

Mecânica Estatística - IFUSP - 2/12/2017
comentários (e correções)
sobre o terceiro exercício da sétima lista

Cuidado com esse exercício: eu encontrei dois pequenos errinhos (mas são importantes, e ainda pode haver outros ...) na expressão de X no item final desse exercício.

Nas vizinhanças do ponto crítico de um sistema ferromagnético simples, a energia livre de Landau pode ser escrita na forma

$$g = a(T - T_c) m^2 + m^4,$$

em que $a > 0$ é uma constante positiva e T_c é a temperatura crítica.

A dinâmica de Langevin para esse problema é dada pela equação

$$\frac{dm}{dt} = -\gamma \frac{\partial g}{\partial m} + \eta(t),$$

com

$$\langle \eta(t) \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle \eta(t) \eta(t') \rangle = 2T \delta(t - t'),$$

em que eu introduzi um “fator dimensional” $\gamma > 0$.

Acima da temperatura crítica, a campo nulo, mas ainda na “região crítica”, é razoável descartar o termo quártico dessa energia livre. Nessas circunstâncias, a equação de Langevin a campo nulo é dada por

$$\frac{dm}{dt} = -2a\gamma(T - T_c) m + \eta(t).$$

Esse tipo de equação estocástica já foi suficientemente discutido em aula. A solução é simples,

$$m(t) = m_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{t'}{\tau}\right) \eta(t') dt',$$

em que m_0 é um valor inicial e o “tempo de relaxação” é dado por

$$\tau = \frac{1}{2a\gamma(T - T_c)}.$$

(i) Nesse ponto está respondido o item (i) sobre a dependência com a temperatura do tempo de relaxação. Note que esse tempo τ se torna muito grande quando T se aproxima da temperatura crítica. Isso significa que os tempos para atingir o equilíbrio se tornam cada vez maiores quando nos aproximamos de T_c . Esse fenômeno é conhecido como “vagarosidade crítica” (“critical slowing down” em inglês).

(ii) O cálculo da autocorrelação também é simples, mas precisa ser feito com muito cuidado, levando em conta que $t_2 > t_1$.

Supondo que não haja magnetização inicial, $m_o = 0$, temos

$$C(t_2, t_1) = \langle m(t_2) m(t_1) \rangle = \tau T \left[\exp\left(-\frac{t_2 - t_1}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t_2 + t_1}{\tau}\right) \right],$$

com $t_2 > t_1 > 0$.

Apenas no limite de tempos longos após o início, $t_2 > t_1 \rightarrow \infty$, é que $C(t_2, t_1)$ torna-se invariante frente a uma translação no tempo (isto é, depende apenas da diferença $t_2 - t_1$, como deve acontecer numa situação de equilíbrio). Em determinadas circunstâncias, fora do equilíbrio termodinâmico, pode haver violações importantes dessa simetria de translação temporal.

(iii) Vamos agora adicionar um pequeno campo magnético, $H = H(t)$. Na presença desse campo, a energia livre de Landau é dada por

$$g = a(T - T_c) m^2 + m^4 - mH(t).$$

Acima da temperatura crítica, podemos descartar o termo quártico e escrever a equação da dinâmica de Langevin,

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{1}{\tau} m + H(t) + \eta(t).$$

Portanto, com $m(0) = 0$, temos

$$m(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{t'}{\tau}\right) [H(t') + \eta(t')] dt',$$

de onde vem

$$\langle m(t) \rangle = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{t'}{\tau}\right) H(t') dt'$$

No limite de campo nulo, a “função resposta” a esse campo é dada por

$$R(t_2, t_1) = \frac{\delta \langle m(t_2) \rangle}{\delta H(t_1)},$$

em que estamos usando uma notação típica de “derivada funcional”. Notem a ordem dos tempos nessa definição. Então temos

$$R(t_2, t_1) = \exp\left(-\frac{t_2}{\tau}\right) \exp\left(\frac{t_1}{\tau}\right),$$

ou seja,

$$T R(t_2, t_1) = T \exp\left(-\frac{t_2 - t_1}{\tau}\right).$$

Por outro lado, também temos

$$\frac{\partial}{\partial t_1} C(t_2, t_1) = T \left[\exp\left(-\frac{t_2 - t_1}{\tau}\right) + \exp\left(-\frac{t_2 + t_1}{\tau}\right) \right],$$

de onde vem uma famosa “relação de flutuação-dispersão”,

$$X = \frac{T R(t_2, t_1)}{\frac{\partial}{\partial t_1} [C(t_2, t_1)]} = \left[1 + \exp\left(-\frac{2t_1}{\tau}\right) \right]^{-1},$$

em que τ é o tempo de relaxação (que se torna infinito no ponto crítico). Portanto, $X \rightarrow 1$ apenas para $t_1, t_2 \rightarrow \infty$ e $T \neq T_c$.

Por favor, **notem as correções nessa última expressão**

A. Relações de flutuação-dispersão no equilíbrio

Já mostramos em aula uma relação desse tipo, no contexto de um modelo magnético, envolvendo a suscetibilidade (resposta à aplicação de um campo) e as correlações de dois pontos (do tipo spin-spin). O mesmo argumento pode ser colocado em bases bem mais gerais.

Vamos considerar uma configuração microscópica C , com energia $E(C)$, que é submetida a uma perturbação A associada a um parâmetro pequeno ε ,

$$E(C) \implies E_\varepsilon(C) = E(C) - \varepsilon A(C).$$

No ensemble canônico, o valor esperado de A é dado por

$$\langle A(C) \rangle_\varepsilon = \frac{\sum_C A(C) \exp[-\beta E(C) + \beta \varepsilon A(C)]}{\sum_C \exp[-\beta E(C) + \beta \varepsilon A(C)]},$$

e a suscetibilidade é definida pela relação

$$\chi_A = \left. \frac{\partial \langle A(C) \rangle_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=0}.$$

Então é fácil mostrar a forma geral de uma relação de flutuação-dissipação no equilíbrio,

$$\chi_A = \beta [\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2].$$

B. Relações de flutuação-dissipação fora do equilíbrio

Num regime dinâmico, podemos ter

$$E_\varepsilon(C) = E(C) - \varepsilon(t) A(C),$$

em que

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} \varepsilon; & t > 0, \\ 0; & t < 0. \end{cases}$$

Então escrevemos o valor esperado

$$\langle A(t) \rangle_\varepsilon = \sum_{C, C_0} A(C) P_\varepsilon(C, t; C_0, 0) P_0(C_0),$$

em que $P_\varepsilon(C, t; C_0, 0)$ é a probabilidade de transição de uma configuração C_0 , no tempo $t_0 = 0$, para uma configuração C no tempo $t > 0$.

De acordo com uma hipótese de Onsager, podemos adotar uma forma simples (e intuitiva) para a probabilidade de transição,

$$P_\varepsilon(C, t; C_0, 0) = P_0(C, t; C_0, 0) \exp\{-\beta[\varepsilon A(C) + \varepsilon A(C_0)]\}.$$

Usando essa expressão, com as definições apropriadas da correlação de dois pontos e de uma suscetibilidade integral generalizada, Onsager chegou à forma conhecida da relação de flutuação-dissipação. Esse assunto vai ficar para uma discussão futura