

Trabajo práctico N° 6

Criticalidad y Teoría de Landau - 21/10/2019

Constantes: $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$, $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

Problema 1. Cuando un material con partículas con momentos magnéticos μ (no confundir con la permeabilidad del material) se coloca en un campo magnético B^1 , los niveles de energía se separan en $\pm\mu B$. Si las partículas son independientes, puede demostrarse que la ecuación de estado magnética viene dada por ²:

$$m = \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$$

donde $m = \frac{M}{M_0}$ y $M_0 = N\mu$ es la magnetización de saturación (máxima posible).

- a) Grafique cualitativamente $m(B)$ y verifique que para $\frac{\mu B}{k_B T} \ll 1$ (pequeños campos y altas temperaturas) vale la ley de Curie. Calcule la susceptibilidad isotérmica y en base a está analice la estabilidad del sistema.
- b) Para tener al sistema ordenado en régimen cercano a la saturación no lineal, es necesario que $\frac{\mu B}{k_B T} > 1$. Los campos más grandes que se obtienen en un laboratorio normalmente son del orden de $B = 1T$. Suponiendo que $\mu = \mu_B$ ¿Qué temperaturas son necesarias para obtener este régimen disitinto a la ley de Curie?

Problema 2.(*) Suponiendo que las partículas interactúan mediante una constante de interacción $J > 0$, puede modificarse la ecuación anterior sumando al campo externo un campo efectivo interno debido a los vecinos y proporcional a m , resultando³:

$$m = \tanh\left(\frac{\mu B + zJm}{k_B T}\right)$$

donde z es el número de vecinos. Esta ecuación autoconsistente puede resolverse numéricamente.

- a) *Campo nulo:* tome el caso sin campo $B = 0$. Definiendo $\theta \equiv zJ/k_B$ y $t \equiv T/\theta$, la ecuación de estado se escribe $m = \tanh(m/t)$.
Tomando valores de temperatura tales que $t = 0,01; 0,02...2$, resolver la magnetización iterando en la forma $m_{n+1} = \tanh(m_n/t)$ y a partir del valor inicial $m_0 = 0,5$. Después de n_{max} pasos se logra la autoconsistencia del campo efectivo y la solución para cada t es $m = m_{n_{max}}$. Grafique los resultados obtenidos en la forma m vs t .
- b) ¿Cómo se modifican los resultados si el valor inicial es $m_0 = -0,5$? ¿y si $m_0 = 0$?
- c) *Campo no nulo:* definiendo $B_r = B/a_o$ siendo $a_o = \frac{zJ}{\mu}$ una constante, estudiar la magnetización m en función del campo reducido B_r para distintas isothermas $t > 1$ ($T > \theta$).
- d) Idem del punto anterior pero con $t < 1$ ($T < \theta$) ¿Varían los resultados con la condición inicial $m_0 > 0$, $m_0 < 0$ y $m_0 = 0$? ¿Y en el inciso anterior c)?

¹Aquí por simplicidad llamamos B al campo externo $B \equiv B_e = \mu_0 H$.

²ver Statistical Mechanics R. Kubo, Capítulo 1, ejemplo 10 en página 49.

³ver Statistical Mechanics R. Kubo, Capítulo 5, página 304.

- e) Representar el Diagrama de Fase en el plano (B, T) indicando las transiciones de fase y su orden. Comparar con el del agua.

Problema 3.

- a) Grafique las isothermas del problema anterior, dadas por la ecuación de estado, expresando el campo reducido función de m , es decir en la forma $B_r(m)$ ¿Cuándo es estable el sistema?
- b) Grafique esta solución analítica junto con la solución del punto d) del problema anterior.

Problema 4. En 1945 Guggenheim (E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945)) midió y graficó las curvas de coexistencia en términos de las cantidades reducidas \bar{T} y $\bar{\rho}$.

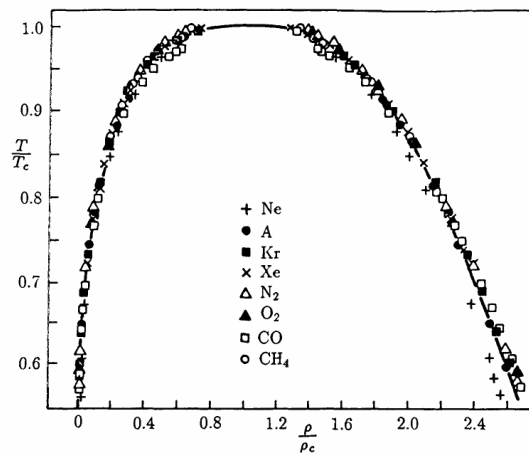


Figura 1: Curvas experimentales de coexistencia líquido-vapor para una variedad de sustancias. El gráfico es la temperatura reducida versus la densidad reducida.

- a) Explique qué relación guarda el resultado que evidencia la figura adjunta (la *ley de estados correspondientes*) con la ecuación de estado de van der Waals reducida.
- b) Pruebe que si se definen nuevas coordenadas dadas por $p' = \frac{p-p_c}{p_c}$ y sus análogas en v y T , la ecuación de Van der Waals puede escribirse como:

$$p' = \frac{8(1 + T')}{3(1 + v') - 1} - \frac{3}{(1 + v')^2} - 1$$

y, cerca del punto crítico:

$$p' = -\frac{3}{2}v'^3 + \dots + T'(4 - 6v' + \dots).$$

- c) Calcule el exponente crítico δ .

Problema 5. Considere la ecuación de estado $m(B, T)$ del ejercicio 2 cerca del punto crítico ($T \rightarrow T_c^-$ y $m \rightarrow 0$).

- a) Haciendo $B = 0$, determine la temperatura a partir de la cual hay una *ruptura espontánea de la simetría* (la llamaremos T_c) en función de los parámetros z, J y k_B .
- b) Siendo $\tau = T_c/T$ demostrar que, en el límite de $B_r \ll 1$ y $m \ll 1$, vale

$$B_r = m \frac{(1 - \tau)}{\tau} + \frac{m^3}{3\tau} + O(m^4).$$

- c) ¿Cómo se compara esta ecuación con la expresión del ejercicio 4b)?
- d) Calcular a partir de la expresión anterior los exponentes críticos para la isoterma crítica δ y para la susceptibilidad γ (para $T < T_c$) y γ' (para $T > T_c$) a campo nulo, predichos por esta teoría.

Problema 6. Considere el desarrollo obtenido en el ejercicio 4b) cerca del punto crítico para la ecuación de estado de un ferromagneto.

- a) Usando como variables adimensionales $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ y B_r mostrar que el desarrollo puede ser escrito como:

$$B_r = mt + \frac{m^3}{3} + O(m^3t, m^5).$$

donde $m = M/M_0$ es el parámetro de orden.

- b) Probar que la ecuación de *equilibrio*, para el parámetro de orden del inciso anterior, se puede obtener minimizando respecto de m una energía libre generalizada de *no equilibrio* de la forma:

$$g^*(B, t, m) = f_0(B, t) + A_0 \left(-mB_r + \frac{tm^2}{2} + \frac{1}{12}m^4 \right),$$

siendo $f_0(B, t)$ una función analítica y A_0 una constante con dimensiones que energía molar. Notar que en esta expresión m es una variable libre cuyo valor de equilibrio minimiza $g^*(B, t, m)$.

- c) Considere campo nulo $B = 0$. Obtener el valor de equilibrio de m_{eq} que minimiza $g^*(B, t, m)$ para $t > 0$ ($T > T_c$) y para $t < 0$ ($T < T_c$). Grafique esquemáticamente $g^*(B, t, m)$, para $t > 0$, para $t < 0$ y para $t = 0$.
- d) A partir de la función $g^*(B, t, m)$ obtener la energía libre de Gibbs $g(B, t)$ reemplazando m libre por sus valores de equilibrio $m_{eq}(B, t)$ a altas y bajas temperaturas⁴. A partir de esta energía libre, verifique que se puede obtener consistentemente la ecuación de estado para altas y bajas temperaturas usando la definición:

$$m \equiv - \left. \frac{\partial g(B, t)}{\partial B} \right|_t.$$

- e) ¿Qué representa físicamente la función $f_0(B, t)$? ¿Es analítica $g^*(B, t, m)$? ¿Es analítica $g(B, t)$?

Problema 7. Considere la expresión obtenida para un fluido de van der Waals cerca del punto crítico.

- a) Mostrar que la ecuación de estado de un fluido puede ser escrita como:

$$p_r = 6\nu t + \frac{3\nu^3}{2} + 4t + O(\nu^3t, \nu^4).$$

donde el tomamos como parámetro de orden a $\nu = \frac{v_c - v}{v_c}$ y $p_r = \frac{p - p_c}{p_c}$

⁴Es decir $g(B, t) \equiv g^*(B, t, m_{eq}(B, t))$

- b) Probar que la ecuación de *equilibrio* para del inciso anterior puede obtenerse minimizando respecto de ν una energía libre generalizada de *no equilibrio* dada por:

$$g^*(p_r, t, \nu) = f_1(p_r, t) + B_0 \left(-(p_r - 4t)\nu + 3t\nu^2 + \frac{3}{8}\nu^4 \right) ,$$

donde $f_1(p_r, t)$ es una función analítica y B_0 una constante. ¿Qué representa físicamente la función $f_1(p_r, t)$? ¿Cuál es la similitud con $g^*(h, t, m)$ del problema anterior?

Problema 8. Las energías libres generalizadas de los problemas anteriores son ejemplos de funcionales de Landau que son válidas para los problemas tipo campo medio. Landau propuso que, encontrado el parámetro de orden (η), esta funcional puede ser deducida suponiendo que es *analítica* y teniendo en cuenta las simetrías del problema. Para los casos anteriores, es decir transiciones continuas y en el entorno del punto crítico, resulta:

$$L(B, t, \eta) = \frac{1}{2}at\eta^2 + \frac{1}{4}b\eta^4 - B\eta ,$$

donde los coeficientes son tales que $a, b > 0$.

- a) Definiendo la energía libre de Gibbs $g(t, B)$ a partir de $L(B, t, \eta)$ como $g(B, t) \equiv L(B, t, \eta_{eq}(B, t))$ probar que

$$\left. \frac{\partial g(t, B)}{\partial B} \right|_t = \left. \frac{\partial L(t, B, \eta)}{\partial B} \right|_{t, \eta = \eta_{eq}} .$$

- b) Calcular los exponentes críticos universales γ, α, β y δ predichos por esta teoría.
 c) Comprobar que cumplen con las leyes de escala :

$$\begin{aligned} \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 && \text{Rushbrooke,} \\ \gamma &= \beta(\delta - 1) && \text{Widom,} \end{aligned}$$

Notar que también cumplen con : $\alpha + \beta(\delta + 1) = 2$ (Griffiths), que se puede derivar de las dos anteriores.

Problema 9. Considere un fluido en las cercanías del punto crítico ($t = 1 - T/T_c$, y $p = 1 - P/P_c$). La energía libre de Gibbs tiene una parte singular, que obedece un *escaleo* de la forma: $g \propto t^{2-\alpha} g_{\pm}(\frac{p}{t^{\Delta}})$. Aproximándonos al punto crítico a lo largo de $p = 0$ determinar los exponentes críticos de las siguientes cantidades: s , c_P , α , y c_V .