

Física Estadística

9. Materia y campo magnético. Introducción a los fenómenos críticos

Profesor: P.I. Hurtado¹

Departamento de Electromagnetismo y Física de la Materia, e Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada. E-18071 Granada. España

E-mail: phurtado@onsager.ugr.es

Web asignatura: <http://ic1.ugr.es/statphys>

Resumen. Noveno tema del curso de Física Estadística del Grado en Física de la Universidad de Granada. En este tema estudiamos la física estadística de los materiales magnéticos. Nuestra discusión nos llevará a entender el origen microscópico de fenómenos cooperativos como el diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo. También introduciremos brevemente la física de los fenómenos críticos usando como ejemplo la transición de fase paramagnético-ferromagnético presente en ciertos materiales magnéticos.

Referencias

- [1] J.J. Brey Abalo et al, *Mecánica Estadística*, UNED, Madrid (2001).
- [2] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics (2nd edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
- [3] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley and Sons, New York (1975).
- [4] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Física Estadística*, Reverté S.A., Madrid (1975).
- [5] J.J. Binney et al, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford (1999).

* Copyright de estas notas: P.I. Hurtado, M.A. Muñoz, P.L. Garrido, J.J. Torres y J. Marro. Versión provisional en fase de mejora.

Índice

1. Introducción: Diamagnetismo y paramagnetismo	3
2. Teorema de Bohr – van Leeuwen	5
3. Paramagnetismo: modelo de dipolos en un campo magnético	6
3.1. Modelo clásico de Langevin	8
3.2. Modelo cuántico	9
4. Paramagnetismo: modelo de fermiones de Pauli	14
5. Diamagnetismo de Landau	19
6. Ferromagnetismo: Modelo de Ising de campo medio	24
7. Introducción a los fenómenos críticos	30

1. Introducción: Diamagnetismo y paramagnetismo

- Las propiedades magnéticas de la materia tienen su origen, casi exclusivamente, en los momentos magnéticos de los **electrones**. El **núcleo** sólo contribuye en la práctica a través de su influencia en las funciones de onda de los electrones y en la formación de la función de onda del ión. Esto es debido a que la masa del núcleo es aproximadamente 1000 veces la electrónica, y su momento magnético es inversamente proporcional a su masa, i.e. $\boldsymbol{\mu} = g\mathbf{J}e/2mc$.
- Al aplicar desde el exterior un **campo magnético** \mathcal{H} , el sistema responde desarrollando una **magnetización (o momento magnético total)** \mathbf{M} , un vector d -dimensional cuya componente en la dirección del campo denotaremos como M_z .

- La **susceptibilidad magnética** χ es una medida de la respuesta de la magnetización de un material a un campo magnético externo. Se define como

$$\chi \equiv \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{\partial M_z}{\partial \mathcal{H}},$$

esto es, la susceptibilidad magnética mide la pendiente de M_z frente a \mathcal{H} cuando \mathcal{H} es lo suficientemente pequeño, i.e. $M_z \underset{\mathcal{H} \rightarrow 0}{\approx} \chi \mathcal{H}$.

- La **susceptibilidad magnética nos permite clasificar los materiales magnéticamente activos según su respuesta a un campo magnético externo**. Así, estos materiales pueden presentar dos tipos de comportamiento distinto: **Materiales paramagnéticos** ($\chi > 0$), que alinean su magnetización a favor del campo aplicado, o **materiales diamagnéticos** ($\chi < 0$), que se alinean contra el campo aplicado.
- **Materiales diamagnéticos:** Estos materiales son **repelidos por el campo magnético**, esto es, son empujados a regiones en las que éste es más débil. La **susceptibilidad en materiales diamagnéticos** presenta las siguientes **propiedades**:

- Es **negativa** ($\chi < 0$), y su magnitud es **pequeña**, típicamente $\sim 10^{-6}/\text{mol}$
 - χ **depende poco de la temperatura** (salvo a muy bajas temperaturas, cuando los metales diamagnéticos presentan fuertes variaciones de χ con T , y violentas oscilaciones al variar un poco el valor de \mathcal{H} . Esto se llama **efecto Haas – van Alphen**)
 - **Ejemplos** de materiales diamagnéticos: benceno, cloruro sódico, bismuto, etc.
- **Materiales paramagnéticos:** Los metales no–diamagnéticos son típicamente paramagnéticos, esto es, son atraídos por un campo magnético. La **susceptibilidad en materiales paramagnéticos** presenta las siguientes **propiedades**:
- Es **positiva** ($\chi > 0$) y relativamente **grande**, $\sim 10^{-2} - 10^{-3}/\text{mol}$
 - Presenta una **mayor sensibilidad a la temperatura** que en el caso diamagnético.
- En los **materiales paramagnéticos no metálicos**, se encuentra experimentalmente que la susceptibilidad obedece:

$$\chi_{T,P} \sim \frac{1}{T - \theta}.$$

Esta relación se conoce con el nombre de **ley de Curie–Weiss**, siendo θ la **temperatura de Curie**. A temperaturas suficientemente altas, $T \gg \theta$, se obtiene la **ley de Curie**, $\chi \sim 1/T$. Por otra parte, **los metales paramagnéticos tienen un comportamiento más complicado con la temperatura**.

- Algunos **ejemplos de materiales paramagnéticos** son **no–metales** como las sales de transición y las tierras raras o **metales** como el aluminio, el sulfato de cobre, etc.
- Algunos materiales paramagnéticos sufren un **cambio de fase a temperaturas suficientemente bajas a una fase ferromagnética** en la que el material adquiere un momento magnético no nulo aún en ausencia de campo magnético externo.

- Veremos en este tema que el **paramagnetismo y el diamagnetismo** se pueden modelar como **gases ideales de momentos magnéticos** o cargas eléctricas interaccionando con un campo magnético externo. Sin embargo, para modelar los **fenómenos ferromagnéticos** es necesario tener en cuenta la **interacción entre los momentos magnéticos** de cada partícula.

2. Teorema de Bohr – van Leeuwen

- **Teorema:** Un sistema *clásico* de partículas cargadas en equilibrio termodinámico no puede manifestar efectos magnéticos. En otras palabras, el origen del magnetismo de los materiales es *cuántico*.
- **Demostración:** La función de partición canónica clásica es una integral en el espacio de las fases Γ (obviamos la cuenta correcta de Boltzmann por sencillez):

$$Z_N(\beta) = \int_{\Gamma} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})},$$

donde $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ es el Hamiltoniano del sistema. Para simplificar el cálculo, vamos a suponer que nuestro sistema está compuesto exclusivamente por electrones (el magnetismo en la materia se debe principalmente a ellos), aunque la demostración se generaliza fácilmente a varios tipos de partículas cargadas. En presencia de un campo magnético $\mathcal{H} = \nabla \times \mathbf{A}$, los momentos de los electrones se transforman como

$$\mathbf{p}_j \rightarrow \mathbf{p}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{q}_j),$$

donde $\mathbf{A}(\mathbf{q}_j)$ es el potencial vector que representa al campo en la posición \mathbf{q}_j . Realizando ahora el siguiente cambio de variable en la integral para $Z_N(\beta)$:

$$\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} \quad , \quad \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{q}_j) \rightarrow \mathbf{k}$$

se obtiene para la función de partición transformada:

$$Z_N(\beta) = \int d\mathbf{k}_1 \dots d\mathbf{k}_N d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N |J| e^{-\beta H'(q,k)},$$

donde $H'(q, k)$ es el Hamiltoniano en las nuevas variables, y $|J|$ es el jacobiano de la transformación. Se puede demostrar de manera sencilla que este jacobiano es la unidad, $|J| = 1$. Se concluye por tanto que la función de partición transformada $Z_N(\beta)$ no depende explícitamente del campo \mathcal{H} (ni del potencial vector \mathbf{A}), por lo que ninguna propiedad termodinámica del sistema de electrones clásico dependerá del campo magnético. En particular, para la magnetización en la dirección del campo:

$$M_z \equiv \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Z_N(\beta) = 0. \quad \text{QED}$$

3. Paramagnetismo: modelo de dipolos en un campo magnético

- En esta sección vamos a modelar un material magnético como un **sistema ideal de dipolos**, esto es, supondremos que $H = \sum_i H_i$.
- Este modelo ideal sólo tendrá sentido físico cuando los **elementos magnéticamente activos** que componen el material estén lo **suficientemente separados y/o la temperatura sea lo suficientemente alta** para que la energía de interacción dipolo-dipolo sea despreciable respecto a la energía térmica.
- **A bajas temperaturas se hacen importantes las interacciones entre los dipolos**, y se puede producir un **cambio de fase** a estados ferromagnéticos o antiferromagnéticos que no puede ser explicado con un Hamiltoniano ideal (i.e. de elementos independientes).
- Suponemos entonces que nuestro sistema está compuesto por **N dipolos magnéticos**, cada uno con un **momento magnético μ_i de magnitud constante**, con $i \in [1, N]$. Estos dipolos:

- pueden **orientarse libremente**,
 - son **independientes entre sí** (no interaccionan), y
 - están **localizados** en los nudos de una red cristalina, esto es, son **distinguibiles**.
- En presencia de un **campo magnético externo \mathcal{H}** , los dipolos tienden a **orientarse** en la dirección de éste, contribuyendo así a la **magnetización total $\mathbf{M} \equiv \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$** .
 - No tenemos en cuenta otros efectos, así cuando $\mathcal{H} \rightarrow \infty$ el sistema presentará su magnetización máxima, **$\mathbf{M} = N\boldsymbol{\mu}$** .
 - Para valores de **\mathcal{H} finitos**, esperamos que la interacción de los dipolos con el **baño térmico**, consecuencia de las vibraciones de la red en la que están localizados los dipolos, se oponga a la tendencia alineadora del campo magnético y, por lo tanto **la magnetización disminuirá**. **Cuando $\mathcal{H} = 0$ los dipolos se orientarán al azar tendiéndose a $M = 0$** .
 - Para construir el **Hamiltoniano** del modelo de dipolos ideal hemos de tener en cuenta que:
 - Aparte de la agitación térmica, los dipolos son prácticamente estáticos, de modo que **H no contiene términos cinéticos**.
 - La **energía potencial**, debida a la interacción de los dipolos con el campo externo es, en buena aproximación

$$H = - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \mu_z(i) \mathcal{H}$$

donde suponemos que el campo magnético define el eje z .

- El signo asegura la **menor energía para dipolos paralelos a \mathcal{H}** .

- La **función de partición canónica** es

$$Z_N(\beta) = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\mu_z(i)\}} \exp\left(\beta \mathcal{H} \sum_{i=1}^N \mu_z(i)\right) = \prod_{i=1}^N \left[\sum_{\mu_z(i)} \exp(\beta \mathcal{H} \mu_z(i)) \right] = Z_1(\beta)^N$$

donde hemos definido

$$Z_1(\beta) = \sum_{\mu_z} \exp(\beta \mathcal{H} \mu_z)$$

que es la **función de partición de uno de los dipolos**.

- Nótese que la **magnetización promedio** se puede escribir como

$$M_z \equiv \left\langle \sum_{i=1}^N \mu_z(i) \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Z_N(\beta) = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Z_1(\beta)$$

3.1. Modelo clásico de Langevin

- Consiste en suponer que **los dipolos admiten cualquier orientación**, definida por dos ángulos $\theta \in [0, 2\pi]$ y $\varphi \in [0, \pi]$ en 3d. En este caso, si $\mu_z = \mu \cos \theta$, la **función de partición de un dipolo** es

$$Z_1(\beta) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\beta \mu \mathcal{H} \cos \theta} \sin \theta \, d\theta d\varphi = 4\pi \frac{\sinh(\beta \mu \mathcal{H})}{\beta \mu \mathcal{H}}$$

- El **momento magnético medio por dipolo** es por tanto

$$\langle \mu_z \rangle \equiv \frac{M_z}{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Z_1(\beta) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q_1} \frac{\partial Q_1}{\partial \mathcal{H}} = \mu \coth(\beta \mu \mathcal{H}) - \frac{1}{\beta \mathcal{H}} = \mu L(\beta \mu \mathcal{H}),$$

donde $L(x) \equiv \coth(x) - 1/x$ es la **función de Langevin**.

- Nótese cómo la **magnetización** es una función del cociente

$$x \equiv \frac{\mu \mathcal{H}}{k_B T}$$

que mide la **relación** entre la energía (potencial) magnética y la energía térmica.

- Es fácil ver que **cuando** $\mathcal{H} \rightarrow \infty$ entonces $\langle \mu_z \rangle \rightarrow \mu$, de manera que todos los dipolos están alineados con el campo magnético externo. Si $\mathcal{H} \rightarrow 0$ o $T \rightarrow \infty$ entonces $\langle \mu_z \rangle \sim x \sim 1/T$ que es la **Ley de Curie** observada experimentalmente.

3.2. Modelo cuántico

- El tratamiento original de Langevin es susceptible de incorporar el hecho de que, en la práctica, el momento magnético **μ sólo admite ciertas orientaciones en el espacio**, determinadas por los momentos orbitales y de espín totales.
- Más concretamente, la componente de **μ** en la dirección del campo aplicado (**μ_z**) sólo puede tomar los valores

$$\mu_z = g \mu_B m$$

donde $\mu_B = \left| \frac{e \hbar}{2 m_e c} \right|$ es el **magnetón de Bohr**, g es el **factor de Landé**,

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}$$

donde s , ℓ y j son los números cuánticos de espín, orbital y angular, respectivamente, y m es el **número cuántico magnético**, con posibles valores $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$, por lo que sólo son posibles $2j+1$ orientaciones de **μ** .

- En estas condiciones la **función de partición de un dipolo** es

$$Z_1(\beta) = \sum_{m=-j}^j \exp(\beta \mathcal{H} g \mu_B m) = \sum_{m=-j}^j \exp\left(\frac{mx}{j}\right) = \frac{\sinh\left[x\left(1 + \frac{1}{2j}\right)\right]}{\sinh\left(\frac{x}{2j}\right)},$$

donde hemos definido $x \equiv \beta \mathcal{H} g \mu_B j$.

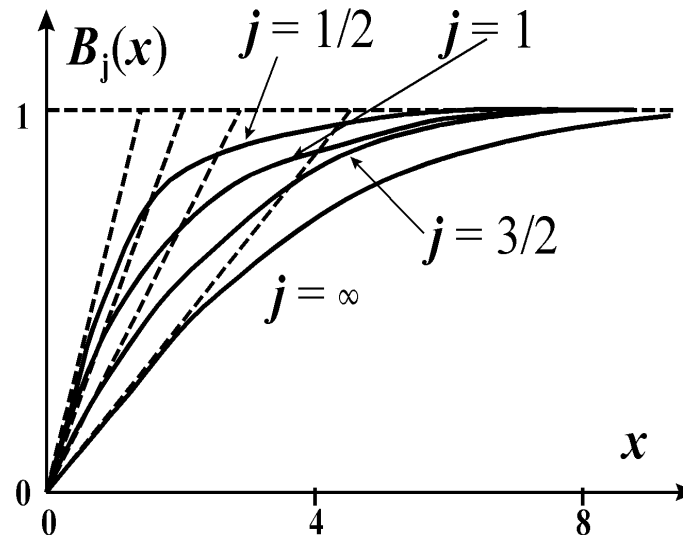
- El **momento magnético medio por dipolo** es entonces

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Z_1(\beta) = g \mu_B j \left\{ \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth\left[x\left(1 + \frac{1}{2j}\right)\right] - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right) \right\} \equiv \mu B_j(x),$$

donde

$$B_j(x) \equiv \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth\left[x\left(1 + \frac{1}{2j}\right)\right] - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right)$$

es la **función de Brillouin de orden j**



■ Veamos algunos **casos particulares**:

- \mathcal{H} intenso y/o T baja: en este caso $x = \mu\mathcal{H}/k_B T \gg 1$, por lo que de acuerdo con figura $B_j(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1$, y por tanto el momento magnético medio tiende a $\langle \mu_z \rangle \rightarrow \mu = \text{máx } |\boldsymbol{\mu}|$, que es un estado de **saturación magnética**.
- \mathcal{H} débil y/o T alta: en este caso $x \ll 1$, y teniendo en cuenta que $\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$ (para $0 < |x| < \pi$), deducimos que $B_j(x) \simeq \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{j}\right)$ (ver líneas discontinuas en figura) y por tanto

$$\langle \mu_z \rangle \simeq \frac{x\mu}{3} \left(\frac{j+1}{j} \right) = \frac{\mu^2}{3k_B T} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \mathcal{H}.$$

Si hay N_0 dipolos por unidad de volumen

$$M_z = N_0 \langle \mu_z \rangle \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3k_B T} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \mathcal{H}$$

y la susceptibilidad sigue la **ley de Curie para temperaturas altas**

$$\chi \equiv \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{\partial M_z}{\partial \mathcal{H}} \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3k_B T} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \sim \frac{1}{T}$$

- **Límite clásico**: El modelo muestra una clara dependencia con el número cuántico j . **El caso clásico se corresponde con el límite $j \rightarrow \infty$** , donde todas las orientaciones son posibles, en el que deberíamos recobrar la teoría clásica de Langevin. Este límite ha de tomarse conjuntamente con $\hbar \rightarrow 0$, de tal manera que

$$\mu = g\mu_B j = g \frac{e\hbar}{2m_e c} j \propto \hbar j$$

permanezca constante. Los dos términos de la **función de Brioullin de orden j** escalan en este límite como

$$\left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth \left[x \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \right] \rightarrow \coth(x)$$

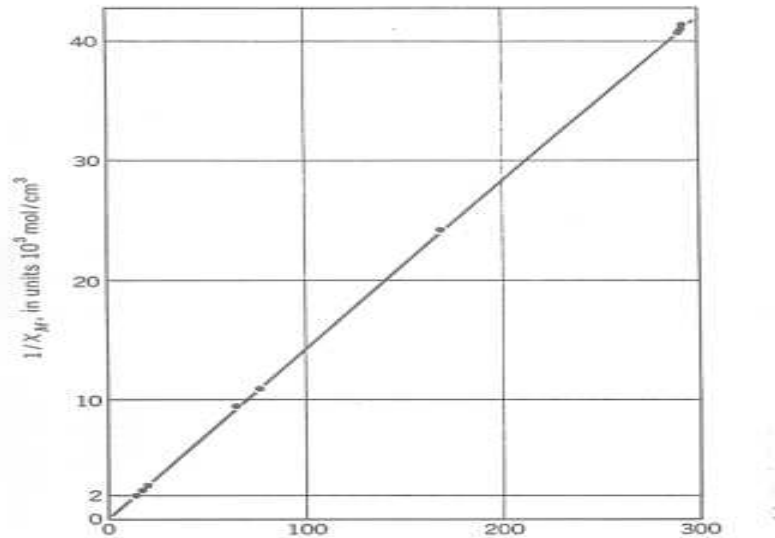
$$\frac{1}{2j} \coth \left(\frac{x}{2j} \right) \rightarrow \frac{1}{2j} \left(\frac{2j}{x} + \frac{x}{6j} + \dots \right) \rightarrow \frac{1}{x}$$

por lo que confirmamos que

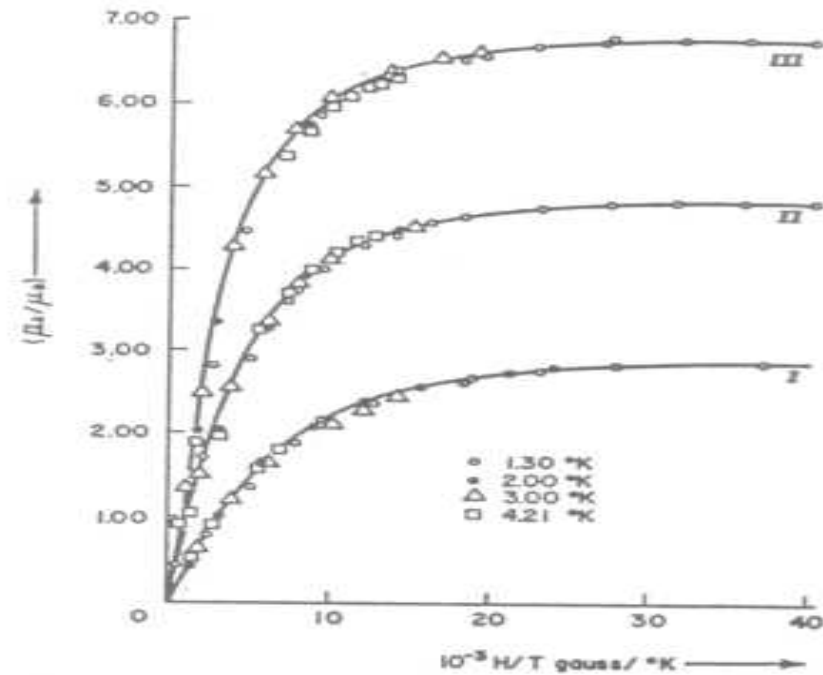
$$\lim_{j \rightarrow \infty} B_j(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = L(x),$$

siendo **$L(x)$** la **función de Langevin** antes definida en el modelo clásico homónimo.

- **Comparación con experimentos:** La validez de la **ley de Curie para la susceptibilidad magnética** ($\chi \sim 1/T$) ha sido comprobada en muchos materiales. Sirva como ejemplo la figura de abajo, que representa $1/\chi$ en función de T para una **sal de gadolinio** $[\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. La línea recta se corresponde con la ley de Curie.



- Las predicciones generales del modelo para el momento magnético medio, $\langle \mu_z \rangle = \mu B_j(x)$, también se comprueban en los experimentos. Por ejemplo, en la figura vemos $\langle \mu_z \rangle / \mu_B$ en función de \mathcal{H}/T . Las curvas son la predicción teórica del modelo de dipolos en cada caso. Los símbolos son datos para, de abajo hacia arriba: (i) *potassium chromium alum* ($j = \frac{3}{2}, g = 2$), (ii) *ammonia alum* ($j = \frac{5}{2}, g = 2$), y (iii) *gadolinium sulphate octahydrate* ($j = \frac{7}{2}, g = 2$).



4. Paramagnetismo: modelo de fermiones de Pauli

- En los modelos anteriores vimos que el ajuste con los experimentos era bueno. Sin embargo, la predicción de esos modelos de saturación magnética cuando la temperatura tiende a cero ($M_z = N\mu$ y $\chi = 0$) no es correcta. Se observa con generalidad que a temperaturas suficientemente bajas la susceptibilidad tiende a una constante no nula.
- Pauli (1927) explicó este desacuerdo como consecuencia de que los electrones de conducción de los metales alcalinos son un gas de Fermi muy degenerado. Pauli razona que como consecuencia del principio de exclusión no puede alcanzarse la saturación magnética a temperatura cero: si dos electrones están en el mismo estado es imposible que tengan sus espines en la dirección \mathcal{H} . Por lo tanto, ha de esperarse una susceptibilidad límite, χ_0 , que será independiente de la temperatura aunque probablemente con fuerte dependencia en la densidad del gas. Veamos ese modelo.
- Sean N fermiones libres de espín $\hbar/2$ y energía

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathcal{H}$$

El momento magnético del electrón es proporcional a su espín que solo puede tener dos estados: es paralelo o antiparalelo a \mathcal{H} . De esta forma la energía de un electrón puede tener (al interactuar con un campo magnético externo) dos valores según sea su espín:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \pm \bar{\mu}\mathcal{H}$$

Pauli sugiere que se estudie el paramagnetismo como una mezcla de dos gases ideales de fermiones, una componente de la mezcla consiste en electrones que tienen todos sus espines positivos y la otra todos negativos.

- Sea n_p^\pm el número de partículas con momento \mathbf{p} cuyo momento magnético es paralelo (antiparalelo) al campo. La energía total del gas es

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\mathbf{p}} \left[\left(\frac{p^2}{2m} - \bar{\mu}\mathcal{H} \right) n_p^- + \left(\frac{p^2}{2m} + \bar{\mu}\mathcal{H} \right) n_p^+ \right] \\ &= \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} (n_p^+ + n_p^-) - \bar{\mu}\mathcal{H} \sum_{\mathbf{p}} (n_p^+ - n_p^-) \\ &= \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} (n_p^+ + n_p^-) - \bar{\mu}\mathcal{H} (N^+ - N^-) \end{aligned}$$

donde hemos definido $N_\pm = \sum_{\mathbf{p}} n_p^\pm$.

- Al ser **fermiones** $n_p^\pm = 0, 1$. Por tanto, la **función de partición** es

$$Z = \sum_{\substack{n_p^\pm=0,1 \\ N=N^++N^-}} \exp(-\beta E)$$

que puede calcularse fijando N^+ (que fija $N^- = N - N^+$), sumando sobre todos los posibles n_p^\pm , y sumando sobre N^+ , desde $N^+ = 0$ hasta $N^+ = N$, esto es,

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N^+=0}^N \left[e^{\beta\bar{\mu}\mathcal{H}(2N^+-N)} \left(\sum_{\substack{n_p^+ \\ (\sum n_p^+=N^+)}} e^{-\beta \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} n_p^+} \right) \left(\sum_{\substack{n_p^- \\ (\sum n_p^-=N^-)}} e^{-\beta \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} n_p^-} \right) \right] \\ &= e^{-\beta\bar{\mu}\mathcal{H}N} \sum_{N^+=0}^N \left[e^{2\beta\bar{\mu}\mathcal{H}N^+} Z_0(N^+) Z_0(N - N^+) \right] \end{aligned}$$

donde

$$Z_0(\mathcal{N}) = \sum_{\substack{n_p=\pm 1 \\ (\sum n_p=\mathcal{N})}} e^{-\beta \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} n_p} \equiv \exp[-\beta A_0(\mathcal{N})]$$

representa la **función de partición de un gas ideal de Fermi de \mathcal{N} partículas sin espín** de masa m , y $A_0(\mathcal{N})$ es la energía libre asociada a este sistema ficticio.

- Tomando **logaritmos**:

$$\frac{1}{N} \ln Z(N) = -\beta \bar{\mu} \mathcal{H} + \frac{1}{N} \ln \sum_{N^+=0}^N \underbrace{\exp[2\beta \bar{\mu} \mathcal{H} N^+ - \beta A_0(N^+) - \beta A_0(N - N^+)]}_{\equiv f(N^+)}$$

- Las propiedades de la distribución $f(N^+)$ nos son familiares, dado que el exponente es extensivo. Aplicando la **aproximación de punto de silla** se obtiene

$$\frac{1}{N} \ln Z(N) = -\beta \bar{\mu} \mathcal{H} + \frac{1}{N} \ln f(\bar{N}^+)$$

donde \bar{N}^+ es el valor de N^+ que hace $f(N^+)$ máximo.

- El **número medio de partículas con espín paralelo en equilibrio, \bar{N}^+** , se sigue de la condición de máximo,

$$2\bar{\mu} \mathcal{H} - \left[\frac{\partial A_0(N^+)}{\partial N^+} \right]_{\bar{N}^+} - \left[\frac{\partial A_0(N - N^+)}{\partial N^+} \right]_{\bar{N}^+} = 0,$$

que equivale a

$$\mu_0(\bar{N}^+) - \mu_0(N - \bar{N}^+) = 2\bar{\mu} \mathcal{H}$$

con $\mu_0(\mathcal{N})$ el potencial químico del sistema ficticio.

- Si definimos ahora el **exceso de partículas con espín paralelo** (r)

$$\overline{N^+} = \frac{1+r}{2}N, \quad \overline{N^-} = \frac{1-r}{2}N,$$

se puede expresar la condición anterior como una ecuación para r ,

$$\mu_0 \left(\frac{1+r}{2}N \right) - \mu_0 \left(\frac{1-r}{2}N \right) = 2\bar{\mu}\mathcal{H}$$

- Por último, conocido $\overline{N^+}$, la **magnetización** se sigue ($\overline{N^-} = N - \overline{N^+}$) de

$$M = \bar{\mu} (\overline{N^+} - \overline{N^-}) \equiv \bar{\mu}Nr, \quad (0 \leq r \leq 1)$$

- Para $\mathcal{H} = 0$, no hay dirección preferida por los espines, luego $M = 0$ y $r = 0$. Si \mathcal{H} es suficientemente pequeño se puede desarrollar alrededor de $r = 0$ para escribir

$$\mu_0 \left(\frac{N}{2} \right) + \frac{r}{2} \left[\frac{\partial \mu_0(xN)}{\partial x} \right]_{x=\frac{1}{2}} + \dots - \mu_0 \left(\frac{N}{2} \right) + \frac{r}{2} \left[\frac{\partial \mu_0(xN)}{\partial x} \right]_{x=\frac{1}{2}} + \dots = 2\bar{\mu}\mathcal{H}$$

de donde podemos despejar r en función de \mathcal{H} . Así obtenemos que la **susceptibilidad magnética** es

$$\chi = \frac{1}{V} \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} = \frac{2\bar{\mu}^2 n}{\left[\frac{\partial \mu_0(xN)}{\partial x} \right]_{x=\frac{1}{2}}}$$

- Para hacer explícito este resultado, hay que usar aquí la **expresión adecuada para el potencial químico** del sistema de partículas sin espín.

- Así, para un sistema de **fermiones cerca del cero absoluto**

$$\mu \simeq \epsilon_F = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad \mu_0(xN) = x^{2/3} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m},$$

donde en la segunda expresión hemos usado que tenemos un sistema de xN partículas. Por otro lado, para el sistema real

$$\epsilon_F^{\text{real}} = \frac{1}{2^{2/3}} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}.$$

Por tanto

$$\left[\frac{\partial \mu_0(xN)}{\partial x} \right]_{x=\frac{1}{2}} = \frac{2^{4/3}}{3} \epsilon_F^{\text{real}}$$

de donde se sigue para la susceptibilidad magnética

$$\chi(T=0) \equiv \chi_0 = \frac{3}{2^{1/3}} \bar{\mu}^2 \frac{n}{\epsilon_F^{\text{real}}}$$

que es no-nula e independiente de T (pero depende de n).

- Para temperaturas bajas, sabemos que

$$\mu \simeq \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]$$

y de un cálculo equivalente al anterior se sigue que

$$\chi \simeq \chi_0 \left[1 - \frac{\pi^2 2^{1/3}}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]$$

5. Diamagnetismo de Landau

- El **diamagnetismo** es consecuencia de la libertad de movimiento que tienen los **electrones en presencia de un campo**. Pero como vimos, por el Teorema de Bohr-van Leeuwen, la teoría clásica es incapaz de explicar efectos magnéticos, luego ha de estar asociado a **fenómenos cuánticos**.
- **Landau (1930)** lo asoció con la **cuantización de las órbitas de las partículas cargadas en presencia de \mathcal{H}** , esto es, con el hecho de que la energía cinética de las partículas asociada con el movimiento perpendicular a la dirección del campo magnético no puede tomar cualquier valor. Esta circunstancia implicaba que existe una **contribución adicional a la susceptibilidad paramagnética**, que es cualitativamente semejante a ésta, pero negativa.
- Sea un **gas de ideal de electrones que interaccionan con \mathcal{H} , sin espín** (ya conocemos las consecuencias de este grado de libertad), y confinado en volumen V . Con la notación usual, el **hamiltoniano de un electrón** es

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2$$

donde $\mathbf{A} = \frac{1}{2}(-y\mathcal{H}, x\mathcal{H}, 0)$. Resolviendo la **ecuación de Schrödinger** obtenemos los siguientes **valores propios**

$$\epsilon(j, p_z) = \frac{e\hbar\mathcal{H}}{mc} \left(j + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m}, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

- Cada nivel energético j tiene una **degeneración**

$$g = L_x L_y \frac{e\mathcal{H}}{hc}$$

Esto es, g niveles $\epsilon(p_x, p_y, p_z)$ cuando $\mathcal{H} = 0$ se transforman en un solo $\epsilon(j, p_z)$ cuando $\mathcal{H} \neq 0$.

- Esta degeneración se estima de la siguiente forma,

$$g = \int \int_{\text{circ.}} dn_x dn_y \underset{p=\frac{h}{L}n}{=} \frac{L_x L_y}{h^2} \int \int_{\frac{e\hbar\mathcal{H}}{mc} j \leq \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} \leq \frac{e\hbar\mathcal{H}}{mc} (j+1)} dp_x dp_y$$

(integrando en coordenadas polares)

$$= \frac{L_x L_y}{h^2} \pi \left[2m \frac{e\hbar\mathcal{H}}{mc} \{(j+1) - j\} \right] = L_x L_y \frac{e\mathcal{H}}{hc},$$

que es una [medida de la libertad que tiene la partícula para acomodar el centro de su órbita en el área \$L_x L_y\$ del espacio físico.](#)

- La [función de partición macrocanónica](#) es

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \sum_{\alpha} \ln \left(1 + z e^{-\beta\epsilon_{\alpha}} \right) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{p_z} g \ln \left[1 + z e^{-\beta\epsilon(j,p_z)} \right] = \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \frac{L_z}{h} L_x L_y \frac{e\mathcal{H}}{hc} \sum_{j=0}^{\infty} \ln \left[1 + z e^{-\beta\epsilon(j,p_z)} \right] \\ &= \frac{V e\mathcal{H}}{h^2 c} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \sum_{j=0}^{\infty} \ln \left[1 + z e^{-\beta\epsilon(j,p_z)} \right] \end{aligned}$$

y se tiene para el [número de electrones en equilibrio](#)

$$N \equiv \left[z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi \right]_{\mathcal{H}, V, T} = \frac{V e\mathcal{H}}{h^2 c} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \sum_{j=0}^{\infty} \frac{z e^{-\beta\epsilon(j,p_z)}}{1 + z e^{-\beta\epsilon(j,p_z)}}$$

- Veamos ahora algunas **implicaciones**. A **temperaturas altas**, si suponemos que la densidad es suficientemente baja, entonces $z \ll 1$, y desarrollando las expresiones anteriores tenemos

$$\begin{aligned} \ln \Xi &\simeq \frac{Ve\mathcal{H}}{h^2c} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \sum_{j=0}^{\infty} z \exp[-\beta\epsilon(j, p_z)] = \frac{zVe\mathcal{H}}{h^2c} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\frac{p_z^2}{2m} - \beta\frac{e\hbar\mathcal{H}}{mc}\left(j + \frac{1}{2}\right)\right] \\ &= \frac{zVe\mathcal{H}}{h^2c} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_z \exp\left(-\beta\frac{p_z^2}{2m}\right)}_{\text{integral gaussiana}} \underbrace{\sum_{j=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\frac{e\hbar\mathcal{H}}{mc}\left(j + \frac{1}{2}\right)\right]}_{\text{serie geométrica}} = \frac{zVe\mathcal{H}}{h^2c} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \left[2 \sinh\left(\beta\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2mc}\right)\right]^{-1} \end{aligned}$$

Por tanto podemos escribir

$$\ln \Xi \simeq \frac{zV}{\Lambda^3} \frac{x}{\sinh(x)},$$

donde $x \equiv \beta\mu_B\mathcal{H}$, siendo μ_B el magnetón de Bohr. Para la **magnetización** encontramos por tanto

$$M \equiv \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln \Xi \right) = -\mu_B N L(x)$$

donde $L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x}$ es la **función de Langevin** que ya apareció antes. De hecho, este resultado coincide con el paramagnético, salvo que ahora es $M < 0$ independientemente del signo de la carga eléctrica de la partícula como se observa en situaciones diamagnéticas.

- **Temperaturas altas, $n \ll 1$ y campos magnéticos débiles:** Entonces $\mu_B\mathcal{H} \ll k_B T \Rightarrow x \equiv \frac{\mu_B\mathcal{H}}{k_B T} \ll 1$, luego

$$M \simeq -\mu_B N \frac{x}{3} = -N \frac{\mu_B^2 \mathcal{H}}{3k_B T}$$

por lo que la susceptibilidad obedece

$$\chi_{\infty} = -\frac{n\mu_B^2}{3k_B T}$$

que es el equivalente magnético de la ley de Curie.

- $k_B T \ll \epsilon_F$ (gas ideal muy degenerado) y \mathcal{H} débil: En este caso tenemos: $\mu \simeq \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]$, de donde

$$z \equiv \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\epsilon_F}{k_B T} + \dots\right) \gg 1.$$

Si, además el sabemos que $\mu_B \mathcal{H} \ll k_B T$, puede aproximarse la suma sobre j de la función de partición por una integral utilizando la [fórmula de Euler-MacLaurin](#)

$$\sum_{j=0}^{\infty} f\left(j + \frac{1}{2}\right) \simeq \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{24} f'(0)$$

obteniendo después de un cálculo sencillo que la [susceptibilidad](#) obedece

$$\chi_0 = -\frac{1}{2} n \mu_B^2 / \epsilon_F.$$

Por tanto otra vez es [independiente de la carga y del mismo orden que el efecto paramagnético](#) cuando $\bar{\mu}$ es del orden de magnitud de μ_B .

- **Efecto Haas-van Alphen (1930)**: para temperaturas muy por debajo de la de Fermi y campos relativamente fuertes, esto es,

$$k_B T \approx \mu_B \mathcal{H} \ll \epsilon_F$$

la **función de partición macrocanónica** presenta un **término oscilatorio** de la forma

$$(\ln \Xi)_{\text{osc}} \propto (\mu_B \mathcal{H})^{3/2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^\ell \cos\left(\frac{\ell\pi}{\mu_B \mathcal{H}} \epsilon_F - \frac{\pi}{4}\right)}{\ell^{3/2} \sinh\left(\frac{\ell\pi}{\mu_B \mathcal{H}} \pi k_B T\right)}$$

de donde se obtiene una **susceptibilidad oscilatoria**

$$\chi_{\text{osc}} = \frac{1}{\beta V \mathcal{H}} \left(\frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln \Xi \right)_{\text{osc}}.$$

Al derivar el logaritmo aparece un coseno en el numerador, que da lugar **violentas oscilaciones de la susceptibilidad** con $1/\mathcal{H}$.

- Estas oscilaciones son despreciables para $\mu_B \mathcal{H} \ll k_B T$, como consecuencia de la función hiperbólica en el denominador, y se obtienen **propiedades suaves en el límite $\mu_B \mathcal{H} \ll k_B T$** tal y como predice el diamagnetismo de Landau.
- Los términos oscilatorios serán apreciables si $\mu_B \mathcal{H} \approx \pi^2 k_B T$, lo que corresponde a $\mathcal{H} \sim 10^5 T$ Oersted. Por tanto, la contribución de estos términos ha de ser observable para campos suficientemente intensos a muy bajas temperaturas, lo que explica las **oscilaciones observadas por primera vez en 1930, conocidas como efecto Haas-van Alphen**.
- Parte de su importancia radica en que el periodo de la oscilación es una función de ϵ_F , lo que **permite determinar experimentalmente la energía de Fermi**.

6. Ferromagnetismo: Modelo de Ising de campo medio

- Ya hemos dicho que **todo material paramagnético se convierte en ferromagnético a bajas temperaturas**. Para explicar ese cambio de fase hemos de abandonar los modelos de gas ideal de dipolos magnéticos e introducir modelos donde exista **interacción entre los momentos magnéticos** de las partículas que componen el sólido. Uno de los modelos más sencillos que explica el cambio de fase para-ferromagnético es el **modelo de Ising** resuelto exactamente en dos dimensiones por **Lars Onsager en 1944**. En esta sección vamos a estudiar una versión simplificada del mismo.

- Sea un conjunto de N partículas con espín $s_i = \pm 1$ que interaccionan entre si por medio del **Hamiltoniano**

$$H_N(\mathbf{s}) = -\frac{J}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i s_j - \sum_{i=1}^N B_i s_i \quad (2)$$

donde $J > 0$ es la constante de acoplamiento (ferromagnético), y B_i son campos magnéticos locales que actúan sobre los espines. Nótese que este hamiltoniano acopla cada espín a todos los demás espines del sistema.

- Para conocer las propiedades termodinámicas del sistema, calculamos la **función de partición canónica**

$$Z_N = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{-\beta H_N(\mathbf{s})} = \sum_{\mathbf{s}} \exp \left[\frac{\beta J}{N} \left(\sum_{i=1}^N s_i \right)^2 + \beta \sum_{i=1}^N B_i s_i \right] \quad (3)$$

- Utilizamos ahora la igualdad

$$e^{\alpha^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathcal{R}} dy \exp \left[-\frac{y^2}{2} + \sqrt{2}\alpha y \right] \quad (4)$$

para convertir el término cuadrático $(\sum s_i)^2$ en un término lineal. Sustituyendo obtenemos

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathcal{R}} dy e^{-y^2/2} \sum_{\mathbf{s}} \exp \left[\sum_{i=1}^N s_i \left(\beta B_i + \sqrt{\frac{2\beta J}{N}} y \right) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathcal{R}} dy \exp \left[-\frac{y^2}{2} + \sum_{i=1}^N \ln \left(2 \cosh \left(\beta B_i + \sqrt{\frac{2\beta J}{N}} y \right) \right) \right] \end{aligned}$$

donde ya hemos realizado la suma explícita sobre todas las configuraciones de espines.

- Para realizar la integral hacemos el cambio de variable $x = y/\sqrt{N}$, obteniendo

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \int_{\mathcal{R}} dx e^{-NG(x)} \quad (5)$$

donde

$$G(x) = \frac{x^2}{2} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \log \left[2 \cosh \left(\sqrt{2\beta J} x + \beta B_i \right) \right] \quad (6)$$

- Podemos extraer el comportamiento de la integral cuando $N \rightarrow \infty$ usando la aproximación de punto de silla. Para ello buscamos el valor de x^* que hace extremal a la función $G(x)$

$$G'(x^*) = \left. \frac{dG(x)}{dx} \right|_{x=x^*} = 0 \quad (7)$$

y desarrollamos la función G alrededor de dicho valor:

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \int_{\mathcal{R}} dx \exp \left[-NG(x^*) - \frac{N}{2} G''(x^*) (x - x^*)^2 + NO(x - x^*)^3 \right]$$

Si realizamos el cambio de variable: $z = \sqrt{N}(x - x^*)$ obtenemos:

$$Z_N = (2\pi)^{-1/2} e^{-NG(x^*)} \int_{\mathcal{R}} dz \exp \left[-\frac{1}{2} G''(x^*) z^2 + O(N^{-1/2}) \right]$$

- De esta forma **la energía libre de Helmholtz** es

$$A = -\frac{kT}{N} \ln Z_N = kTG(x^*) = k_B T \left[\frac{x^{*2}}{2} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \log \left[2 \cosh \left(\sqrt{2\beta J} x^* + \beta B_i \right) \right] \right]$$

donde x^* es solución de la ecuación:

$$G'(x^*) = x^* - \frac{\sqrt{2\beta J}}{N} \sum_{i=1}^N \tanh \left[\sqrt{2\beta J} x^* + \beta B_i \right] = 0$$

- **Caso homogéneo ($B_i = B$):** En este caso la energía libre se escribe:

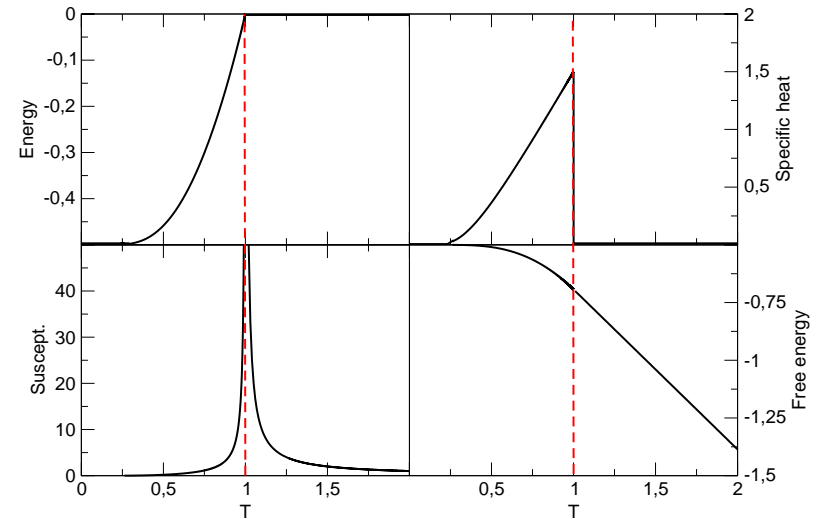
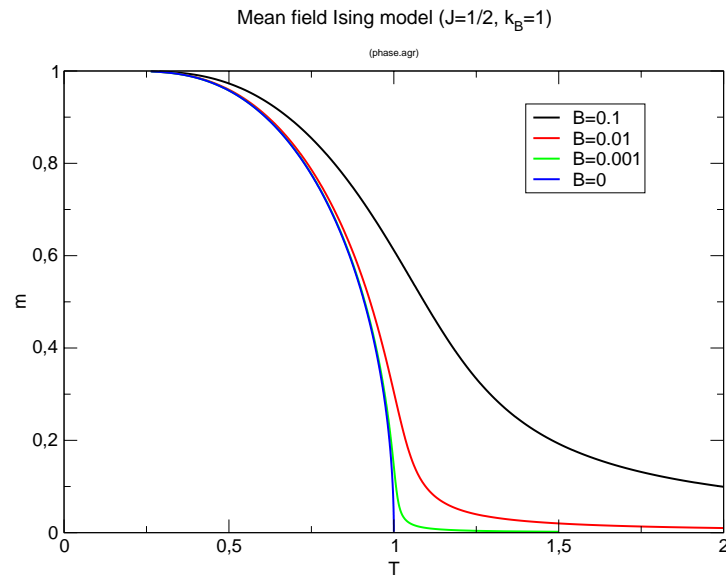
$$A = kT \left[\frac{x^{*2}}{2} - \log \left[2 \cosh \left(\sqrt{2\beta J} x^* + \beta B \right) \right] \right]$$

donde x^* es solución ahora de la ecuación:

$$\frac{x^*}{\sqrt{2\beta J}} = \tanh \left[\sqrt{2\beta J} x^* + \beta B \right]$$

En este caso podemos interpretar físicamente al parámetro x^* :

$$x^* = \sqrt{2\beta m} \quad , \quad m = \langle s_i \rangle$$



donde $\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\mathbf{s}} e^{-\beta H(\mathbf{s})} \dots$ es el promedio canónico, y podemos escribir la energía libre como

$$A = Jm^2 + k_B T \left[\frac{1}{2} \ln(1 - m^2) - \ln 2 \right]$$

donde m es la magnetización promedio que es solución de $m = \tanh [2J\beta m + \beta B]$

- **Ecuación de estado:** $m = m(T, B)$ Observamos en la Fig. de la izquierda que el sistema presenta un **cambio de fase de segundo orden** para $B = 0$. Para $T > T_c = 2J/k_B$ tenemos $m = 0$, mientras que $m \neq 0$ para $T < T_c$. En el punto crítico $T = T_c$ la magnetización es **continua pero no derivable**. Puesto que la energía libre de Helmholtz depende de m esta singularidad se reflejará en todas las magnitudes termodinámicas.

- **Punto crítico:** Para $B = 0$ sabemos que m es solución de la ecuación:

$$m = \tanh [2\beta Jm] \quad (8)$$

cuando $T < T_c$ tenemos $m \neq 0$, pero $m \simeq 0$ cerca de T_c , así que podemos desarrollar esa expresión para m pequeñas

$$m \approx 2\beta Jm - \frac{1}{3} (2\beta Jm)^3 + O(m^5) \quad (9)$$

despejando m obtenemos

$$m^2 = \frac{3}{(2\beta J)^3} (2\beta J - 1) + O(2\beta J - 1)^3 \quad (10)$$

luego si $2\beta J \geq 1$ las soluciones son:

$$m = \pm \frac{3^{1/2}}{(2\beta J)^{3/2}} (2\beta J - 1)^{1/2} \quad (11)$$

El punto crítico es el valor de T_c para el que la magnetización se hace cero,

$$2\beta_c J = 1 \quad \Rightarrow \quad T_c = \frac{2J}{k_B} \quad (12)$$

- **Exponentes críticos:** Desarrollando los observables termodinámicos alrededor de T_c obtenemos sus comportamientos críticos, que obedecen leyes de potencias caracterizadas por diferentes exponentes críticos. Si definimos $\epsilon = (T - T_c)/T_c$, obtenemos

$$\begin{aligned} m &\simeq \pm A_0 \epsilon^{1/2} \Rightarrow \beta = 1/2 & ; & & u &\simeq A_1 \epsilon \\ c &\simeq A_2 \Rightarrow \alpha = 0 & ; & & \chi &\simeq A_3 \epsilon^{-1} \Rightarrow \gamma = 1 \\ m &\simeq A_4 B^{1/3} \Rightarrow \delta = 3 \end{aligned}$$

Observe que los exponentes cumplen la igualdad de Rushbrooke, $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$, y la igualdad de Griffiths, $\alpha + \beta(1 + \delta) = 2$.

- **Fluctuaciones:** Podemos calcular la probabilidad de encontrar un valor m de la magnetización:

$$P_N(m) = \sum_{\mathbf{s}} \frac{e^{-\beta H(\mathbf{s})}}{Z_N} \delta\left(m - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i\right) \quad (13)$$

Se puede demostrar que:

$$P_N(m) = \exp[-N\beta (f(m) - f(m_{eq}))] \quad (14)$$

donde

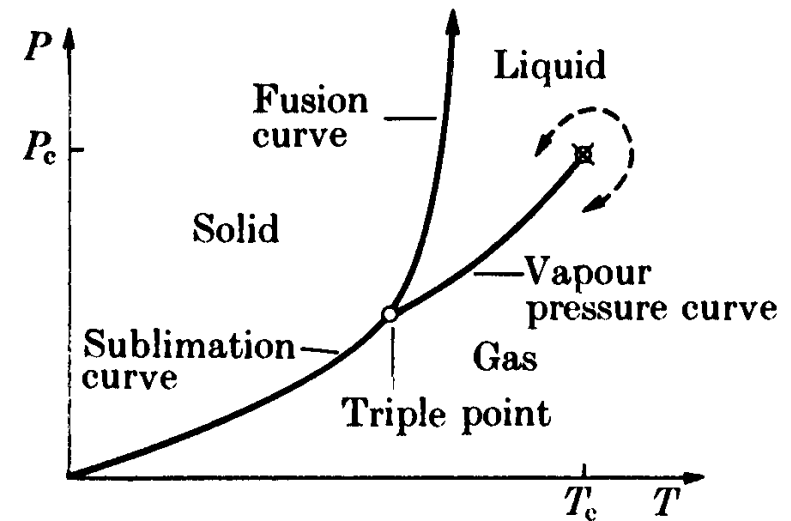
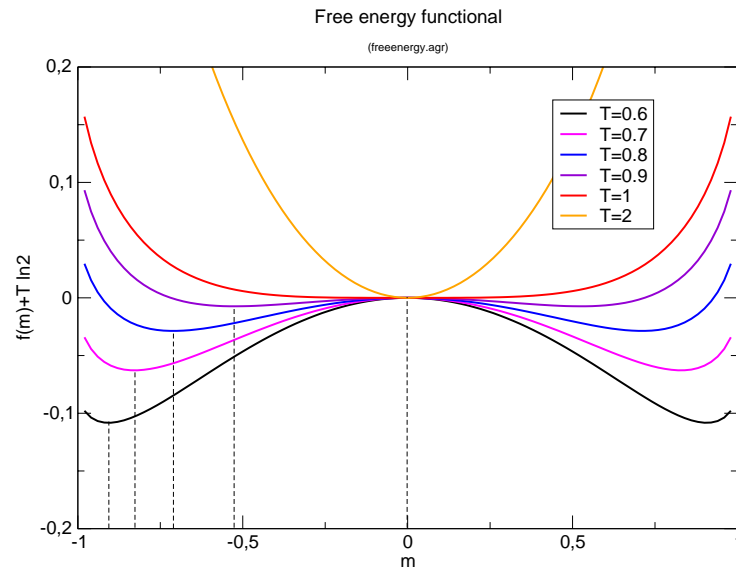
$$f(m) = -Jm^2 + \frac{1}{2\beta} \left[(1-m) \ln \frac{(1-m)}{2} + (1+m) \ln \frac{1+m}{2} \right] \quad (15)$$

donde m_{eq} es el valor de equilibrio, que es solución de

$$\left. \frac{\partial f(m)}{\partial m} \right|_{m=m_{eq}} = 0 \quad (16)$$

Es interesante comprobar que la función $f(m)$ es analítica en m . Sin embargo sus extremales tienen un comportamiento no trivial con la temperatura, ver la Fig. de la izquierda en la siguiente página.

- Por último resaltar el concepto de **ruptura espontánea de la simetría** del sistema. Dado un sistema inicialmente con $m = 0$, si lo colocamos a temperaturas menores que la crítica, éste elegirá uno de los dos estados posibles de equilibrio y el sistema perderá (para esa realización) su simetría \pm . La elección de uno u otro máximo vendrá determinada por las fluctuaciones microscópicas del sistema y no se necesita de ningún agente externo para que ocurra el fenómeno.



(a) Fluid

7. Introducción a los fenómenos críticos

- **Definición de punto crítico:** Es un punto en el que acaba una curva de coexistencia.
- Un punto crítico está asociado a un **cambio de fase de segundo orden**
- Experimentalmente se encuentra que no sólo las **segundas derivadas** son discontinuas, sino que en muchos casos son **divergentes**:
- Las divergencias (en un fluido monocomponente) están asociadas a que en el **punto crítico** coinciden los puntos de inestabilidad de ambas fases con los de coexistencia y, por lo tanto es un **punto de inflexión de la ecuación de estado** $P = P(v, T)$.

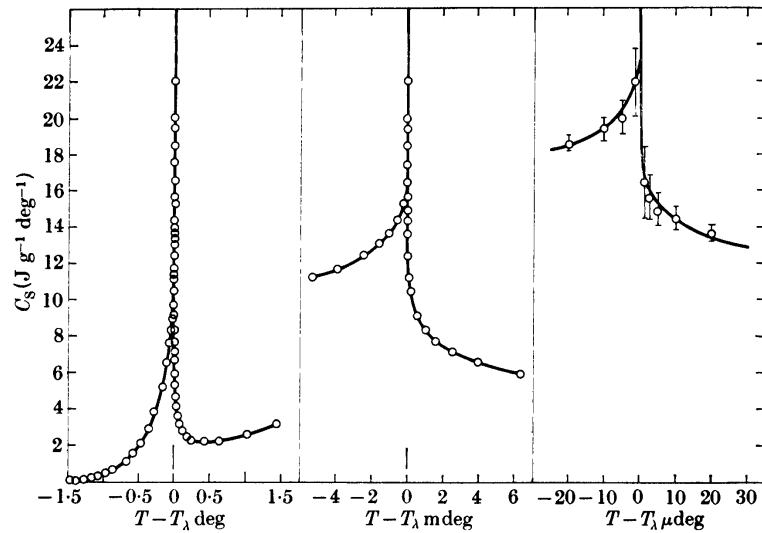
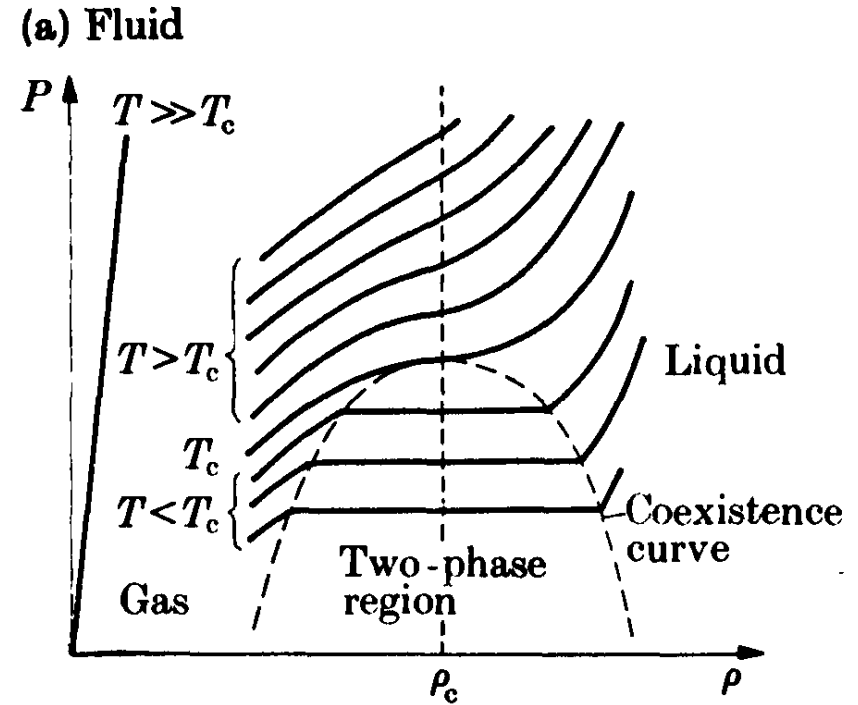


FIG. 1.16. Specific heat of ^4He as a function of $T - T_\lambda$ in K. Notice that the shape of the specific heat curve is rather like the Greek letter λ , whence the origin of the term ' λ -transition'. The fact that the specific heat is only about ten times its 'normal' value even at temperatures only a few microdegrees from T_λ is correlated with the fact that the critical-point exponent is extremely small (in fact, α is probably zero, corresponding to a logarithmic divergence). The width of the small vertical line just above the origin indicates the portion of the diagram that is expanded in width in the curve directly to the right. After Buckingham and Fairbank (1965).



- Por tanto, un punto crítico es solución de las ecuaciones

$$\frac{\partial P(v_c, T_c)}{\partial v_c} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 P(v_c, T_c)}{\partial v_c^2} = 0 \quad (17)$$

donde $P(v, T)$ es la ecuación de estado del sistema para temperaturas por encima del punto crítico (donde no hay coexistencia de fases).

- Los puntos críticos tienen **propiedades muy interesantes**, y que también aparecen en otros campos de la física como en el estudio de las partículas elementales (mediante teoría cuántica de campos). Entre otras **propiedades**, podemos destacar:

1. **Exponentes críticos**: Muchas magnitudes exhiben singularidades en el punto crítico (i.e. son divergentes o tienen derivadas discontinuas). Por ejemplo, sea $f(\epsilon)$ un observable que diverge en el punto crítico, con $\epsilon = (T - T_c)/T_c$. En este caso normalmente se tiene

$$f(\epsilon) \simeq A\epsilon^{-\lambda} \quad (18)$$

A λ se le denomina **exponente crítico**.

2. Existen familias de sistemas físicos diversos cuyas magnitudes termodinámicas se comportan de igual forma cerca de sus puntos críticos (reescaladas con respecto a sus respectivos puntos críticos), esto es, tienen el **mismo conjunto de exponentes críticos**. A cada familia de sistemas se le denomina **clase de universalidad**.
3. Es importante notar que, puesto que la Termodinámica relaciona los distintos observables macroscópicos, si todos los observables reescalados de diversas sustancias que pertenecen a la misma clase de universalidad se comportan de manera idéntica, esto implica que todas esas sustancias son **indistinguibles** cerca del punto crítico. Esta propiedad se denomina **universalidad**.
4. Por ejemplo, **cerca del punto crítico todas las curvas de coexistencia para distintas sustancias son idénticas** (normalizadas a sus respectivas temperaturas y densidades críticas), tal y como se comprueba experimentalmente (ver siguiente Fig. a la derecha)
5. **Invariancia de escala**: en el punto crítico la morfología observada en la sustancia no depende de la escala de observación.

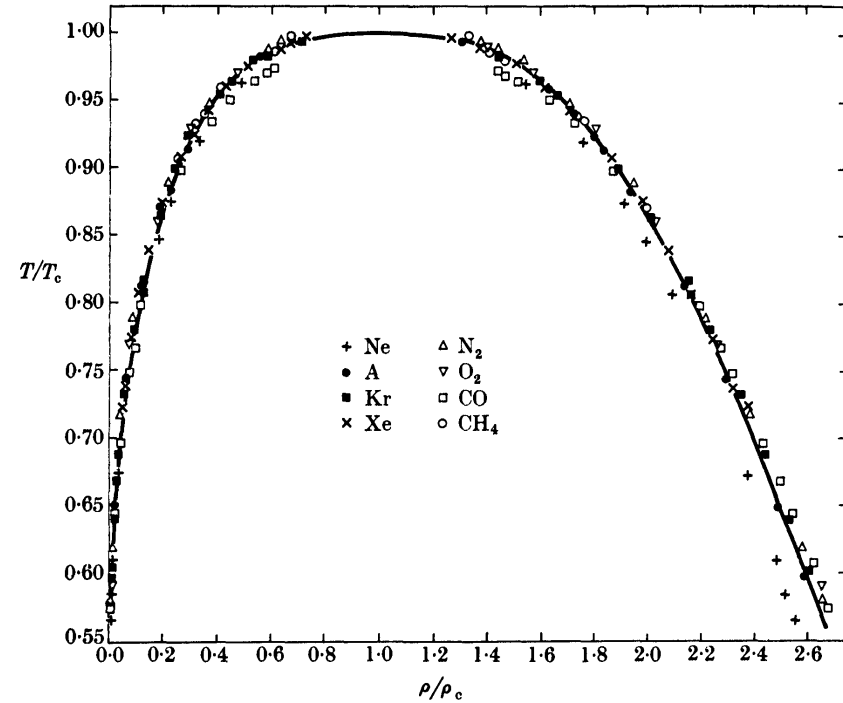
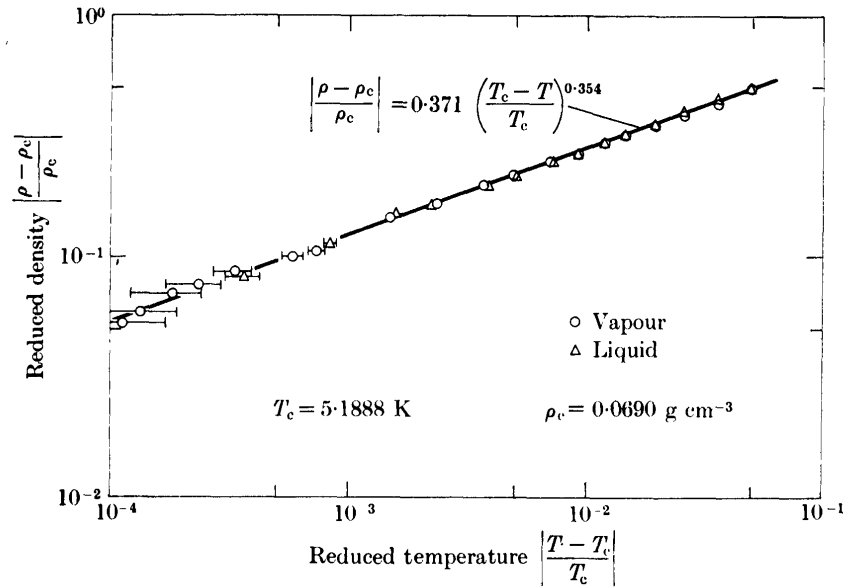


FIG. 1.8. Measurements on eight fluids of the coexistence curve (a reflection of the $P\rho T$ surface in the ρT plane analogous to Fig. 1.3). The solid curve corresponds to a fit to a cubic equation, i.e. to the choice $\beta = \frac{1}{3}$, where $\rho - \rho_c \sim (-\epsilon)^\beta$. From Guggenheim (1945).

- Algunas de las **preguntas** que surgen y necesitan respuesta son:
 - ¿Cómo sistemas diferentes pueden comportarse de igual forma cerca de un punto crítico?
 - ¿Cómo se diferencian sistemas que pertenecen a distintas clases de universalidad?
 - ¿Cuántas clases de universalidad existen?
- Las propiedades críticas se explican utilizando las herramientas de la **Física Estadística** y el **Grupo de Renormalización**.

Summary of definitions of critical-point exponents for fluid systems. Here
 $\epsilon \equiv T/T_0 - 1$

Expo- nent	Definition	Conditions			Quantity
		ϵ	$P - P_0$	$\rho - \rho_0$	
α'	$C_V \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$	< 0	0	0	specific heat at constant volume $V = V_0$
α	$C_V \sim \epsilon^{-\alpha}$	> 0	0	0	
β	$\rho_L - \rho_G \sim (-\epsilon)^\beta$	< 0	0	$\neq 0$	liquid-gas density difference (or shape of coexistence curve)
γ'	$K_T \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$	< 0	0	$\neq 0$	isothermal compressibility
γ	$K_T \sim \epsilon^{-\gamma}$	> 0	0	0	
δ	$P - P_0 \sim \rho_L - \rho_G ^\delta \text{sgn}(\rho_L - \rho_G)$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	critical isotherm
ν'	$\xi \sim (-\epsilon)^{-\nu'}$	< 0	0	$\neq 0$	correlation length
ν	$\xi \sim \epsilon^{-\nu}$	> 0	0	0	
η	$G(r) \sim r ^{-(d-2+\eta)}$	0	0	0	pair correlation function ($d = \text{dimensionality}$)
Δ'_i	$\frac{\partial^i G}{\partial P^i} \equiv G^{(i)} \sim (-\epsilon)^{-\Delta'_i} G^{(i-1)}$	< 0	0	0	successive pressure derivatives of the Gibbs potential $G(T, P)$
Δ_{2i}	$\frac{\partial^{2i} G}{\partial P^{2i}} \equiv G^{(2i)} \sim \epsilon^{-\Delta_{2i}} G^{(2i-2)}$	> 0	0	0	