Cam* Aula - transições de Fase (1)

* Material em power-point.

Teoria fenomenológica de Curie-Weiss

Conforme mostramos anteriores, o paramagnetismo foi explicado classicamente por meio de um modelo de momentos magnéticos localizados não interagentes. Podemos então considerar que os momentos magnéticos estão localizados numa rede cristalina e que se alinham na presença do campo magnético, representados pela seguinte Hamiltoniana

$$\mathcal{H}(\sigma) = -H\sum_{i=1}^{N}\sigma_i$$, onde $\sigma_i = \pm 1$ e

H é o campo magnético.

Vimos que como os átomos estão localizados, podemos fazer o cálculo no ensemble canônico de forma que a função de partição canônica é dada por

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma)} = (e^{-\beta H} + e^{\beta H})^N = (2\cosh\beta H)^N$$

$$\ln Z = N\ln(2\cosh\beta H) \quad \Rightarrow \quad F = -\frac{1}{\beta}\ln Z$$

$$m = -\frac{1}{N}\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = \frac{\operatorname{senh}\beta H}{\cosh\beta H} = \tanh\left(\frac{H}{k_B T}\right)$$

$$m = \frac{\sum_{\{\sigma\}}(\sigma_i)\, e^{+\beta H\sigma_i}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta H}} = +\frac{1}{\beta}\frac{\frac{\partial}{\partial H}Z}{Z} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial H} = -\left(\frac{\partial f}{\partial H}\right)_T$$

Note que para $H=0 \longrightarrow m=0$,

o que significa que o modelo para o paramagneto não apresenta magnetização espontânea.

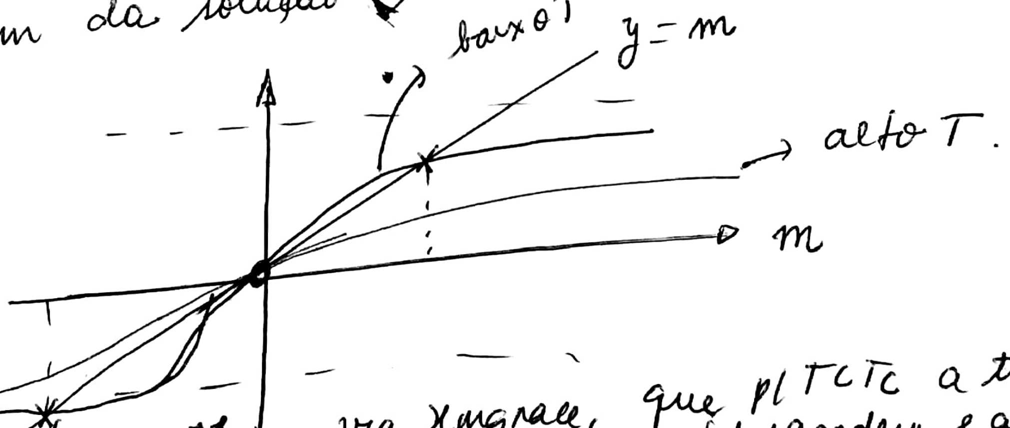
Podemos explicar a ocorrência de magnetização espontânea (isto é, $m \to m_0 \neq 0$ para $H=0$) lançando mão do conceito de campo efetivo (campo médio), introduzido por Curie-Weiss, substituindo $H \longrightarrow H_{ef} = H + \lambda m$, onde λ exprime a influência do campo produzido pelos spins vizinhos de um determinado sítio da rede, (a interação entre os spins produz um campo $\tilde{H}$ proporcional a magnetização), de forma que temos a seguinte equação de estado.

$$H = \frac{1}{\beta}\left[\frac{1}{2}\ln\frac{1+m}{1-m} - \lambda\beta m\right]$$

$$m = \tanh(\beta H + \beta\lambda m),$$

que é conhecida como equação de Curie-Weiss.

Para $H=0$ (caso que nos interessa) podemos ver que para $\beta\lambda > 1$ (baixo T) temos uma solução $m \neq 0$ além da solução trivial ($m=0$)



(* Mostrar as várias isotérmas, via Xmgrace, que p/ $T<T_c$ a transição é de 1ª ordem e que o salto de diminui à medida que $\uparrow T$ até se anular em $\beta\lambda = 1$).

Em particular para $\beta\lambda = 1$, deixamos de ter $m \neq 0$ e a única solução passa a ser $m=0$.

Fisicamente, podemos interpretar $\beta_c \lambda = 1$ como sendo uma transição de fase de 2ª ordem.

Assim $\frac{\lambda}{K_B T_C} = 1 \Rightarrow T_C = \frac{\lambda}{K_B}$ denota o ponto crítico da transição ferromagnética ($m \neq 0$) para transições paramagnética ($m=0$).

2

Para $\beta\lambda > 1$, ou seja, para $T < T_C = \frac{\lambda}{K_B}$ há as soluções adicionais ($\pm m \neq 0$) iguais em módulo simétricas, o que denota o sistema estar na fase ferromagnéticas.

Vamos agora calcular os expoentes críticos:

Perto da criticalidade ($T \approx T_c$, $H \approx 0$), o valor de m é pequeno, de forma que podemos expandir o lado direito da equação $\beta(H + \lambda m) = \tanh^{-1} m =$
$= m + \frac{m^3}{3} + \frac{m^5}{5} + \dots$ e reter apenas os 1os termos.

• Expoente para a magnetização espontânea:

Vimos que $\psi \sim (-t)^{\beta}$ sendo $t = \frac{T - T_c}{T_c}$ e β é o expoente crítico associado ao anulamento do parâmetro de ordem ψ em $T = T_c$.

Para $H = 0$ temos que $\beta\lambda \approx 1 + \frac{m^2}{3}$ ou ainda

$$3(\beta\lambda - 1) = m^2 . \quad \text{Como } \beta_c\lambda_c = 1 \text{ temos}$$

$$3\lambda(\beta - \beta_c) = m^2$$

$$3\lambda\left(\frac{1}{K_B T} - \frac{1}{K_B T_c}\right) = m^2 \Leftrightarrow \frac{3\lambda}{K_B}\,\frac{T_c - T}{T T_c} = m^2$$

Como próximo de $T = T_c \Rightarrow \frac{\lambda}{K_B T} \approx 1$ temos

$$m^2 = 3(-t) \quad \text{ou} \quad m = \pm\sqrt{3}\,(-t)^{1/2}, \text{ onde}$$

o expoente β vale $\beta = \frac{1}{2}$.

• Expoente para a suscetibilidade magnética.

Como $\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T$ podemos derivar ambos os lados da equação acima, de forma que

$$\beta\left(\frac{\partial H}{\partial m}+\lambda\right) = 1 + m^2 + m^4 + \dots$$

e a transição de fase ocorre em $T=T_c$ para x | temos $H=0$

Como $\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T$, segue que

$$\beta(\chi^{-1}+\lambda) = 1+m^2+m^4+\dots$$

Vamos analisar dois casos $\begin{cases} T<T_c \\ T>T_c \end{cases}$

Para $T<T_c$ $m^2 \sim -3t$ de forma que

$$\beta(\chi^{-1}+\lambda) = 1-3t = \frac{1}{K_B T}(\chi^{-1}+\lambda) = 1+3\frac{T_c-T}{T_c}$$

pois $T \simeq T_c$.

$$\chi^{-1} = -\cancel{K_B T_c} + \cancel{K_B T} + 3K_B(T_c-T)$$

$$= +2K_BT_c - 2K_BT$$

$$= +2K_B(T_c-T) \Leftrightarrow \chi = +\frac{1}{2K_B}\frac{T_c}{T_c-T}\cdot\frac{1}{T_c}$$

$$\chi \simeq +\frac{1}{2K_BT_c}(-t)^{-1}, \quad \chi \sim (-t)^{-\gamma} \text{ onde } \gamma = 1.$$

definindo o expoente crítico $\gamma = 1$

Para $T>T_c$ $m=0$, de forma que

$$\beta(\chi^{-1}+\lambda)=1 \Rightarrow \chi^{-1} = K_BT - \lambda$$

$$\chi^{-1} = K_BT - K_BT_c \Leftrightarrow K_B(T-T_c)$$

$$\chi = \frac{T_c}{K_B(T-T_c)}\cdot\frac{1}{T_c} = \frac{1}{K_BT_c}(t)^{-1}$$

de forma que

$$\chi \sim (t)^{-\gamma} \text{ onde } \gamma = 1,$$

Onde tanto para $T < T_c$ quanto $T > T_c$ temos $\gamma = 1$.

De uma maneira geral, podemos descrever o comportamento da suscetibilidade a campo nulo da seguinte forma

$$\chi(T, H=0) \sim \begin{cases} C_+ \, t^{-\gamma} & (T > T_c) \\ C_- \, (-t)^{-\gamma} & (T < T_c). \end{cases}$$

No presente caso, $\dfrac{C_+}{C_-} = 2$.

- Outro expoente crítico, que descreve o comportamento da isoterma crítica com $T = T_c$, é obtido de forma que

$$\beta_c H + \cancel{\overbrace{\beta_c J}^{1} m} = \cancel{m} + \frac{1}{3} m^3 + \cdots$$

Portanto, temos a forma assintótica,

$$H \sim \frac{k_B T_c}{3} m^3, \text{ de onde vem } \delta = 3,$$

uma vez que este expoente é definido de forma que $m(T = T_c, H) \sim H^{1/\delta}$, onde δ é o expoente crítico associado.

A partir do parâmetro de ordem podemos obter a energia livre. Isto vai ser importante tanto no estudo da coexistência de fases quanto no estudo das transições de fase por meio da teoria de Landau, conforme faremos no futuro.

Vamos começar pela energia livre no caso dos sistemas magnéticos, cuja estrutura é + simples devido à simetria do parâmetro de ordem.

Sendo $m = m(T,H) = -\left(\frac{\partial g}{\partial H}\right)_T$ ou ainda

$g(T,H) = -\int m\, dH$.

Podemos também, a partir de $g(T,H)$ obter a energia de Helmholtz magnética $f(T,m) = g(T,H) + mH$, onde

$$H = \left(\frac{\partial f}{\partial m}\right)_T .$$

(Vale a pena usar $f(T,m)$ cujos mínimos nos indicam a região de coexistência de fases)

Da equação de Curie-Weiss invertida cuja expansão em série de Taylor é dada por termos que

$$H = \frac{1}{\beta}\tanh^{-1} m - \lambda m = \frac{1}{\beta}\left(m + \frac{m^3}{3} + \frac{m^5}{5} + \dots\right) - \lambda m$$

expansão em série de Taylor.

Utilizando a expansão acima e integrando termo a termo temos:

$$f(T,m) = f_0(T) + \frac{1}{2\beta}(1-\beta\lambda)m^2 + \frac{1}{12\beta}m^4 + \frac{1}{30\beta}m^6 + \dots$$

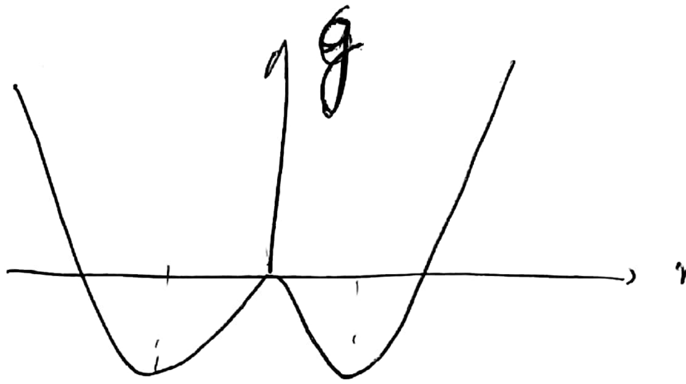
Conforme veremos adiante, ao contrário dos fluidos a expressão acima contém apenas potências pares. Isto pode ser entendido em termos da da simetria do parâmetro de ordem com relação ao campo magnético.

A energia livre de gibbs por partícula é dada por

$$g(T,H) = \min_m \{ g(T,H;m) \} = \min_m \{ f(T,m) - mH \}$$

$$(\beta\lambda > 1) \quad = f_0(T) - mH + \underbrace{\frac{1}{2\beta}(1-\beta\lambda)}_{A_2} m^2 + \underbrace{\frac{1}{12\beta}}_{A_4} m^4 + \ldots$$

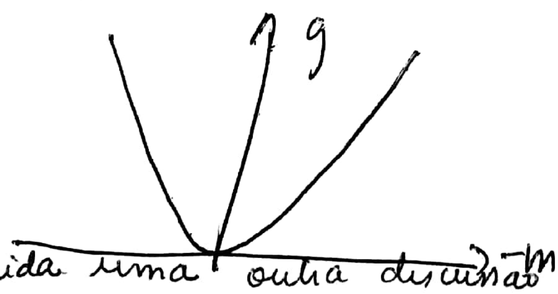
Abaixo de $T = T_c$, para $H = 0$, observamos dois mínimos para $m \neq 0$, correspondendo à existência de magnetização espontânea (Neste caso os coeficientes $A_2 < 0$ e $A_4 > 0$)



Para $T = T_c$, os mínimos em $m \neq 0$ desaparecem, indicando o ponto crítico. (Neste caso os coeficientes $A_2 = 0$ e $A_4 > 0$)

Para $T > T_c$, existe somente um mínimo em $m = 0$, indicando a fase paramagnética

(Neste caso os coeficientes A_2 e $A_4 > 0$)



Faremos em seguida ~~uma~~ outra discussão em termos da fenomenologia de Landau. Vamos obter agora a energia livre de gibbs para o gás de van-der-Waals. (material avanço)

A partir da relação $p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$ e da equação de estado

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$ podemos encontrar a energia livre de Helmholtz dada por

$$p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \Rightarrow f(T,v) = -\int p\, dv + f_0(T) =$$

$$= -RT \ln(v-b) - \frac{a}{v} + f_0(T).$$

A energia livre de Gibbs $g(T,P)$ pode ser obtida a partir da energia livre de Helmholtz por meio da minimização de forma que $g(T,P) = \min_v \{\underbrace{f(T,v) + pv}_{g(T,P;v)}\}$

onde $g(T,P;v) = -RT\ln(v-b) - \frac{a}{v} + f_0(T) + pv$

Em torno do ponto crítico, o parâmetro de ordem é pequeno, de forma que o volume de uma das fases é próximo de v_c. Expandindo a energia livre (o funcional energia livre acima) em torno de v_c temos

$$g(T,P;v) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n(T,P)\,\psi^n, \quad \text{onde } \psi = v - v_c \text{ e}$$

$$v_c = 3b.$$

onde $g_0 = -RT\ln(3b-b) - \frac{a}{3b} + f_0(T) + 3bp$

$$= -RT\ln 2b - \frac{a}{3b} + f_0(T) + 3bp.$$

$$g_1 = \left(\frac{\partial g(T,P;v)}{\partial v}\right)\Bigg|_{v=v_c} = \left(-\frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} + p\right)\Bigg|_{v=3b}$$

$$= -\frac{RT}{2b} + \frac{a}{9b^2} + p$$

(6)

$$g_2(T,p) = \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 g(T,p;v)}{\partial v^2}\right)\Bigg|_{v=v_c} = \frac{1}{2}\left[\frac{RT}{4b^2} - \frac{2a}{27b^3}\right]\Bigg|_{v=3b}$$

$$= \frac{RT}{8b^2} - \frac{a}{27b^3}$$

$$g_3(T,p) = \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 g(T,p;v)}{\partial v^3}\right)\Bigg|_{v=v_c} = \frac{1}{6}\left[-\frac{2RT}{8b^3} + \frac{6a}{81b^4}\right]$$

$$g_4(T,p) = \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 g(T,p;v)}{\partial v^4}\right)\Bigg|_{v=v_c} = \frac{1}{24}\left(\frac{6RT}{(v-b)^4} - \frac{24a}{v^5}\right)\Bigg|_{v=3b} =$$

$$= \frac{1}{24}\left(\frac{3}{8}\frac{RT}{b^4} - \frac{24a}{243b^5}\right) = \frac{RT}{64b^4} - \frac{a}{243b^5}$$

Podemos escrever os coeficientes acima em termos das quantidades $t = \frac{T-T_c}{T_c}$, $\Delta p = \frac{p-p_c}{p_c}$, onde $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ e $p_c = \frac{a}{27b^2}$ de forma que

$T = \frac{8a}{27Rb}(1+t)$ e $p = \frac{a}{27b^2}(1+\Delta p)$. Assim;

$$g_1(T,p) = -\frac{R}{2b}\cdot\frac{8a}{27Rb}(1+t) + \frac{a}{9b^2} + \frac{a}{27b^2}(1+\Delta p)$$

$$= -\frac{4at}{27b^2} + \frac{a\Delta p}{27b^2}$$

$$g_2(T,p) = \frac{R}{8b^2}\cdot\frac{8a}{27Rb}(1+t) - \frac{a}{27b^3} = \frac{a}{27b^3}t$$

$$g_3(T,p) = \left[-\frac{R}{24b^3}\cdot\frac{8a}{27Rb}(1+t) + \frac{a}{81b^4}\right] = -\frac{a}{81b^4}t$$

$$g_4(T,p) = \frac{\cancel{R}}{64b^4}\cdot\frac{8a}{27\cancel{R}b}(1+t) - \frac{a}{243b^5} = \frac{a}{1944b^5} + \frac{at}{216b^5}$$

Notemos que neste caso, ao contrário do ferromagneto, existe um termo proporcional a ψ^3, que aparece no termo g_3.

Da mesma forma que no ferromagneto, os coeficientes g_1, g_2 e g_3 anulam no ponto crítico ($t=0$ e $\Delta p=0$) e $g_4>0$ (o que pode ser visto substituindo $t=0$ e $\Delta p=0$ nos coeficientes acima).

Como eles se anulam no ponto crítico e há ainda uma certa arbitrariedade na escolha do parâmetro de ordem, podemos efetuar uma translação em ψ a fim de eliminarmos o termo cúbico e deixar a energia livre de gibbs mais simétrica, como há no caso do ferromagneto.

Escrevendo $\psi' = \psi - c$ onde $\psi = \psi' + c$, desejamos encontrar c tal que o termo cúbico desapareça, de forma que

$$g(T,p;\psi') = g_0 + \underbrace{g_1(\psi'+c)}_{1} + \underbrace{g_2(\psi'+c)^2}_{2} + \underbrace{g_3(\psi'+c)^3}_{3} + \underbrace{g_4(\psi'+c)^4}_{4}.$$

$$1 = g_1\psi' + g_1 c$$

$$2 = g_2(\psi'^2 + 2\psi' c + c^2)$$

$$3 \quad g_3(\psi'^3 + 3\psi'^2 c + 3\psi' c^2 + c^3)$$

$$4 \quad g_4(\psi'^4 + 4\psi'^3 c + 6\psi'^2 c^2 + 4\psi' c^3 + c^4).$$

Como desejamos eliminar a dependência com ψ'^3

na expansão da energia livre de Gibbs devemos ter que

$$(g_3 + 4g_4 c)\psi'^3 = 0 \quad \text{ou}$$

$$c = -\frac{g_3}{4g_4}.$$

Reagrupando os termos temos que

$$g(T,P;\psi') = g_0 + \underbrace{(g_1 + 2g_2 c + 3g_3 c^2 + 4g_4 c^3)}_{A_1}\psi' + \underbrace{(g_2 + 3g_3 c + 6g_4 c^2)}_{A_2}\psi'^2 + g_4 \psi'^4,$$

onde
$$A_1 = g_1 + 2g_2\left(-\frac{g_3}{4g_4}\right) + \frac{3g_3^3}{16g_4^2} + 4g_4\left(-\frac{g_3}{4g_4}\right)^3$$

$$= g_1 - \frac{g_2 g_3}{2g_4} + \frac{3g_3^3}{16g_4^2} - \frac{1}{16}\frac{g_3^3}{g_4^2} = g_1 - \frac{g_2 g_3}{2g_4} + \frac{g_3^3}{8g_4^2}$$

$$A_2 = g_2 + 3g_3\left(-\frac{g_3}{4g_4}\right) + 6g_4\left(-\frac{g_3}{4g_4}\right)^2$$

$$= g_2 - \frac{3g_3^2}{4g_4} + \frac{3}{8}\frac{g_3^2}{g_4} = g_2 - \frac{3}{8}\frac{g_3^2}{g_4}$$

$$A_4 = g_4$$

Assim

$$g(T,p;\psi) = A_0 + A_1\psi + A_2\psi^2 + \psi^4$$

Para que o ponto crítico seja estável A_1 e A_2 devem se anular na criticalidade.

e $\frac{\partial^2 g}{\partial \psi^2} > 0 \Rightarrow$

$$\frac{\partial g}{\partial \psi} = A_1 + 2A_2\psi + 4\psi^3 = 0.$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \psi^2} = 2A_2 + 12\psi^2$$

Para $A_1 = 0$, $\psi = 0$ e $\psi^2 = -\frac{A_2}{2}$

estável para $A_2 > 0$.

Para $\psi \neq 0$ a solução $\frac{\partial^2 g}{\partial \psi^2} = 2A_2 + 12\left(-\frac{A_2}{2}\right)$

$$= -4A_2,$$

que é estável para $A_2 < 0$.