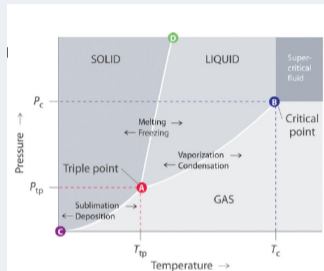


# Transiciones de Fase & Modelo de Ising

Lectura: R. K. Pathria & P. D. Beale, Cap. 11., K. Huang Cap. 14

## » Conceptos Generales

- Pueden existir distintos números de fases con comportamiento bien distinto.
- Debemos mapear las posibles fases, hay puntos de transición (Diagramas de fases).



### Clases de Transiciones

- Cambios discontinuos del estado al variar  $T$   
Transiciones de 1er, 2do, ...Orden
- Cambios continuos al variar  $T$ ,  
Transiciones continuas

## » La transición gas-líquido

- El punto crítico  $(v_c, p_c)$
- Parámetro de orden:  $\epsilon = v_g - v_l$ .
- Compresibilidad:  $\frac{\partial p}{\partial n} = 0 \Rightarrow \kappa_T = \infty$

La curva de coexistencia de las fases la podemos encontrar sabiendo que en equilibrio entre dos fases 1 y 2, vale  $p_1 = p_2 = p$ ,  $T_1 = T_2 = T$ , y

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$

Como valen en toda la curva de coexistencia  $p$ ,  $T$ , puedo diferenciarla,

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp \Rightarrow -\frac{S_1}{N_1}dT + \frac{V_1}{N_1}dp = -\frac{S_2}{N_2}dT + \frac{V_2}{N_2}dp$$

## » La transición gas-líquido (cont.)

Si las entropías específicas son distintas,  $s_1 \neq s_2$ .

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad \text{si } \Delta s = L/T, \text{ con } L \text{ el calor latente} \\ &= \frac{L}{T\Delta v} \quad \text{Ecuación de Clapeyron}\end{aligned}$$

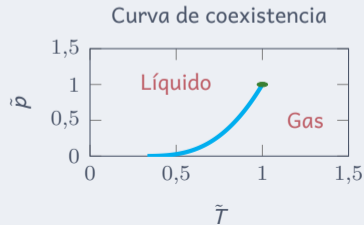
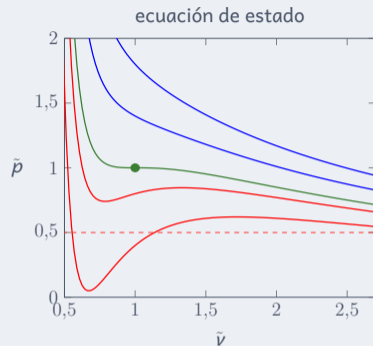
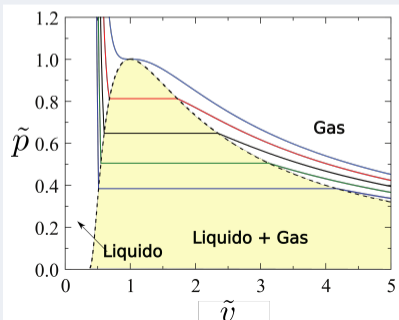
Si el  $L \neq 0$ , la transición es de 1er orden (derivada primera de  $G$ ,  $s$  es discontinua). Sino, hay que fijarse el orden de la derivada mas baja discontinua de  $G$ .

## » Ejemplo: La transición en el modelo de Van der Waals

La ecuación de van der Waals

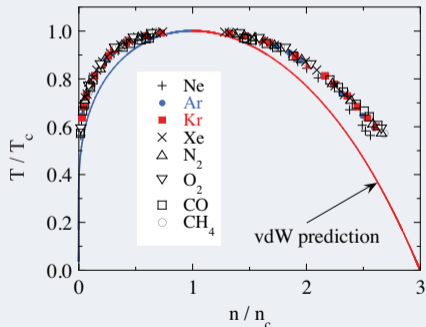
$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad v = V/N$$

$$\frac{\partial P}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0 \Rightarrow \text{Punto crítico @ } T_c, v_c$$



Despejando, obtenemos  $v_c = 3b$ ,  $P_c = a/(27b^2)$ , y  $k_B T_c/(p_c v_c) = 8/3$ . En el caso de que se tenga el  $\nu$  molar, simplemente reemplazar  $k_B$  por  $R$ . Si ahora reescribimos las ecuaciones en estas unidades

$$p = p_c \tilde{p}, \quad v = v_c \tilde{v}, \quad T = T_c \tilde{T} \quad \tilde{p} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}$$



### Ley de estados correspondientes

Para muchos gases, vemos que es el mismo comportamiento si lo describo en términos de los respectivos valores críticos. Mas aun, aun cuando la ecuación de VdW no es correcta, se ve experimentalmente que existe una ley de estados correspondientes.

En la curva de coexistencia [<https://arxiv.org/abs/1402.1205>]

¿Qué pasa alrededor del punto crítico?

$$\Pi = \tilde{p} - 1 \quad \psi = \tilde{v} - 1 \quad t = \tilde{T} - 1$$

Veo correcciones para  $\Pi, \psi, t \ll 1$ .

En la isoterma crítica, entonces ( $t = 0$ ), Linealizando, entonces vemos que

$$\Pi \sim -\frac{3}{2}\psi^3 \quad \text{o sea,} \quad p - p_c \propto (v - v_c)^3$$

La potencia 3 se llama exponente crítico, y será común para todos los gases que sigan esta ley de estados correspondientes.

¿Qué pasa ahora con el parámetro de orden  $m = v_g - v_l$ .

Para  $\tilde{T} < 1$  ( $t < 0$ ), tenemos dos soluciones a un dado  $\tilde{p}$ , que corresponden a las  $\tilde{v}$  de las dos fases,  $\tilde{v}_l$  y  $\tilde{v}_g$ . O sea,

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v}_l - 1} - \frac{3}{\tilde{v}_l^2} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v}_g - 1} - \frac{3}{\tilde{v}_g^2}$$

reordenando,

$$\tilde{T} = \frac{(3\tilde{v}_l - 1)(3\tilde{v}_g - 1)(\tilde{v}_l + \tilde{v}_g)}{8\tilde{v}_l^2\tilde{v}_g^2}$$

cerca de  $\tilde{v}_l = 1$ ,  $\tilde{v}_g = 1$  podemos decir  $\tilde{v}_g = 1 + \epsilon/2$  y  $\tilde{v}_l = 1 - \epsilon/2$  y desarrollar a orden mas bajo, obtenemos

$$\tilde{T} \simeq 1 - \frac{1}{16}\epsilon^2 \quad \rightarrow \quad v_g - v_l \propto (T_c - T)^{1/2}$$



Y para la compresibilidad es más fácil,

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T, \quad \text{como } \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T_c} = 0 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T, v=v_c} = -a(T - T_c) + \dots$$

$$\kappa_T \sim (T - T_c)^{-1}$$

Exponentes críticos:  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$

- Calor específico  $c_v \sim t^\alpha$  para  $T > T_c$  y  $c_v \sim |t|^{\alpha'}$  para  $T < T_c$ .
- Parámetro de orden,  $\epsilon \sim t^\beta$   $t < 0$
- Compresibilidad  $\kappa_T \sim t^{-\gamma}$  si  $t > 0$ ,  $|t|^{-\gamma'}$  si  $t < 0$ .
- Isoterma crítica  $\Pi \sim \psi^{-\delta}$

Para van der Waals

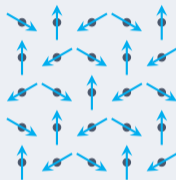
$$\alpha = \alpha' = 1, \gamma = \gamma' = 1(1,2 \text{ exp}), \beta = 1/2(0,32 \text{ exp}), \delta = 3(4,8 \text{ exp})$$

## » El modelo de Ising

Considero  $N$  sitios en una red  $d$ -dimensional, en cada sitio hay un spin.

$$H_0 = -\mu_0 B \sum_i s_i \quad \text{paramagnetismo, sistemas de dos niveles} \quad \checkmark$$

$$\text{Incorporo interacción: } \begin{cases} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j & \text{modelo de Heisenberg} \\ s_i s_j & \text{Modelo de Ising} \end{cases}$$



$$H_{\text{Ising}} = -\mu_0 B \sum_i s_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j$$

Equivalente a otros modelos: Gas reticular (partículas con carozo duro)

$$E = -4J \sum_{ij} n_i n_j - \mu \sum_i n_i$$

Trabajaremos en el ensamble canónico, o sea

$$Z_c = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta E[\{s_i\}]} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} e^{-\beta E[s_i]}$$

$$F(B, T) = -k_B T \ln Z_c(B, T), \quad U = -\left. \frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} \right|_B, \quad M(B, T) = \left. \frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta B} \right|_\beta = \mu_0 \left\langle \sum_i^N s_i \right\rangle$$

La magnetización espontánea ( $B = 0$ ).

Una vez que el sistema se magnetiza en una dirección, el sistema no va a cambiar de magnetización, tiene probabilidad esencialmente cero de hacerlo (en un tiempo razonable).

$$\frac{\langle M \rangle}{V} \equiv \lim_{B \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \left. \frac{1}{V} \ln Z_c}{\partial \beta B} \right|_\beta$$