Primeira série de exercícios
Tópicos de Mecânica Estatística - Transições de Fases - 2018

1- Mostre que a equação de van der Waals,

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

pode ser escrita na forma

$$\pi = \frac{4\,(1+t)}{1+\frac{3}{2}\omega} - \frac{3}{(1+\omega)^2} - 1,$$

em que $\pi = (p - p_c)/p_c$, $\omega = (v - v_c)/v_c$ e $t = (T - T_c)/T_c$. Note que essa é uma "equação de estados correspondentes", válida para as variáveis reduzidas de qualquer fluido simples.

(i) Utilizando esse resultado, mostre que nas vizinhanças do ponto crítico podemos escrever a expansão

$$\pi = 4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3 + O\left(\omega^4, t\omega^2\right),$$

indicando claramente a ordem de grandeza dos termos descartados.

(ii) A partir das isotermas de van der Waals, mas incluindo a construção de Maxwell, obtenha a forma assintótica da curva de coexistência de fases nas vizinhanças do ponto crítico. Ou seja, utilize as equações

$$\pi = 4t - 6t\omega_1 - \frac{3}{2}\omega_1^3,$$

$$\pi = 4t - 6t\omega_2 - \frac{3}{2}\omega_2^3$$

e

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} \left(4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3\right) d\omega = \pi\,(\omega_2 - \omega_1),$$

que são equivalentes à "construção de área iguais", a fim de obter expressões assintóticas para ω_1, ω_2 e π, em termos de t, para $t \to 0-$. Note que podem ser utilizados truncamentos até ordem $\omega_1, \omega_2 \sim t^{1/2}$.

(iii) Num diagrama de fases em termos da pressão e da temperatura, mostre que a curva de coexistência (para $t < 0$) e o "locus" de $v = v_c$ (para $t > 0$) encontram-se tangencialmente no ponto crítico.

(iv) Obtenha as seguintes expressões assintóticas para a compressibilidade isotérmica:

$$\kappa_T (T, v = v_c) \sim C t^{-\gamma} \ \ (\text{quando } t \to 0+)$$

e

$$\kappa_T (T = T_c, p) \sim \overline{C} \pi^{-\gamma_p} \ \ (\text{quando } p \to p_c+),$$

em que

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T .$$

Quais são os valores dos expoentes e dos prefatores críticos dessas grandezas?

(v) Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz por mol, $f(T, v)$, a menos de uma função arbitrária da temperatura. Note que a função energia livre de Gibbs por mol pode ser escrita na forma

$$g(T, p) = \min_v \{ g(T, p; v) \} = \min_v \{ pv + f(T, v) \} .$$

Escreva uma expressão para $g(T, p; v)$ em termos de $\psi = v - v_c$. Verifique as condições críticas e faça uma translação em ψ a fim de eliminar o termo cúbico desta expansão. Utilize essa expansão para obter os expoentes críticos β, γ, δ e α. O que aconteceria com a transição se não fosse possível eliminar o termo cúbico?

******

2- A menos de uma constante, a energia livre de um sistema ferromagnético uniaxial muito simples, numa forma adimensional, é dada pela "expansão de Landau",

$$f(t, m) = t m^2 + m^4,$$

em que $t = (T - T_c)/T_c$ é a temperatura reduzida, que se anula no ponto crítico, e m é a magnetização (parâmetro de ordem). A energia livre em termos da temperatura reduzida t e do campo magnético externo H é dada por

$$g(t, h) = \min_m g(t, h; m) \qquad \text{com} \qquad g(t, h; m) = -mH + f(t, m) .$$

(i) Esboce gráficos de $f(t,m)$ em função de m, acima e abaixo da temperatura crítica. Não deixe de incluir a construção de Maxwell para restaurar a convexidade dessa energia livre.

(ii) Esboce os gráficos correspondentes de $g(t,H)$ em função do campo externo H. Verifique o efeito da construção de Maxwell sobre esses gráficos.

(iii) Obtenha expressões para a magnetização espontânea, a suscetibilidade a campo nulo e o calor específico a campo nulo. Esboce gráficos dessas grandezas em função da temperatura. Obtenha os expoentes críticos β, γ e α.

(iv) No contexto dessa teoria de Landau, nas vizinhanças do ponto crítico, mostre que é possível escrever

$$g(t,H) = \lambda g\left(\lambda^a t, \lambda^b H\right)$$

para qualquer valor de λ. Qual o valor dos expoentes a e b?

******

3- Os cristais líquidos nemáticos mais simples são formados por moléculas alongadas, de geometria cilíndrica, com um eixo maior que se orienta ao longo de determinada direção (eixo nemático). Na fase nemática do cristal liquido há "ordem orientacional", ao longo do diretor nemático; não há simetria translacional como no caso dos cristais sólidos. Ao contrário dos líquidos, que são isotrópicos, os cristais líquidos nemáticos uniaxiais têm uma direção privilegiada (embora também haja nemáticos biaxiais, com os três eixos diferentes).

De acordo com proposta de P.-G. de Gennes, a transição entre as fase nemática (ordenada) e isotrópica, tipo líquido simples (desordenada), pode ser descrita por um parâmetro de ordem que tem a forma de um tensor simétrico e de traço nulo. No laboratório, esse parâmetro de ordem tensorial é dado por

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S-\eta) & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix},$$

em que S e η são dois parâmetros. Na fase desordenada, $S = \eta = 0$, ou seja, o tensor $\mathbf{Q}$ é nulo. Na fase nemática uniaxial, $S \neq 0$ e $\eta = 0$. Na fase nemática biaxial, $S \neq 0$ e $\eta \neq 0$.

(a) Mostre que um tensor simétrico de traço nulo tem apenas dois invariantes,

$$I_2 = \text{Tr } \mathbf{Q}^2$$

e

$$I_3 = \text{Tr } \mathbf{Q}^3.$$

(b) A teoria de Landau - de Gennes consiste em propor uma expansão da energia livre F em termos dos invariantes do parâmetro de ordem,

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A(T) I_2 + \frac{1}{3} B(T) I_3 + \frac{1}{4} C(T) I_2^2 + ...$$

Vamos então tomar $\eta = 0$, limitando a descrição a uma transição uniaxial. Nesse caso, mostre que

$$F = F_0 + \frac{3}{4} A(T) S^2 + \frac{1}{4} B(T) S^3 + \frac{9}{16} C(T) q^4 + ...$$

Além disso, vamos supor que $A(T)$ seja linear com a temperatura e que os outros coeficientes sejam constantes,

$$A(T) = a(T - T_*); \qquad B(T) = B; \qquad C(T) = C; \qquad a, C > 0.$$

Faça um gráfico de S contra a temperatura. Mostre que essa teoria prevê uma transição de primeira ordem entre as fases nemática uniaxial e isotrópica (como tem sido observado em praticamente todas as transições desse tipo).

******

4. O modelo de Ising ferromagnético, em uma dimensão, é dado pelo hamiltoniano de spin

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

com $J > 0$ e $\sigma_i = \pm 1$ para todos os sítios.

(a) Em campo nulo ($H = 0$), adotando condições periódicas de contorno, mostre que a correlação de pares é dada por

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle = (\tanh \beta J)^{|k-l|} .$$

(b) Mostre a relação de flutuação no equilíbrio,

$$\chi(T, H) \equiv \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{\beta}{N} \sum_{i,j=1}^{N} \left[\langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \right] ,$$

em que m é a magnetização (adimensional) por partícula e $\chi(T, H)$ é a suscetibilidade magnética.

(c) Use o resultado anterior a fim de obter uma expressão para a suscetibilidade magnética a campo nulo, $\chi_0 = \chi(T, H \to 0)$. Esboce um gráfico de χ_o contra a temperatura.

******