

### 13. Transiciones de fase continuas

Como definimos en el capítulo 11, una transición de fase se caracteriza por una pérdida de analiticidad en una relación fundamental. En el caso de una transición de primer orden, la pérdida de analiticidad se manifiesta como una discontinuidad en una o mas derivadas primeras de una relación fundamental. En contraposición, una transición de fase es llamada **continua** cuando todas las derivadas primeras de la cualquier relación fundamental son continuas en la región de no analiticidad. Sin embargo, esta caracterización es sumamente general e incompleta, englobando diferentes tipos de transiciones. El tipo mas frecuente de transición continua se conoce como transición de **segundo orden** ó **fenómeno crítico**. Daremos a continuación una breve descripción de la termodinámica de los fenómenos críticos.

#### 13.1. Fenomenología

El paradigma de una transición continua (y de hecho la primera que fué estudiada en profundidad) es la conversión de los sólidos llamados *ferromagnéticos* de un estado *paramagnético* a uno *ferromagnético*, a una temperatura muy precisa llamada temperatura de Curie  $T_c$ . El ejemplo típico es el hierro cuya temperatura de Curie es  $T_c = 1043$  K.

Para  $T > T_c$  el material es paramagnético, es decir, en ausencia de campo magnético externo presenta magnetización nula, mientras que en presencia de un campo debil presenta una magnetización proporcional al campo. En la fase ferromagnética ( $T < T_c$ ) el material se magnetiza aún en ausencia de campo externo, en alguna dirección particular. Decimos que el material presenta *magnetización espontanea*  $\vec{M}_0(T)$ . En algunos materiales la orientación de la magnetización espontánea ocurre al azar. Estos son los feromagnétos *isotrópicos*. En otros materiales, la magnetización espontánea tiende a alinearse preferencialmente en la dirección de alguna dirección particular asociada a la estructura cristalina (llamado eje de magnetización facil); estos se conocen como *ferromagnetos uniaxiales*.

Microscópicamente un sólido magnético puede pensarse como un arreglo regular de momentos magnéticos elementales (spines) en una red cristalina. En el estado paramagnético los momentos elementales apuntan en direcciones aleatorias y por lo tanto la magnetización total (suma de los momentos elementales) es cero. Este es por lo tanto un estado microscópicamente desordenado. Por el contrario, en un estado ferromagnético los momentos se encuentran alineados mayoritariamente en la misma dirección, dando como resultado una magnetización neta no nula. Este es un estado microscópicamente ordenado. Se dice entonces que el sistema presenta **orden de largo alcance**.

La forma típica del módulo de la magnetización espontanea específica  $m_0(T) \equiv |\vec{M}_0(T)|/V$  se muestra en la figura 36. Por otra parte, en presencia de campo magnético externo la magnetización tiende a alinearse con el mismo, en tanto que su módulo presenta una dependencia no-lineal con la intensidad del campo. Notemos que la derivada de  $m_0(T)$  es discontinua en  $T_c$  y esto parece de acuerdo con la clasificación de Ehrenfest (la magnetización es la derivada primera de una energía libre respecto del campo magnético) y de ahí el origen del nombre "segundo orden"; sin embargo, esta no es una simple discontinuidad, ya que para  $T \rightarrow T_c^-$  la derivada primera de  $m_0$  *diverge* con una ley de potencia. Mas precisamente, para  $T \rightarrow T_c^-$

$$m_0(T) \sim (T_c - T)^\beta$$

lo cual define el *exponente crítico*  $0 < \beta < 1$ . Valores típicos medidos arrojan valores del orden de  $\beta \sim 0,36$  (ej., para Fe:  $\beta = 0,37 \pm 0,1$ ; Ni:  $\beta = 0,358 \pm 0,003$ ).

Por otra parte, el calor específico a campo nulo (derivada segunda de la energía libre) diverge en  $T_c$  de la forma

$$C(T) \sim |T - T_c|^{-\alpha} \quad \text{para} \quad \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| \ll 1$$

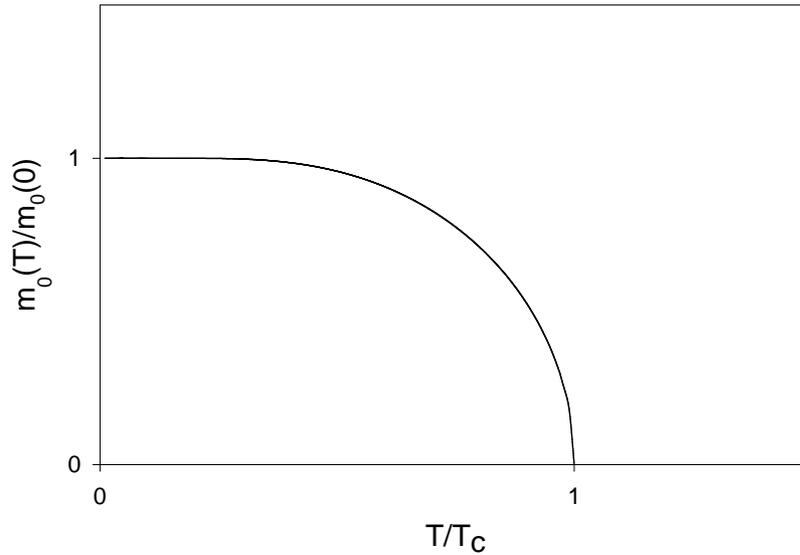


Figura 36: Magnetización espontánea en función de  $T/T_c$  para un material ferromagnético.

$\alpha$  en general es pequeño, ej. para el Ni:  $\alpha = 0,04 \pm 0,12$ . Otra cantidad que diverge con una ley de potencia es la susceptibilidad magnética a campo nulo:

$$\chi(T) = \left( \frac{\partial m}{\partial B} \right)_T \Big|_{B=0} \sim |T - T_c|^{-\gamma} \quad \text{para} \quad \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| \ll 1$$

Por otra parte, a lo largo de la isoterma crítica  $T = T_c$  la magnetización varía con el campo externo con una ley de potencia  $m(B, T_c) \sim B^{1/\delta}$  ( $\delta > 1$ ) cuando  $B \rightarrow 0$  (ver Fig.37). La relación de los diferentes exponentes críticos asociados a la magnetización con los diferentes comportamientos asintóticos se ilustra en la Fig.37.

Otro fenómeno relacionado ocurre en la transición de fase gas-líquido. Esta presenta en el diagrama presión vs. temperatura una línea de primer orden la cual termina en un punto crítico. ¿Qué relación guarda esto con el ejemplo antes mencionado? Podemos entender esta relación analizando el comportamiento del sistema en la región de coexistencia de fases que se muestra en la Fig.38. Tomemos una isoterma arbitraria y sean  $\rho_G(T)$  y  $\rho_L(T)$  las densidades del gas y del líquido respectivamente en la curva de coexistencia. Si ahora aumentamos la temperatura aproximándonos de  $T_c$  la diferencia de densidades  $\rho_L(T) - \rho_G(T)$  tiende a cero, mostrando un comportamiento análogo al de la magnetización espontánea mostrado en la Fig.36. Mas aún, esta diferencia tiende a cero mediante una ley de potencia asintótica (ver Fig.28)

$$\rho_L(T) - \rho_G(T) \sim (T_c - T)^\beta \quad \text{para} \quad \frac{T_c - T}{T_c} \ll 1.$$

Esto en principio podría no tener nada que ver con el otro fenómeno. Sin embargo se observa experimentalmente que el exponente crítico  $\beta$  es el mismo para cualquier sustancia con un valor aproximado de  $\beta = 0,33$ , muy semejante al de ciertos ferromagnetos, tales como Fe y Ni. Mas aún, el exponente  $\beta$  en el punto crítico de la transición gas-líquido resulta independiente de la sustancia particular por la ley de estados correspondientes (ver Fig.28). Pero la analogía no termina ahí. El calor específico también diverge con una ley de potencia en  $T_c$ , esto es, si enfriamos desde  $T > T_c$  manteniendo la densidad constante  $\rho = \rho_c$  tenemos que  $C(T) \sim (T - T_c)^{-\alpha}$ , con valores de  $\alpha$  nuevamente semejantes a los del ferromagneto. Si además consideramos que las variables

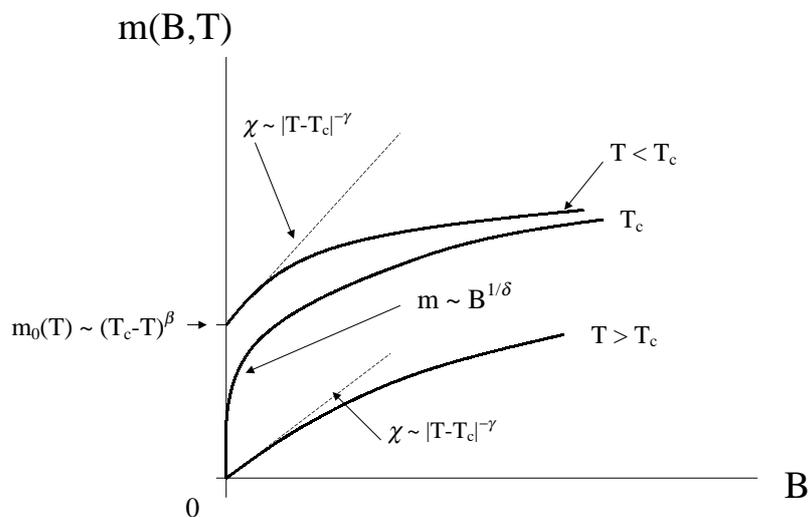


Figura 37: Magnetización específica en función del campo externo  $B$  para diferentes temperaturas y comportamientos asintóticos en torno del punto crítico  $(T, B) = (T_c, 0)$ .

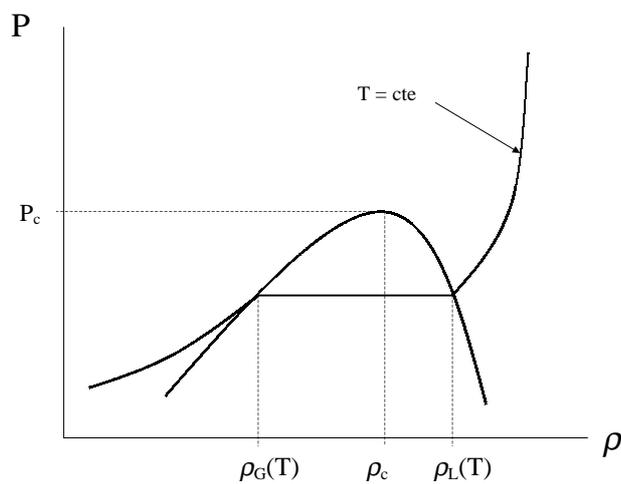


Figura 38: Diagrama de fases presión vs. densidad para la transición gas-líquido.

termodinámicas análogas entre un fluido y un sistema magnético son  $M \rightarrow V$  y  $B \rightarrow P$ , el análogo de la susceptibilidad magnética en el fluido es la compresibilidad isotérmica  $\kappa_T$ . Ya hemos visto que  $\kappa_T$  diverge en el punto crítico. Se observa que la misma presenta el mismo tipo de divergencia que el ferromagneto con un exponente crítico  $\gamma$  también semejante e independiente de la sustancia particular!! Para completar el panorama, a lo largo de la isoterma crítica y en la proximidad del punto crítico, la densidad varía con la presión como  $|\rho - \rho_c| \sim |p - p_c|^{1/\delta}$  y con el mismo exponente crítico que el ferromagneto ( $\delta \approx 5$ ).

Una fenomenología semejante se observa en las cercanías del punto crítico de una mezcla binaria con gap de solubilidad.

Otro fenómeno sumamente interesante que ocurre en el punto crítico de un fluido simple se conoce como **opalescencia crítica**. Si tomamos un fluido transparente encerrado en un recipiente transparente con densidad igual a la crítica y variamos la temperatura, al atravesar el punto crítico el fluido se vuelve opaco con una tonalidad lechosa, retomando su transparencia al continuar variando la temperatura. Este efecto nos dice que en la criticalidad el índice de refracción del fluido varía como resultado de la existencia de fluctuaciones de densidad sobre regiones de diferentes tamaños (burbujas), ya que el fluido dispersa luz en todo el espectro visible. Este efecto está directamente relacionado con la divergencia en la compresibilidad isotérmica. Una compresibilidad infinita dará como resultado que las fluctuaciones de presión (siempre presentes), aún siendo muy pequeñas, provoquen grandes fluctuaciones de densidad.

Este efecto es una clave central en la comprensión de los fenómenos críticos, si bien la explicación de los mecanismos detrás de este fenómeno exceden el alcance del presente curso.

Otro ejemplo de sistema que presenta comportamiento crítico es el  $^4\text{He}$  a bajas temperaturas ( $\sim 2\text{ K}$ ), cuyo diagrama de fases se muestra en la Fig.39a. En un rango de presiones entre valores cercanos al cero y 25 atm., el  $^4\text{He}$  sufre una transición de un estado de fluido normal (llamado He I) a un estado superfluido (llamado He II). En el estado superfluido el  $^4\text{He}$  presenta una serie de propiedades bastante inusuales, como por ejemplo un flujo sin disipación en tubos capilares (a veces llamado efecto fuente). Este fenómeno está estrechamente relacionado a la transición de Bose-Einstein, siendo por lo tanto un fenómeno de origen netamente cuántico. La transición de fluido normal a superfluido se suele llamar *transición  $\lambda$*  debido a la forma característica del calor específico, la cual se muestra en la Fig.39b. La divergencia en el calor específico es en este caso es de tipo logarítmica:

$$C \sim A \log |T - T_\lambda|$$

Existen muchísimos más ejemplos de sistemas que presentan este tipo de transiciones de fase caracterizadas por divergencias con exponentes críticos muy semejantes. Significa esto que los exponentes críticos son independientes (dentro del error experimental) del sistema? La respuesta es no. Puede verse que los sistemas críticos pueden agruparse en categorías, donde los sistemas pertenecientes a una misma categoría presentan todos los mismos exponentes críticos. Este fenómeno se conoce como **universalidad** y las distintas categorías como **clases de universalidad**. La transición para-ferro (en un ferromagneto uniaxial) y el punto crítico de la transición líquido-gas pertenecen a la misma clase de universalidad. El hecho de que sistemas tan diferentes tengan los mismo exponentes críticos nos indica que estamos en presencia de un fenómeno altamente complejo y con implicancias físicas sumamente profundas. De que depende que un sistema presente un dado conjunto de valores para los exponentes críticos? Dicho de otra manera, que propiedades del sistema determinan su pertenencia a una dada clase de universalidad? Para responder a esta pregunta tenemos que introducir algunos conceptos que nos permitan englobar en una misma descripción sistemas de naturaleza diferente.

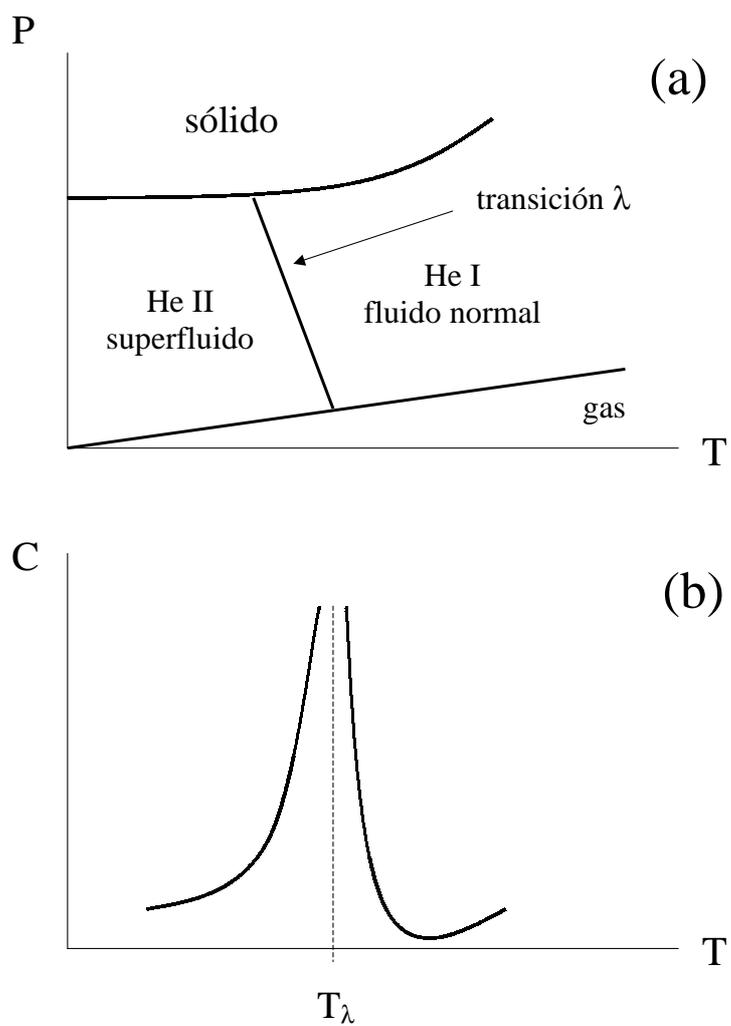


Figura 39: (a) Diagrama de fases presión vs. densidad para el  $^4\text{He}$ ; (b) Calor específico a presión constante vs. temperatura en la transición  $\lambda$ .

### 13.2. Caracterización de las transiciones de fase continuas

Un concepto muy importante para la descripción unificada de las transiciones de fase continuas es el de **parámetro de orden**, el cual fué introducido por Landau. La idea general es que en cualquier transición de fase continua es posible identificar una cantidad macroscópica (esto es, relacionada de alguna manera con parámetros termodinámicos del sistema), la cual se anula idénticamente en una de las fases (generalmente la fase de altas temperaturas  $T \geq T_c$ ) y es diferente de cero en la otra fase (generalmente a bajas temperaturas  $T < T_c$ ). En una transición de fase continua este parámetro es continuo en  $T_c$ , con lo cual tiende a cero continuamente al aproximarnos a  $T_c$  desde temperaturas menores. El ejemplo típico es la magnetización en un ferromagneto. El parámetro de orden no necesariamente es un escalar, pudiendo ser un vector. Vamos a denominar  $D$  el número de componentes del parámetro de orden. En el caso general de un ferromagneto  $D = 3$ , si bien en el caso de ferromagnetos uniaxiales el parámetro de orden se reduce a un escalar. Vamos a denominarlo en forma genérica  $\vec{\phi}$ . En el caso de la transición gas-líquido tenemos que  $\phi = \rho_L - \rho_G$ . Esto permite la definición general del exponente crítico  $\beta$  a través del comportamiento asintótico

$$|\vec{\phi}| \sim (T_c - T)^\beta \quad \text{para } T < T_c$$

Cada parámetro de orden tiene asociado un parámetro *termodinámicamente conjugado*, al cual llamaremos genéricamente  $\vec{B}$ , que tiene la misma dimensión  $D$  del parámetro de orden; sea  $B \equiv |\vec{B}|$ . En el caso en que el parámetro de orden se relaciona de manera directa con una variable termodinámica extensiva (magnetización, densidad ó volumen específico) el parámetro termodinámicamente conjugado es simplemente la variable intensiva que resulta de derivar la energía libre respecto del parámetro de orden (campo magnético ó presión). En otros casos mas complicados, donde el parámetro de orden no esta tan claramente identificado con una variable termodinámica, la identificación del parámetro conjugado puede no ser muy simple.

El punto crítico queda entonces determinado por un par de valores  $(T_c, B_c)$  ( $(T_c, 0)$  para un ferromagneto,  $(T_c, P_c)$  para un fluido, etc.) Podemos entonces definir una susceptibilidad generalizada

$$\chi \equiv \left( \frac{\partial |\vec{\phi}|}{\partial B} \right) \Big|_{T=B_c}$$

Con estas definiciones podemos introducir de manera formal los exponentes  $\gamma$  y  $\delta$  a través de los comportamientos asintóticos:

$$\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma} \quad \text{para } |T - T_c|/T_c \ll 1$$

$$|\vec{\phi}| \sim |B - B_c|^{1/\delta} \quad \text{para } T = T_c$$

Las clases de universalidad están determinadas solo por tres cosas: 1) la dimensión espacial del sistema (sistemas bidimensionales tienen diferentes exponentes que los tridimensionales); 2) la dimensión  $D$  del parámetro de orden y 3) las simetrías del sistema. Por ejemplo, un ferromagneto isotrópico es invariante ante rotaciones arbitrarias del sistema; por el contrario, un ferromagneto uniaxial es invariante ante reflexiones del eje de magnetización fácil, etc.

Existe otro hecho notable y es que los exponentes críticos no son independientes entre sí. Esto podría en principio parecer no tan sorprendente, ya que todos los exponentes se derivan en última instancia de una misma relación fundamental (para un dado sistema). Sin embargo, como expusimos en el primer capítulo del curso, la termodinámica no nos da predicciones precisas acerca del comportamiento cualquier sistema, sino que nos dá cotas para las cantidades medibles. Así, por ejemplo, es posible mostrar que las condiciones de estabilidad termodinámicas imponen que

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$$

(desigualdad de Rushbrooke) y

$$\alpha + \beta(1 + \delta) \geq 2$$

(desigualdad de Griffiths). Sin embargo, dentro del error experimental, se observa que estas relaciones se cumplen como **igualdades para todos los sistemas críticos**. Mas aún, existen varios modelos exactamente solubles en la Mecánica Estadística que presentan fenómenos críticos (el modelo de Van der Waals es uno de ellos); en todos estos modelos se verifica que

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$\alpha + \beta(1 + \delta) = 2$$

Estas igualdades se conocen como **leyes de escala** y constituyen uno de los aspectos claves para la comprensión de la física de los fenómenos críticos.