Física Estatística de modelos simplificados: transições de fase

Palavras-chave: *Física Estatística, transições de fase, modelo de Ising unidimensional*

Bolsista IC PIBIC/CNPq: Diego Sena Simão† – IFGW, Unicamp
Orientador: Prof. Dr. Mário N. Tamashiro‡ – IFGW/DFA, Unicamp
e-mail: †d233565@dac.unicamp.br, ‡mtamash@ifi.unicamp.br

Introdução

As atividades desenvolvidas pelo bolsista durante o período vigente da bolsa de Iniciação Científica (PIBIC) com fomento do CNPq em quota de 2022–2023 consistiram inicialmente em um estudo teórico aprofundado de uma série de livros-textos introdutórios à Teoria de Probabilidades e Física Estatística [1]. Posteriormente, os conceitos teóricos adquiridos foram aplicados ao estudo do chamado modelo de Ising [2], introduzido originalmente para se investigar a transição de fases que ocorre em materiais ferromagnéticos.

Definição e apresentação do modelo teórico

O estudo de transições de fase relaciona-se aos trabalhos seminais de van der Waals, quem propôs uma equação de estado fenomenológica, o que possibilitou descrever a transição de fase observada em fluidos simples [3]. Transições análogas ocorrem em materiais ferromagnéticos, cujas primeiras tentativas teóricas de descrição nos remetem ao projeto de doutorado proposto a Ernst Ising pelo seu orientador, Wilhelm Lenz — que ficou conhecido posteriormente como modelo de (Lenz-)Ising —, cuja solução exata do caso unidimensional [2], não apresenta, no entanto, transição de fase a temperatura finita. Formulado originalmente como um modelo termoestatístico para explicar o ferromagnetismo do ponto de vista molecular, sua simplicidade reside em considerar uma rede de N spins localizados, com apenas dois estados possíveis (spin $s = \frac{1}{2}$, de estados $S_i = \pm 1$, para todos os sítios da rede $i = 1, \cdots, N$), cuja energia é descrita por um operador hamiltoniano com interações apenas entre pares (i, j) de primeiros vizinhos na rede,

$$\mathscr{H} = -J \sum_{(i,j)} S_i S_j - H \sum_i S_i, \qquad S_i = \pm 1, \qquad \forall i = 1, \ldots, N, \tag{1}$$

onde o parâmetro $J > 0$, chamado de interação de troca, privilegia o ordenamento paralelo dos spins a baixas temperaturas. O segundo termo corresponde ao desdobramento Zeeman na presença de um campo magnético externo H, termodinamicamente conjugado à magnetização extensiva, associada à média térmica dos spins, $M \equiv \langle \sum_i S_i \rangle$, no ensemble apropriado de Gibbs.

Para um sistema em uma dimensão e condições de contorno ***livres,*** o problema se reduz a uma cadeia linear com $N+1$ spins. Neste caso, a energia interna $U_k(N)$ de uma configuração da cadeia $\boldsymbol{S}_k \equiv (S_1, \ldots, S_{N+1})_k$, $k = 1, \ldots, 2^{N+1}$, com o número de paredes $p_k(N) = 0, 1, \ldots, N$ ao longo da cadeia — que também pode ser identificado como o número de inversões de spins ao longo da cadeia —, o número de configurações degeneradas $\Omega_N[p_k(N)]$, a magnetização total da cadeia M_k e a magnetização por sítio

m_k, são dadas por

$$U_k(N) = -J\sum_{i=1}^{N} S_i S_{i+1} = -NJ + 2Jp_k(N), \qquad \Omega_N[p_k(N)] = \frac{2(N!)}{[N-p_k(N)]![p_k(N)]!}, \tag{2}$$

$$M_k(N) \equiv \sum_{i=1}^{N+1} S_i, \qquad m_k(N) \equiv \frac{1}{N+1} M_k(N). \tag{3}$$

Podemos também considerar a mesma cadeia linear de $N+1$ spins com condições de contorno ***periódicas,*** isto é, formando uma cadeia fechada, no qual o último spin $i = N+1$ interage com o primeiro spin $i = 1$. Observa-se, neste caso, que as configurações $k = 1, \cdots, 2^{N+1}$ da cadeia de $N+1$ spins não se alteram, permanecendo as mesmas independentemente das condições de contorno, livres ou periódicas. Por outro lado, uma importante observação é que, para qualquer configuração k em que os spins das extremidades em cadeias com condições de contorno livres forem opostos, o número de paredes associado p_k é um inteiro ímpar. Para a mesma configuração k numa cadeia com condições de contorno periódicas, o número de paredes será aumentado de um, por haver a parede adicional no final da cadeia, a qual não existia antes, quando a cadeia era livre. A magnetização M_k da configuração k, no entanto, não se altera mudando-se as condições de contorno de livres para periódicas. Já as configurações k da cadeia onde os spins coincidem nas extremidades possuem o mesmo número p_k de paredes, que necessariamente deve ser um inteiro par, tanto para condições livres como para periódicas. Neste caso o número de paredes p_k não se altera mesmo mudando-se as condições de contorno. Ademais, a energia interna $U_k(N) \to \tilde{U}_k(N)$ possui o seu valor acrescido de $-JS_1S_{N+1}$ devido à interação adicional entre o primeiro e o último spin, de forma que

$$\tilde{U}_k(N) = -J\sum_{i=0}^{N} S_i S_{i+1} = -(N+1)J + 2J\tilde{p}_k(N), \qquad \tilde{\Omega}_N[\tilde{p}_k(N)] = \frac{2\,[(N+1)!]}{[N+1-\tilde{p}_k(N)]![\tilde{p}_k(N)]!}, \tag{4}$$

onde definimos $S_0 \equiv S_{N+1}$ e o número de paredes da cadeia $\tilde{p}_k(N) = 0, 2, \cdots, 2\left\lfloor\frac{N+1}{2}\right\rfloor$ pode incluir agora uma parede após o último spin $i = N+1$, que antes, no caso de cadeias livres, não existia, portanto, não era contabilizado para $p_k(N)$. Note que $2\left\lfloor\frac{N+1}{2}\right\rfloor = N+1$ (N inteiro ímpar) ou $2\left\lfloor\frac{N+1}{2}\right\rfloor = N$ (N inteiro par).

Utilizando-se as expressões analíticas encontradas, podemos efetuar uma análise da energia livre de Gibbs por sítio g no limite termodinâmico $N \to \infty$ em termos da razão intensiva x dependente do número de paredes $p_k = Nx$, cuja minimização nos fornece a fração de paredes $\bar{x}(T)$ à temperatura T,

$$g(x) \equiv \lim_{\substack{N\to\infty \\ p\to\infty}} \frac{1}{N} G_k(N) = -J + 2Jx + k_BT\,[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x], \qquad x \equiv \lim_{\substack{N\to\infty \\ p\to\infty}} \frac{p_k}{N}, \tag{5}$$

$$g'(x=\bar{x}) \equiv \left.\frac{\partial g}{\partial x}\right|_{x=\bar{x}} = 2J - k_BT\,[\ln(1-x) - \ln x]_{x=\bar{x}} = 0 \quad \to \quad \bar{x}(T) = \left[1 + \exp\left(\frac{2J}{k_BT}\right)\right]^{-1}. \tag{6}$$

Resultados numéricos e analíticos

Foi desenvolvido inicialmente um código no Wolfram Mathematica® que, para um dado valor de N inteiro de entrada, geram-se inicialmente as 2^{N+1} configurações possíveis da cadeia linear de $N+1$ sítios, obtendo-se, para cada uma delas, o número de paredes $p_k(N)$ através da enumeração explícita exata, considerando-se tanto condições de contorno livres como periódicas. Utilizando-se as expressões definidas na seção anterior, determinam-se $U_k(N) - HM_k(N)$, $M_k(N)$ e $\Omega_N[p_k(N)]$ para cada uma das configurações k. Nas Tabelas (1a) e (1b) a seguir apresentamos os resultados obtidos para $N = 2$. Trata-se de uma cadeia extremamente curta, mas o código implementado pode gerar cadeias mais longas, embora o cálculo torna-se demorado a partir de $N \gtrapprox 15$ — 816 s e 801 s para condições de contorno livres e periódicas, respectivamente.

Tabela (1a): condições livres				
k	$U_k - HM_k$	M_k	$\Omega_N[p_k]$	p_k
$\uparrow\uparrow\uparrow$	$-2J-3H$	3	2	0
$\downarrow\downarrow\downarrow$	$-2J+3H$	-3		
$\uparrow\uparrow\mid\downarrow$	$-H$	1	4	1
$\downarrow\mid\uparrow\uparrow$	$-H$	1		
$\uparrow\mid\downarrow\downarrow$	H	-1		
$\downarrow\downarrow\mid\uparrow$	H	-1		
$\uparrow\mid\downarrow\mid\uparrow$	$2J-H$	1	2	2
$\downarrow\mid\uparrow\mid\downarrow$	$2J+H$	-1		

Tabela (1b): condições periódicas				
k	$\tilde{U}_k - HM_k$	M_k	$\tilde{\Omega}_N[\tilde{p}_k]$	$\tilde{p}_k$
$\uparrow\uparrow\uparrow$	$-3(J+H)$	3	2	0
$\downarrow\downarrow\downarrow$	$-3(J-H)$	-3		
$\downarrow\mid\uparrow\uparrow\mid$	$J-H$	1	6	2
$\downarrow\mid\uparrow\mid\downarrow$	$J-H$	1		
$\uparrow\mid\downarrow\mid\uparrow$	$J-H$	1		
$\uparrow\mid\downarrow\downarrow\mid$	$J+H$	-1		
$\downarrow\downarrow\mid\uparrow\mid$	$J+H$	-1		
$\uparrow\uparrow\mid\downarrow\mid$	$J+H$	-1		

Tabela 1: Resultados obtidos através da enumeração exata em cadeias lineares com $N = 2$ e condições de contorno: (a) livres; (b) periódicas. Nas configurações k da cadeia, as setas indicam a orientação dos spins e as paredes são representadas por barras verticais entre spins vizinhos opostos. Note que as configurações na Tabela (1b) permanecem as mesmas da Tabela (1a) — exceto pela possível parede final —, mas, de forma geral, somente a magnetização total M_k e os valores pares de p_k permanecem inalterados. Para a apresentação dos resultados, as configurações k foram ordenadas, após serem geradas pelo Wolfram Mathematica®, por p_k e, sucessivamente, M_k em ordem decrescente.

Os resultados obtidos para cadeias com o mesmo valor de $N = 2$, porém condições periódicas de contorno [Tabela (1b)], possuem a interação adicional entre os spins das extremidades da cadeia, formando assim uma cadeia fechada e a possibilidade de existência de uma parede em sua extremidade final. Esta mudança afeta, por exemplo, todas as configurações com $p_k = 1$ da Tabela (1a), que passam a fazer parte de $\tilde{p}_k = 2$ na Tabela (1b).

Do ponto de vista macroscópico, as configurações individuais k não são relevantes, por isso foram elaboradas novas tabelas, onde contamos apenas as duplicações em $\{p_k, M_k\}$. Por outro lado, para um dado valor fixo de p_k, discriminamos nestas novas tabelas os valores distintos de M_k compatíveis. A partir deste procedimento, os valores de $\Omega_N[M,p]$ obtidos pela enumeração explícita para as configurações acessíveis em cadeias lineares com $N = 10$ sujeitas aos dois tipos de condições de contorno são apresentados nas Tabelas (2a) e (2b). Este particular tamanho da cadeia foi tomado como exemplo, pois os códigos computacionais elaborados possuem N como um parâmetro de entrada.

A fim de verificar a consistência dos resultados obtidos, podemos efetuar as somas sobre as colunas e as linhas da matriz convertida,

$$\Omega_N[p] \equiv \sum_{M=M(p)} \Omega_N[M,p] = \frac{2(N!)}{(N-p)!p!}, \qquad \tilde{\Omega}_N[\tilde{p}] \equiv \sum_{M=M(\tilde{p})} \tilde{\Omega}_N[M,\tilde{p}] = \frac{2\left[(N+1)!\right]}{(N+1-\tilde{p})!\tilde{p}!}, \tag{7}$$

$$\Omega_N[M] \equiv \sum_{p=p(M)} \Omega_N[M,p] = \tilde{\Omega}_N[M] \equiv \sum_{\tilde{p}=\tilde{p}(M)} \tilde{\Omega}_N[M,\tilde{p}] = \frac{(N+1)!}{\left[\frac{1}{2}(N+1+M)\right]!\left[\frac{1}{2}(N+1-M)\right]!}. \tag{8}$$

As expressões de $\Omega_N[p]$ e $\tilde{\Omega}_N[\tilde{p}]$ já foram obtidas anteriormente nas Eqs. (2) e (4), enquanto $\Omega_N[M] = \tilde{\Omega}_N[M]$ representam um problema clássico de probabilidades — ver, por exemplo, o final da seção 2.3 da Ref. [1b]. As somas totais $\sum_p \Omega_N[p] = \sum_{\tilde{p}} \tilde{\Omega}_N[\tilde{p}] = \sum_M \Omega_N[M] = \sum_M \tilde{\Omega}_N[M] = 2^{N+1} = 2048$.

Por outro lado, introduzindo as variáveis adimensionais $j \equiv \beta J$, $h \equiv \beta H$, a função de partição no ensemble de Gibbs magnético $\tilde{Y}(T,H)$ para condições de contorno ***periódicas*** pode ser expressa em termos dos autovalores $\lambda_\pm$ da matriz de transferência $\mathbb{T}$ [4], sendo $\boldsymbol{v}_\pm$ os autovetores associados,

$$\lambda_\pm = \mathrm{e}^j \cosh h \pm \sqrt{\mathrm{e}^{2j}\cosh^2 h - 2\,\mathrm{senh}(2j)} = \mathrm{e}^j \cosh h \pm \sqrt{\mathrm{e}^{2j}\,\mathrm{senh}^2 h + \mathrm{e}^{-2j}}, \qquad \mathbb{T}\boldsymbol{v}_\pm = \lambda_\pm \boldsymbol{v}_\pm, \tag{9}$$

Tabela (2a): condições livres, $\Omega_N[M,p]$

M	p = 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\Omega_N[M]$
11	1											1
9		2	9									11
7		2	9	16	28							55
5		2	9	28	49	42	35					165
3		2	9	36	63	90	75	40	15			330
1		2	9	40	70	120	100	80	30	10	1	462
−1		2	9	40	70	120	100	80	30	10	1	462
−3		2	9	36	63	90	75	40	15			330
−5		2	9	28	49	42	35					165
−7		2	9	16	28							55
−9		2	9									11
−11	1											1
$\Omega_N[p]$	2	20	90	240	420	504	420	240	90	20	2	2048

Tabela (2b): condições periódicas, $\tilde{\Omega}_N[M,\tilde{p}]$

M	$\tilde{p}$ = 0	2	4	6	8	10	$\tilde{\Omega}_N[M]$
11	1						1
9		11					11
7		11	44				55
5		11	77	77			165
3		11	99	165	55		330
1		11	110	220	110	11	462
−1		11	110	220	110	11	462
−3		11	99	165	55		330
−5		11	77	77			165
−7		11	44				55
−9		11					11
−11	1						1
$\tilde{\Omega}_N[\tilde{p}]$	2	110	660	924	330	22	2048

Tabela 2: Resultados obtidos através da enumeração exata em cadeias lineares com $N = 10$ e condições de contorno: (a) livres; (b) periódicas. Os índices de linhas e colunas, representam, respectivamente, os valores possíveis de M e p. Entradas vazias nas tabelas indicam apenas valores não permitidos de (M,p), ou seja, $\Omega_N[M,p] = 0$. As últimas linhas e colunas das Tabelas são obtidas através das Eqs. (7) e (8) e coincidem com as somas dos elementos de suas respectivas colunas e linhas.

$$\tilde{Y}(T,H) = \sum_{k=1}^{2^{N+1}} \exp\left\{-\beta\left[\tilde{U}_k(N) - HM_k(N)\right]\right\} = \mathrm{Tr}\,\mathbb{T}^{N+1} = \lambda_+^{N+1} + \lambda_-^{N+1}, \qquad \mathbb{T} \equiv \begin{pmatrix} e^{j+h} & e^{-j} \\ e^{-j} & e^{j-h} \end{pmatrix}. \tag{10}$$

Já para condições de contorno ***livres,*** a obtenção análoga de $Y(T,H)$ a partir da matriz de transferência $\mathbb{T}$ é ligeiramente mais complicada [4c],

$$Y(T,H) = \left(e^{h/2} \quad e^{-h/2}\right)\mathbb{T}^N \begin{pmatrix} e^{h/2} \\ e^{-h/2} \end{pmatrix} = \left(e^{h/2} \quad e^{-h/2}\right)\mathbb{V}\begin{pmatrix} \lambda_+^N & 0 \\ 0 & \lambda_-^N \end{pmatrix}\mathbb{V}^\dagger \begin{pmatrix} e^{h/2} \\ e^{-h/2} \end{pmatrix} = \left(\lambda_+^N + \lambda_-^N\right)\cosh h + \left(\frac{\lambda_+^N - \lambda_-^N}{\lambda_+ - \lambda_-}\right)\left(2e^j \,\mathrm{senh}^2 h + 2e^{-j}\right), \qquad \mathbb{V} \equiv (\boldsymbol{v}_+, \boldsymbol{v}_-). \tag{11}$$

A fim de verificar que os resultados numéricos obtidos anteriormente na Tabela (2) pela enumeração exata coincidem com aqueles gerados pelas funções de partição no ensemble de Gibbs magnético dadas pelas Eqs. (10) e (11), é conveniente introduzir as variáveis adimensionais $r \equiv e^{-2j}$, $v \equiv e^{2h}$, em termos das quais podemos obter as expansões de Taylor

$$\gamma_\pm(r,v) \equiv \mathrm{e}^{-j+h}\lambda_\pm = \sqrt{rv}\,\lambda_\pm = \tfrac{1}{2}(v+1) \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{(v-1)^2+4r^2v}, \tag{12}$$

$$\begin{aligned}\left(\sqrt{rv}\right)^{N+1}\tilde{Y}(r,v) &= \gamma_+^{N+1}(r,v)+\gamma_-^{N+1}(r,v)\\ &= \sum_{\tilde{p}=0,2,\cdots}^{2\lfloor\frac{N+1}{2}\rfloor}\ \sum_{M=-(N+1),-(N-1),\cdots}^{N+1} \tilde{\Omega}_N[M,\tilde{p}]\,r^{\tilde{p}}v^{(M+N+1)/2},\end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned}\left(\sqrt{r}\right)^{N}\left(\sqrt{v}\right)^{N+1}Y(r,v) &= \tfrac{1}{2}(v+1)\left[\gamma_+^N(r,v)+\gamma_-^N(r,v)\right] + \tfrac{1}{2}\left[(v-1)^2+4rv\right]\frac{\gamma_+^N(r,v)-\gamma_-^N(r,v)}{\gamma_+(r,v)-\gamma_-(r,v)}\\ &= \sum_{p=0,1,\cdots}^{N}\ \sum_{M=-(N+1),-(N-1),\cdots}^{N+1}\Omega_N[M,p]\,r^p v^{(M+N+1)/2},\end{aligned} \tag{14}$$

onde os coeficientes para condições de contorno periódicas $\tilde{\Omega}_N[M,\tilde{p}]$ e livres $\Omega_N[M,p]$ podem ser obtidos através dos comandos `CoefficientList`$\left[\left(\sqrt{rv}\right)^{N+1}\tilde{Y}(r,v),v,r^2\right]$ e `CoefficientList`$\left[\left(\sqrt{r}\right)^{N}\left(\sqrt{v}\right)^{N+1} Y(r,v),v,r\right]$ do Wolfram Mathematica®. Este comando é bem eficiente, levando apenas cerca de 65 s e 243 s para fornecer os resultados para cadeias com $N = 100$, que alternativamente exigiria a análise por enumeração exata de $2^{101} \approx 2{,}5\times 10^{30}$ configurações, valor que excede o número de Avogadro por algumas ordens de magnitude!

Conclusões

O bolsista cursa Licenciatura em Física, de forma que não havia tido contato prévio com os temas envolvidos neste projeto de pesquisa. Desta forma, após estudos iniciais dos conceitos teóricos gerais, ele os aplicou a um problema específico de forma a assimilá-los. Em particular, ele efetuou uma análise detalhada de alguns aspectos da solução do modelo de Ising unidimensional [2], considerando inicialmente a enumeração exata, tanto para condições de contorno livres como periódicas, bem como obteve $Y(T,H)$ e $\tilde{Y}(T,H)$ através do método da matriz de transferência [4]. Além disso, o projeto permitiu um contato do bolsista com programas computacionais de manipulação algébrica, como Wolfram Mathematica®, cujo domínio será imprescindível a futuros avanços na área.

Referências bibliográficas

1. (a) Reif, F., *Fundamentals of statistical and thermal physics* (McGraw Hill, 1965); (b) *Statistical physics: Berkeley physics course vol. 5* (McGraw Hill, 2010); (c) Callen, H. B., *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2nd ed. (John Wiley, New York, 1988).

2. (a) Ising, E., *Beitrag zur Theorie des Ferro- und Paramagnetismus*, Ph.D. thesis (Hamburg University, Germany, 1924); (b) *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus [Contribution to the theory of ferromagnetism]*, *Z. Phys.* **31,** 253–258 (1925).

3. Plischke, M. & Bergersen, B., *Equilibrium statistical physics*, 3rd ed. (World Scientific Publishing Company, Singapore, 2006), Sec. 4.4: Mean field theory of fluids: van der Waals approach, pp. 123–128.

4. (a) Stanley, H. E., *Introduction to phase transitions and critical phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1971), Sec. 8.5: The transfer matrix method, application to the $d = 1$ Ising model in a magnetic field, pp. 131–133; (b) McCoy, B. M. & Wu, T. T., *The two-dimensional Ising model* (Harvard University Press, Cambridge/MA, 1973), Chap. III: The one-dimensional Ising model, pp. 31–43; (c) Balian, R., *From microphysics to macrophysics: methods and applications of statistical physics. vol. I,* trad. por Gregg, J. F. & ter Haar, D. (Springer Verlag, Berlin, 2006), Exercise 9c: Linear chain of spins, pp. 435–437.