q) &= \alpha \cos(2\theta) \equiv Q_{xx} \\ \mathcal{Im}(Q) &= \alpha \sin(2\theta) \equiv Q_{xy} \end{aligned}$$

- Escriba la energía de Landau en términos del parámetro de orden tensorial y muestre que es equivalente a la representación con parámetro complejo. Compare con la teoría para un sistema en $3d$: cual es la diferencia ?
- Considerando una posible dependencia espacial del parámetro complejo **apenas en el ángulo** $\theta \rightarrow \theta(\vec{x})$, generalize el primer ítem incluyendo un término de fluctuaciones del tipo:

$$\frac{c}{2} \int d^2x \vec{\nabla} Q \cdot \vec{\nabla} Q^*$$

donde $Q^*(\vec{x})$ es el complejo conjugado del parámetro Q . Muestre que la dependencia espacial es de la forma

$$\int d^2x \left(\vec{\nabla} \theta(\vec{x}) \right)^2$$

Esta forma es igual a la energía del modelo de espines XY en el límite continuo, que lleva a una transición de fase del tipo Kosterlitz-Thouless.

- Calcular las funciones de correlación del parámetro de orden. Mostrar que las fluctuaciones espaciales del ángulo θ divergen logarítmicamente con la distancia en $d = 2$.

5. **(Ezequiel)** El modelo ANNNI en d dimensiones es definido por el Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{nn} \sigma_i \sigma_j - J_2 \sum_{nnn} \sigma_i \sigma_{i \pm 2\hat{e}_z} \quad (3.90)$$

donde $\{i = 1 \dots N\}$ indica los sitios de una red cubica simple d -dimensional, $\hat{e}_z$ es un vector unitario en la dirección z , $\sigma_i = \pm 1$, $J_1 > 0$ y $J_2 < 0$.

- Usando una transformada discreta de Fourier (ver Binney o Chaikin) obtenga la expresión para la interacción $\tilde{J}(\vec{k})$ en el espacio recíproco.
- Expandir el resultado en serie de Taylor hasta orden cuarto en cada k_i , donde $i = 1 \dots d$. Que simetrías, del parámetro de orden y espaciales, posee la interacción hasta este orden? Y en el caso ferromagnético puro, $J_2 = 0$?
- Mostrar que existe una región en el espacio de parámetros (J_1, J_2) donde el término cuadrático en k_z se torna negativo. Esto indica la presencia de un punto de Lifshitz.
- Escribir la energía libre del modelo en la aproximación de Bragg-Williams y describir las posibles transiciones de fase.

6. **(Marianela)** Considere el modelo de Ising:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i$$

donde $J_{ij} = J > 0$ si i y j son vecinos próximos y cero en caso contrario.

Dada la identidad:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N \left(\frac{dx_i}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j + x_i B_i \right) = \frac{1}{\sqrt{\det A}} e^{\frac{1}{2} B_i (A^{-1})_{ij} B_j}$$

donde A es una matriz simétrica real y positiva, y B es un vector arbitrario:

- Aplique la identidad anterior, identificando $A_{ij}^{-1} = J_{ij}$ y $B_i = S_i$ y muestre que:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\prod_{i=1}^N d\Psi_i \right) e^{-\beta S[\Psi_i, h_i, J_{ij}]}$$

donde

$$S = \frac{1}{2}(\Psi_i - h_i)J_{ij}^{-1}(\Psi_j - h_j) - \frac{1}{\beta} \sum_i \log(2 \cosh \beta \Psi_i).$$

La función de partición está ahora escrita en forma de una integral funcional.

- Defina el cambio de variables $\phi_i = \sum_j (J^{-1})_{ij} \psi_j$. Usando la expresión para el operador Laplaciano en la red:

$$\nabla^2 f(\vec{x}) = \sum_{\vec{\delta}} f(\vec{x} + \vec{\delta}) - 2d f(\vec{x})$$

donde $\sum_{\vec{\delta}}$ significa la suma en los vecinos próximos al sitio $\vec{x}$ y f es una función real de la posición, reescriba la acción S en el límite continuo.

- Obtenga el Hamiltoniano efectivo del sistema (funcional de Landau-Ginzburg), expandiendo $S[\phi_i, h_i, J_{ij}]$ hasta orden cuarto en $\phi(\vec{x})$ e identifique las constantes fenomenológicas del funcional de Landau con las constantes microscópicas del modelo en la red.

Referências Bibliográficas

- [1] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, 1995.
- [2] M. Kleman and O. D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics*, Springer-Verlag, 2003.
- [3] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*, Addison-Wesley, 1992.
- [4] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics - Part 1*, Pergamon Press, 1980.
- [5] J.J. Binney, N.J. Dowrick, A.J. Fisher and M.E.J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford Univ. Press. 1995.
- [6] P. Ball, *The Self-Made Tapestry, Pattern formation in nature*, Oxford University Press, 1999.
- [7] W. Selke, em *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Domb-Green Eds. volume 15, Academic Press, 1992.
- [8] Brazovskii S A 1975 *Sov. Phys. JETP* **41** 85–89.
- [9] Nicolao L and Stariolo D A 2007 *Phys. Rev. B* . **76** 054453.
- [10] Barci D G and Stariolo D A 2007 *Physical Review Letters* **98** 200604.
- [11] Barci D G and Stariolo D A 2009 *Physical Review B* **79** 075437.

Duración del curso: dos meses con dos clases por semana. Una evaluación de contenidos será realizada al final del curso.

Carga horaria total: 30 horas.

Prerequisitos: Termodinámica y Física Estadística a nivel de graduación (Licenciatura).