

Física Estadística

4º curso Licenciatura de Físicas. 2011-2012

Lección 3: Introducción a la teoría de los cambios de fase: teoremas de Yang y Lee.

- Introducción.
- Ceros de la función de partición.
- Teoremas de Yang y Lee.
- Consecuencias. Cambios de fase.

1. Introducción.

Para que un sistema **permanezca en una fase** (estado homogéneo de equilibrio), es condición necesaria que la ecuación de estado satisfaga los **criterios de estabilidad**. Así por ejemplo para un fluido simple se ha de cumplir:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0 \quad (1)$$

Si se satisfacen esos criterios, la homogeneidad del sistema es estable tanto frente a perturbaciones externas como internas.

Pero la naturaleza de algunos sistemas es tal que estas condiciones dejan de verificarse para ciertos valores de (por ejemplo) T , llegando un momento (al ir variando el estado del sistema) en el que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (2)$$

Esta situación se detecta experimentalmente con facilidad pues, a partir de ese estado, el sistema comienza a **separarse en dos fases** que coexisten en equilibrio, por ejemplo, una fase líquida y otra vapor (*recordar la divergencia de las fluctuaciones en el punto crítico*).

Se dice que el sistema sufre un **cambio de fase** o que hay una **transición entre fases**.

El estudio experimental de estos cambios de fase nos ha enseñado que vienen asociadas, casi por definición, con discontinuidades, divergencias u otros comportamientos no-analíticos de ciertas magnitudes termodinámicas tales como calores específicos y susceptibilidades.

Por ejemplo, en la transición líquido-vapor diverge la compresibilidad isoterma,

$$K_T = - \left[v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]^{-1},$$

lo que se manifiesta en la **opalescencia crítica**.

Estas situaciones son muy interesantes en todas las ramas de la física actual (y en otras disciplinas). En este momento no nos interesa la fenomenología asociada sino:

- En qué condiciones el formalismo de la Mecánica Estadística, *sin recurrir a modelo concreto alguno*, es capaz de dar cuenta de un cambio de fase .
- Cuándo es capaz (si lo es) de reproducir esos comportamiento no-analíticos que las caracterizan.

Éste es, esencialmente, el contenido de la teoría de Yang y Lee de la que vamos a ver sus puntos más importantes y algunas de sus implicaciones.

2. Una duda razonable.

En principio sería razonable pensar que el formalismo desarrollado pudiera no ser capaz de reflejar el fenómeno de los cambios de fase. De hecho, vamos a ver cómo el formalismo más general no los refleja (lo que pondrá en evidencia que sólo el caso $V \rightarrow \infty$ es físicamente relevante).

Supongamos, por ejemplo, un sistema clásico de N partículas confinadas en un volumen V descritas por el hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Psi(1, \dots, N)$$

con

- $\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ es la energía cinética de las partículas libres.
- Ψ es la parte de energía potencial que suponemos sólo depende de las posiciones y puede escribirse $\Psi = \sum_{i < j} \varphi_{ij}$ con φ_{ij} potenciales (efectivos) entre dos cuerpos.

La función de partición canónica, una vez realizadas las integraciones sobre los momentos, es

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \Psi}, \quad \Lambda = \sqrt{h^2 / 2\pi m k_B T},$$

que tendrá buen comportamiento en sus argumentos y es real y positiva, $Z_N > 0 \forall N$ (y tomamos $Z_0 \equiv 1$ por convenio). De aquí puede escribirse la colectividad macrocanónica:

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N \geq 0} z^N Z_N(V, T), \quad z \equiv e^{\mu / k_B T}.$$

La presión y el volumen específico vienen entonces dados por:

$$\beta P = \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V, T)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{\partial}{\partial \ln z} \left[\frac{1}{V} \ln \Xi(z, V, T) \right].$$

Son una ecuación de estado paramétrica del sistema con parámetro z . Notemos que hemos utilizado que $v = V / \langle N \rangle$ es aquí un parámetro independiente de V . La segunda ecuación se sigue entonces de que $\langle N \rangle = \Xi^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} \Xi$ y $\frac{1}{v} = n = \langle N \rangle / V$.

En este contexto nos preguntamos, desde un punto de vista puramente matemático y general, por el comportamiento de $P = P(v)$ para un valor fijo de V .

Empezamos notando que, para moléculas reales en un V fijo:

- Existe un límite superior para N , N_m , esto es, un número máximo de partículas que puede empaquetarse en V , debido al núcleo fuertemente repulsivo de los potenciales reales.
- Se tiene en la práctica que $N_m \propto V / \sigma^3$, donde σ es una medida de ese núcleo (por ejemplo, el radio de la esfera dura).

En consecuencia,

$$Z_N(V, T) = 0, \quad N > N_m(V)$$

esto es, esos estados tienen una energía infinita) y, a todos los efectos prácticos, Ξ es un polinomio en z de grado máximo $N_m(V)$:

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{N_m} z^N Z_N(V, T)$$

cuyos coeficientes son definidos reales y positivos. Notemos que estos coeficientes sólo pueden determinarse conociendo φ (si sabemos calcular la integral Z_N). En lo que sigue, determinaremos propiedades generales importantes sin llegar a determinarlos.

Sean

$$z_k = z_k(V, T), \quad k = 1, 2, \dots, N_m$$

las N_m raíces de la ecuación algebraica:

$$\sum_{N=0}^{N_m} Z_N(V, T) z^N = 0. \quad (3)$$

Se tiene que:

- z_k dependen de V y T , pues las Z_N tienen esa dependencia.
- z_k son generalmente números complejos y, si reales, han de ser negativos: no puede satisfacerse la ecuación anterior con z real y positivo pues los Z_N son reales y positivos.
- z_k han de distribuirse en el plano complejo con simetría respecto del eje real: han de aparecer necesariamente por parejas, esto es, z_k y su complejo conjugado z_k^* .
- Podemos escribir Ξ en función de sus ceros:

$$\Xi(z, V, T) = \prod_{k=1}^{N_m} \left(1 - \frac{z}{z_k}\right), \quad z > 0,$$

donde los ceros no pueden estar en la parte positiva del eje real.

Pero los ceros de Ξ son los puntos singulares del potencial termodinámico, $\frac{1}{V} \ln \Xi(z, V, T)$, y, en consecuencia, de P y de $1/v$.

Luego, tanto P como $1/v$, son funciones analíticas de z en una región del plano complejo que incluye el eje real positivo y, en consecuencia,

P es función analítica de v en una región del plano v -complejo que incluye el eje real positivo.

Notar que, dado su significado físico, los parámetros v y $z = e^{\mu/kT}$ son definidos reales y positivos en Física, luego

la presión o cualquier otra magnitud, que siempre puede obtenerse a partir de ésta en la colectividad macrocanónica, **NO** puede presentar comportamientos no-analíticos físicamente relevantes, como los que caracterizan a los cambios de fase, para un valor finito de V pues no hay entonces singularidades en el eje real positivo.

Antes de ver en qué condiciones pueden aparecer singularidades, notamos:

- Lo anterior es extensible a sistemas cuánticos:

- Las relaciones entre P , v , Z_N y Ξ son independientes del tipo de mecánica que satisfacen los constituyentes.
- La forma de Z_N difiere, pero siguen siendo válidas las propiedades generales necesarias:

- * El hamiltoniano H es el mismo, salvo que \vec{p}_i se interpreta ahora como el operador momento de la partícula i .
- * El núcleo esfera rígida en Ψ requiere ahora que se anule cualquier función propia de H si las moléculas se solapan.
- * Se tiene (por ejemplo; hay ahora otros formalismos):

$$Z_N(V, T) = \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(1\dots N) e^{-\beta H} \psi_{\alpha}(1\dots N)$$

que también satisface las propiedades requeridas.

- $Z_N \geq 0 \forall N$ y $Z_0 = 1$, luego ($\forall z$ real y positivo, el rango físico), $\Xi = 1 + \dots \geq 1$ y

$$\beta P = \frac{1}{V} \ln \Xi \geq 0.$$

- Como consecuencia de la definición de N_m , el volumen específico mínimo (debido a la impenetrabilidad de las moléculas) es finito:

$$v = \frac{V}{N} \geq \frac{V}{N_m} \equiv v_m > 0.$$

- Hemos visto en teoría de fluctuaciones que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{V, T} = - \frac{k_B T}{V} \frac{1}{v} \frac{\langle N \rangle^2}{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}, \quad (4)$$

que es necesariamente < 0 , como requieren los criterios de estabilidad para valores finitos de V .

- En definitiva,

$$\left. \begin{array}{l} P \geq 0 \\ \partial P / \partial v < 0 \\ \text{ausencia de singularidades} \end{array} \right\} \implies \left. \begin{array}{l} \text{el sistema se encuentra en una} \\ \text{fase bien definida, siempre} \\ \text{la misma por todo el eje real} \end{array} \right|$$

Conclusión:

Para un sistema, sea clásico o cuántico, con V finito, por grande que éste sea, el formalismo general de la Mecánica Estadística implica una ecuación de estado $P(v)$ —o bien $H(M)$ si se trata de un sistema magnético, etc.— con buen comportamiento en el eje real positivo.

Además, el sistema ha de encontrarse, para valores dados de V y T , en una fase bien definida a lo largo del eje real positivo, no pudiendo aparecer en éste un cambio de fase o coexistencia de fases.

Pero sugiere que podría tenerse $\partial P/\partial v \sim \mathcal{O}(1/V)$ en alguna región del diagrama termodinámico, de modo que $\partial P/\partial v$ sería ciertamente pequeña para un sistema macroscópico, para el que $V \sim \mathcal{O}(10^{24})$ típicamente, y se seguiría P prácticamente constante (en escala macroscópica), tal como se observa en una coexistencia de fases en el laboratorio.

Es decir, se plantea la posibilidad de que el formalismo refleje cambios de fase sólo en el caso de sistemas macroscópicos que, como vimos, requieren ser representados en este contexto con la condición $V \rightarrow \infty$ (para evitar influencia de las condiciones en los límites o efectos superficiales). Más explícito, los modelos han de considerarse en el límite termodinámico:

$$V \rightarrow \infty, \quad N \rightarrow \infty, \quad \frac{V}{N} \text{ finito e igual al volúmen específico dado.}$$

En estas condiciones, la ecuación de estado paramétrica es:

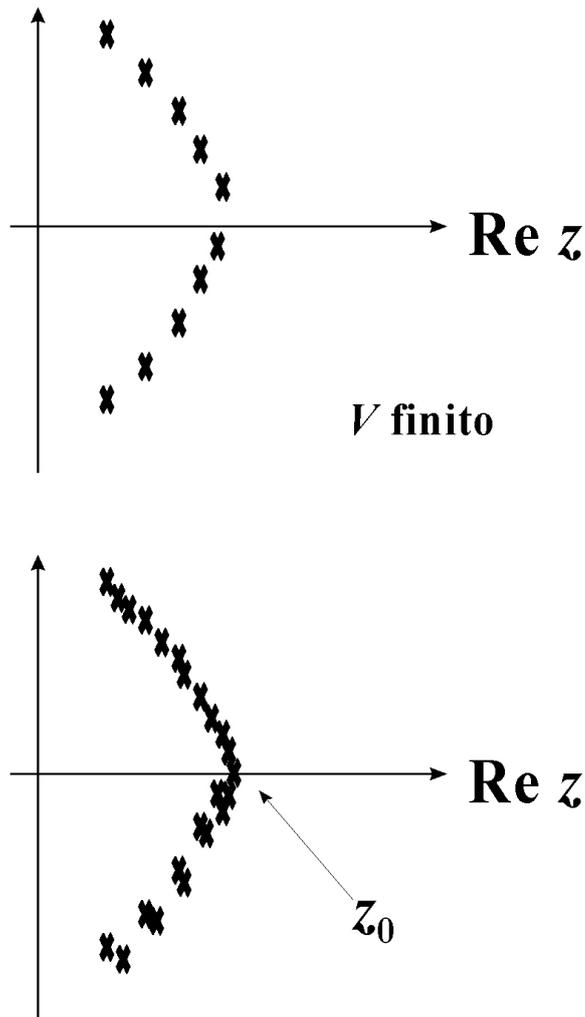
$$\beta P = \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \ln \Xi(z, V, T) \right] \quad (5)$$

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial \ln z} \left[\frac{1}{V} \ln \Xi(z, V, T) \right] \right\} \quad (6)$$

donde el límite ha de entenderse en sentido estrictamente matemático; en particular, las operaciones límite termodinámico y $\partial/\partial z$ pueden no conmutar.

¿Cómo es posible que, en el límite termodinámico, puedan aparecer cambios de fase?

Supongamos que, para V finito, los ceros de $\Xi(z, V, T)$ están distribuidos en el plano complejo (sin caer en el eje real positivo):



Sabemos que, para potenciales muy generales el número de ceros, $N_m \propto V/\sigma^3$ o, al menos, crece con V , y que los ceros son $z_k = z_k(V, T)$, de modo que se moverán continuamente por el plano z al variar V .

Esto es, al crecer V , la distribución inicial de ceros se va haciendo más densa. En estas condiciones, puede ocurrir que, para $V \rightarrow \infty$, acabe eventualmente haciéndose continua, de modo que aparezca un punto z_0 de acumulación de ceros en el eje real, es decir, una **singularidad esencial aislada: que se correspondería con un cambio de fase a temperatura T_C tal que $z_0 = e^{\mu/kT_C}$.**

Recordar que un punto de acumulación de ceros sólo puede conducir a:

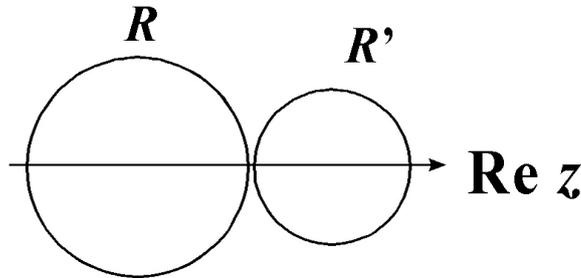
- una función idénticamente nula, que no es nuestro caso, o
- una singularidad esencial aislada como, por ejemplo, la función $\text{sen}(1/z)$, para la que $z = 0$, es el límite de la sucesión de ceros $z = 1/n\pi$

$$(n = \pm 1, \pm 2, \dots)$$

(Por el contrario, $\tan(1/z)$ tiene polos en los puntos $z = 2/n\pi$, $n = \pm 1, \pm 3, \dots$, y, por tanto, $z = 0$, es un punto de acumulación de la sucesión de polos, es un punto singular esencial no aislado.)

Sea una región R en el plano z que contiene un segmento del eje real positivo libre de ceros de $\Xi(z, V)$ para cualquier valor de V . En consecuencia, $P \geq 0$ y $\partial P/\partial v < 0$ en R , de modo que el sistema se encuentra en una fase homogénea única por todo R .

Si admitimos la posibilidad indicada anteriormente, podríamos definir varias regiones R, R', \dots de este tipo, sin solapamiento entre ellas, cada una correspondiente al sistema en cada una de sus posibles fases:



Los cambios de fase se corresponderían al paso de una región a la otra, de modo que para estudiarlos sólo tenemos que analizar la ecuación de estado al variar z a lo largo del eje z pasando de una región a otra.

Ésta es la idea fundamental de la teoría de Yang y Lee, idea que está contenida esencialmente en dos teoremas:

3. Primer Teorema de Yang y Lee.

Primera parte:

Existe la función límite

$$F_{\infty}(z, T) \equiv \beta P(z, T) = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \ln \Xi \right) \quad (7)$$

$\forall z$ real y positivo, y este límite es independiente de la forma del sistema (por supuesto, excluyendo casos patológicos en los que la superficie crece

más rápidamente con el V que $V^{2/3}$).

Este resultado ya ha sido demostrado en estos mismos términos en otra lección bajo condiciones muy generales sobre el potencial, así que suponemos que el teorema ha sido ya demostrado.

- Notar que, de hecho, esto se ha demostrado por etapas: para potenciales *estables* y *moderados*, \exists la energía libre $a(v, T)$ en el límite termodinámico y es convexa en v .
- como corolario, se sigue que \exists la presión canónica $P = -(\partial a / \partial v)_T$ en el límite termodinámico.
- independientemente, se ha establecido la igualdad entre las funciones canónicas y las macrocanónicas en el límite termodinámico.
- Se sigue así la existencia de F_∞ y su independencia de la forma.

Segunda parte:

$F_\infty(z, T)$ es una función continua monótona creciente de z (además de ser real y definida positiva)

El que $F_\infty(z)$ sea creciente en z es consecuencia de la definición anterior y de que la relación

$$\Xi(z, V) = \sum_{N=0}^{N_m} z^N Z_N(V)$$

es válida, por definición, $\forall V$.

Para que $F_\infty(z)$ sea función continua de z sólo nos falta probar que su derivada (logarítmica) permanece acotada $\forall V$:

$$\begin{aligned} z \frac{\partial \Xi}{\partial z} &= z \frac{\partial}{\partial z} (1 + z Z_1 + z^2 Z_2 + \dots) = z Z_1 + 2z^2 Z_2 + \dots = \sum_{N=1}^{N_m} N z^N Z_N \\ &\stackrel{Z_N > 0}{\leq} N_m \sum_{N=1}^{N_m} z^N Z_N < N_m \left(1 + \sum_{N=1}^{N_m} z^N Z_N \right) = N_m \Xi \\ \frac{\partial}{\partial \ln z} \left(\frac{1}{V} \ln \Xi \right) &= \frac{1}{V} \frac{1}{\Xi} z \frac{\partial \Xi}{\partial z} < \frac{N_m}{V} \text{ por ej } \frac{1}{V} \text{ const } \frac{V}{\sigma^3} = \text{const } \frac{1}{\sigma^3} < \infty. \end{aligned}$$

4. Segundo Teorema de Yang y Lee.

Sea una región R del plano complejo z , tal que incluya un segmento del eje real positivo y no contenga ceros para cualquier V (incluyendo $V \rightarrow \infty$).

Se sigue que, $\forall z \in R$, la función

$$F(z, V) \equiv \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V) \quad (8)$$

converge uniformemente para $V \rightarrow \infty$ hacia un límite que es función analítica en R . Más aún, las operaciones

$$\frac{\partial}{\partial \ln z} \quad \text{y} \quad \lim_{V \rightarrow \infty}$$

conmutan en R

Para demostrar este teorema es necesario probar un lema previo que está demostrado en el artículo original de Yang y Lee:

Lema:

Consideremos la serie

$$S_V(z) = \sum_{l=0}^{\infty} b_l(V) z^l$$

donde $|b_l(V)| \leq A\sigma^{-l}$ con A, σ constantes. Supongamos que

$$\lim_{V \rightarrow \infty} S_V(z)$$

existe para todo $z \in [-\sigma, \sigma] \in \mathbf{R}$. Entonces:

- (a) El límite en V de los coeficientes existe: $\lim_{V \rightarrow \infty} b_l(V) = b_l(\infty)$
- (b)

$$\lim_{V \rightarrow \infty} S_V(z) = \sum_{l=0}^{\infty} b_l(\infty) z^l$$

$\forall |z| < \sigma$ y la serie es convergente en ese dominio.

A partir de aquí es muy sencillo demostrar el segundo teorema de Yang y Lee. Esto es, tenemos que demostrar que $F(z, \infty)$ es una función analítica para todo z perteneciente al dominio R que contiene ningún cero de la función de partición.

Prueba del Teorema 2:

Tomemos un punto η en el dominio R perteneciente al plano complejo y dibujemos un círculo con centro en η y radio σ de forma que en el círculo

y en su interior no existan ceros de $\Xi(z, V)$. Asi

$$\Xi(z, V) = \prod_{i=1}^M \left(1 - \frac{z}{z_i}\right) = \prod_{i=1}^M \left(1 - \frac{y}{y_i}\right) \frac{y_i}{z_i}$$

donde hemos realizado el cambio de variables $y = z - \eta$ y ahora $|y_i| > \sigma \geq |y|$. Asi obtenemos:

$$F(z, V) = \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^M \ln \frac{y_i}{z_i} + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^M \ln \left(1 - \frac{y}{y_i}\right)$$

si desarrollamos el segundo término obtenemos la serie:

$$F(z, V) = \sum_{l=0}^{\infty} b_l z^l$$

donde

$$b_0 = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^M \ln \frac{y_i}{z_i} \quad , \quad b_l = -\frac{1}{Vl} \sum_{i=1}^M \frac{1}{y_i^l}$$

Vemos que

$$|b_l| \leq \frac{M}{V} \frac{1}{l\sigma^l}$$

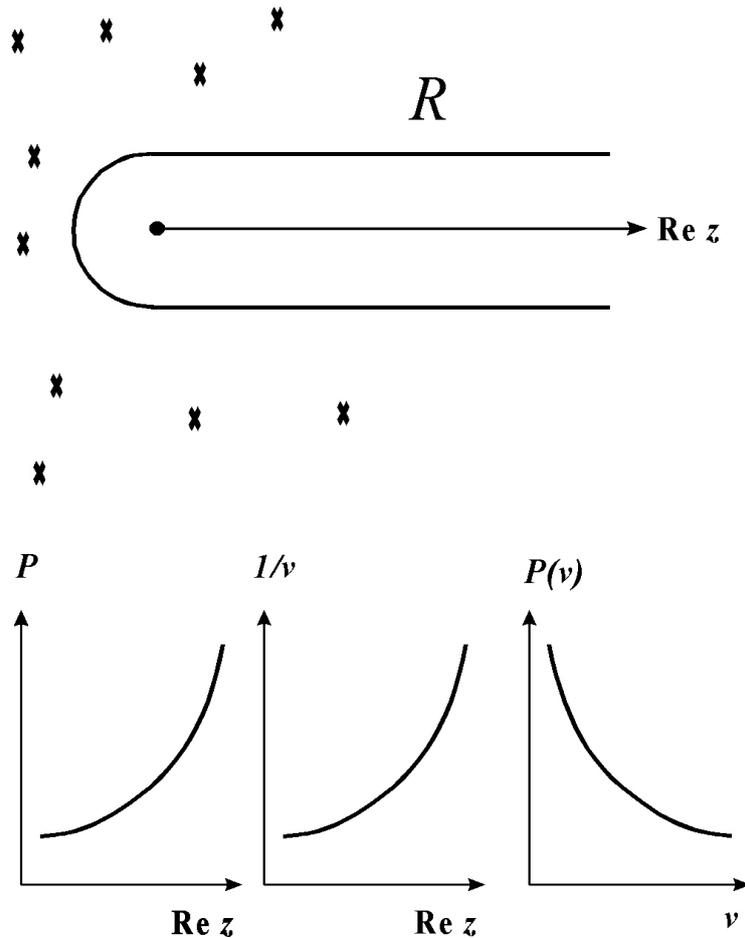
puesto que M/V está acotado y $l \geq 1$ tenemos que $|b_l| \leq A\sigma^{-l}$. Ahora podemos aplicar el Lema y acabamos de demostrar que $F(z, V)$ tiene límite, existe y la serie es convergente cuando $V \rightarrow \infty$ en ese dominio. Esto es, F es una función analítica en ese círculo.

Podemos iterar el proceso tomando un punto del interior del círculo como centro de un nuevo círculo que no contenga ningún cero de la función de partición y podemos ir extendiendo y probando la propiedad de analiticidad de F para todo el dominio R con lo que demostramos el teorema.

Algunas consecuencias:

Para acabar de entender el alcance de estos teoremas, recordemos que una *fase* del sistema puede definirse como una colección de estados correspondientes a valores de z contenidos en una región R como la del segundo teorema.

Para esta fase, el Teorema nos dice que $F(z, V)$ converge uniformemente para $V \rightarrow \infty$ hacia $F_\infty(z)$, y esto implica que uno puede intercambiar las



operaciones *límite* y *derivada* en la ecuación para $1/v$, y se sigue que la ecuación de estado paramétrica del sistema es:

$$P(z) = kTF_{\infty}(z), \quad \frac{1}{v(z)} = \frac{\partial}{\partial \ln z} F_{\infty}(z)$$

$\forall z \in R$, esto es, para la fase en consideración.

La continuidad analítica de estas funciones en R implica evidentemente que el sistema ha de encontrarse en toda esa región en una fase única.

Pero existe la posibilidad de que ocurran cambios de fase, esto es, de que aparezcan singularidades en esas funciones, si movemos la variable z más allá de los límites de R (en particular, siguiendo el eje real positivo para ceñirnos a valores físicos de z) y nos encontramos con un punto de acumulación de los ceros z_k .

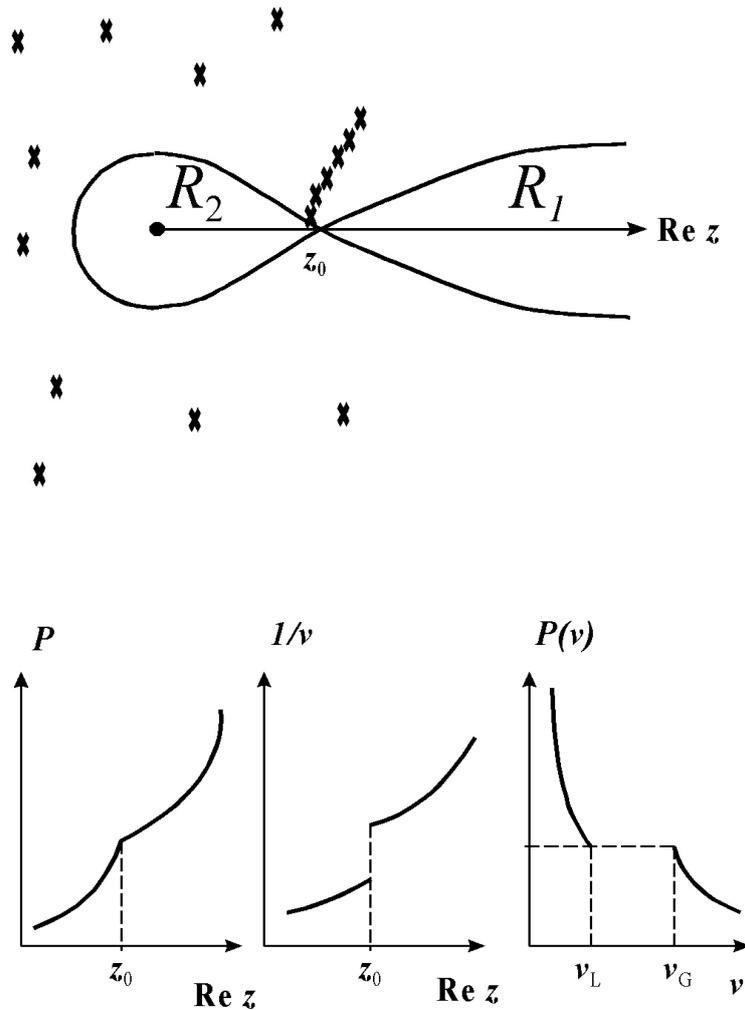
Veamos las posibilidades más sencillas de este tipo que pueden presentarse:

- Eje real positivo limpio de ceros para R finito, luego puede que no se

presenten singularidades para $V \rightarrow \infty$, y podamos tomar R como se indica:

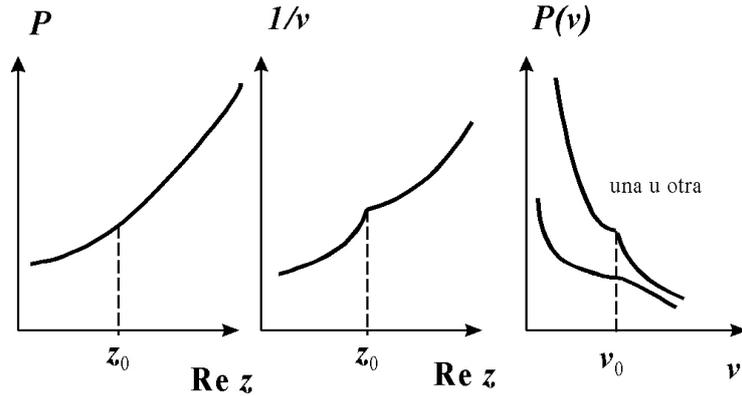
Como vimos, esto quiere decir que el sistema se encuentra en una fase única $\forall z$ y $\forall T$ que se corresponde con esta situación.

En este caso, $P(z)$ y $1/v(z)$ tienen un buen comportamiento y, eliminando z , se tendrán isothermas con pendiente negativa: Experimenten-



talmente, esto ocurre para $T > T_C$, donde la T crítica puede coincidir con 0K si el sistema no presenta cambio de fase.

- Pero puede ocurrir que uno de los ceros $z_k(V)$ se aproxime a z_0 en el eje real positivo para $V \rightarrow \infty$. En este caso, hay que distinguir dos regiones R_1 y R_2 que no pueden contener ceros: Se sigue de los teoremas de Yang y Lee que el sistema puede presentarse en dos fases, para $z < z_0$ y $z > z_0$, respectivamente.



$P(z)$ ha de ser continua en $z = z_0$, como consecuencia del primer teorema, pero su primera derivada, $1/v$, puede ser discontinua: Eliminando z entre las dos ecuaciones se sigue $P(v)$ con la forma indicada en el gráfico anterior.

A este tipo de **cambio de fase** se le llama **de primer orden**, con una región (v_L, v_G) de coexistencia de las fases.

Esta situación la presentan típicamente los fluidos para $T < T_C$.

Notar: Si hay cambio en el volumen específico, tal como se implica en este caso, ha de ser tal que $1/v(z)$ crezca cuando z aumenta pasando por z_0 .

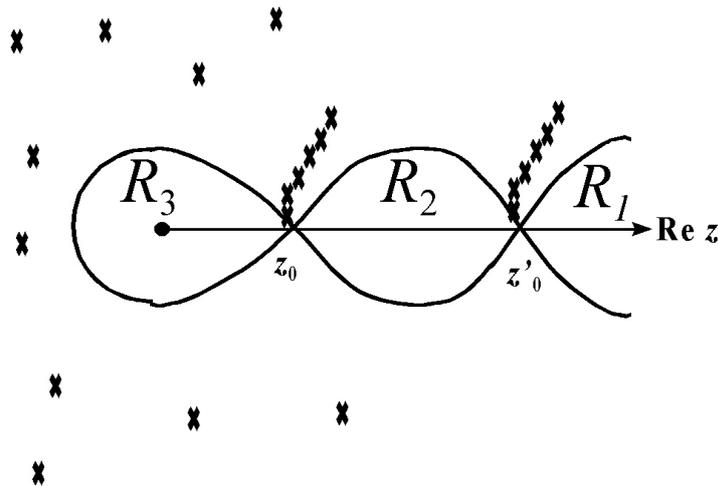
En efecto, de las relaciones discutidas al estudiar el formalismo macrocanónico, se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial \ln z} \left[\frac{1}{v(z)} \right] = \frac{\partial}{\partial \ln z} \left[\frac{\partial}{\partial \ln z} \left(\frac{1}{V} \ln \Xi \right) \right] = \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{V} \geq 0$$

luego, si esta derivada es positiva, ha de ser:

$$\frac{1}{v(z_0 + 0)} \geq \frac{1}{v(z_0 - 0)}$$

- Puede también ocurrir que la singularidad entre R_1 y R_2 sea de tal naturaleza que $1/v$, y la primera derivada de $P(v)$, permanezca continua pero la segunda, $\partial^2 P / \partial z^2$, presente discontinuidad: No hay entonces valor alguno de v que corresponda a la coexistencia de fases, como indica el tercer gráfico en la figura anterior, y se tiene un **cambio de fase** de los llamados **de segundo orden o continuo**.



- También puede ocurrir en la práctica que alguna de las derivadas de $P(v)$ diverja en z_0 sin problemas en la derivada previa (por ejemplo, la aparición de un denominador $z - z_0$):
 - sería entonces ambiguo clasificar el cambio de fase por su orden.
 - Una situación de este tipo puede presentarse en la transición λ del He^4 .
- Otra posibilidad algo complicada consistiría en la presencia de dos (o más) puntos de acumulación de ceros: Habrá que definir varias regiones, R_1, R_2, R_3, \dots correspondientes a distintas fases del sistema. z_0 corresponderá a la coexistencia de dos fases, z'_0 a la de otras dos, etc. Puede ocurrir que z_0 y z'_0 en el ejemplo anterior lleguen a confundirse en algunos sistemas para cierta T y tendremos entonces la coexistencia de tres fases (ej, vapor, líquido y sólido) en $z = z_0 = z'_0$, de modo que éste es un **punto triple**.

En definitiva, hemos mostrado que:

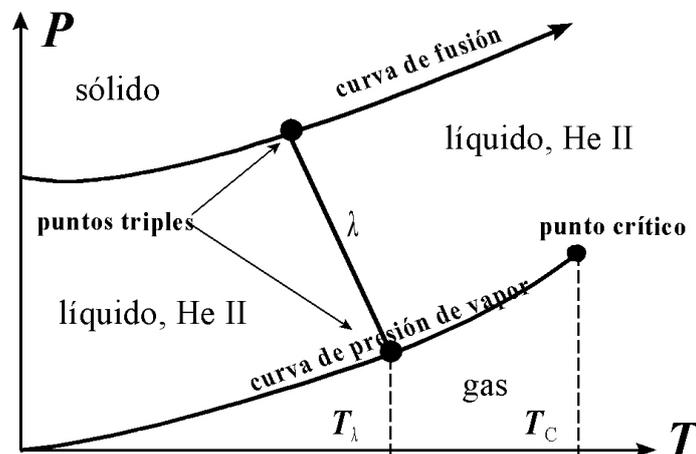
- El formalismo general de la Mecánica Estadística, en particular, la ecuación de estado paramétrica puede explicar el interesante fenómeno de los cambios de fase, incluso a partir de un hamiltoniano $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Psi$ tan general como el considerado.
- Los cambios de fase están asociados con singularidades en el eje real positivo en el límite termodinámico.
- La naturaleza de la transición está íntimamente relacionada con la naturaleza de la singularidad.

- Notemos que no puede demostrarse que las posibilidades que hemos enumerado sean las únicas:
 - Por ejemplo, podría ocurrir que al acercarse los ceros al eje real para $V \rightarrow \infty$ no lo hicieran hacia un punto único, sino hacia un segmento. Todavía se tendría un cambio de fase desde un punto de vista matemático en este caso, aunque la interpretación física de tal *anomalía* sería comprometida.
- Pero los resultados conocidos se acomodan bien al esquema anterior.

La teoría de Yang y Lee, que data de 1952 (su importancia histórica se hace evidente al notar que no se contaba entonces con evidencia rigurosa y general alguna en mecánica estadística del fenómeno de los cambios de fase). No puede decirse que haya tenido un desarrollo espectacular, a pesar de su generalidad y sencillez, pero es útil y ha tenido interesantes consecuencias.

Utilidad:

En principio, es capaz de determinar la forma de los diagramas termodinámicos, lo que tiene gran interés teórico y práctico. Por ejemplo, recordemos el diagrama del He^4 :



Se sigue de lo anterior que esas curvas de coexistencia son el lugar geométrico de las singularidades esenciales aisladas $z_0(T)$ o, más concretamente, $P(z_0)$, al variar T .

En consecuencia, del conocimiento de la función $z_0(T)$ se seguirá información muy completa acerca de los cambios de fase en el sistema.

- Por ejemplo, al variar T para que $z_0(T)$ describa la *curva de presión de vapor*, llegará un momento en el que la singularidad desaparecerá, indicándonos que se ha sobrepasado un *punto crítico*
- Por otra parte nunca desaparece la singularidad cuando $z_0(T)$ describe la *curva de fusión*, indicando que la transición líquido–sólido no tiene punto crítico.

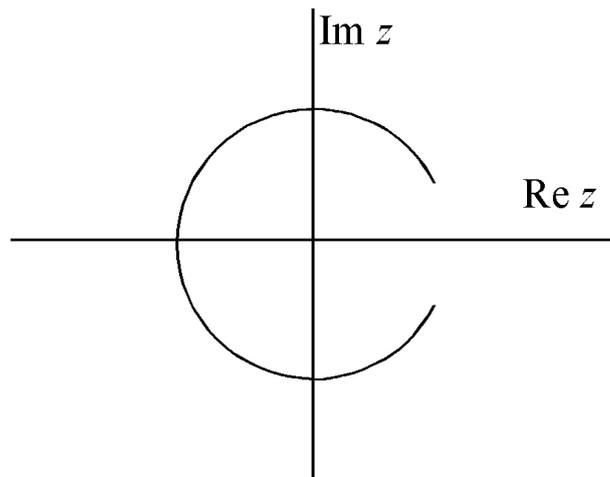
Lamentablemente, no es fácil en la práctica determinar $z_0(T)$ —puede ser tan complicado como calcular la función de partición—, pero puede hacerse en algunos casos:

- **Problema:** Calcular la distribución de ceros para el modelo ferromagnético de Ising en una dimensión. (Usad, al menos, la coleccionidad macrocanónica para campo nulo e interacciones entre vecinos próximos.)
- Se llega con facilidad a que los ceros se encuentran en

$$z = \eta^2 e^{i\theta} \quad \begin{cases} \eta \equiv e^{-2\beta J} \\ \cos \theta = -\eta^2 + (1 - \eta^2) \cos \frac{(2k-1)\pi}{N} \end{cases}$$

con $k = 1, 2, \dots, N$, $N \equiv$ número de espines en el sistema, y $J \equiv$ magnitud de la interacción entre ellos.

Para $N \rightarrow \infty$, esta distribución se hace continua formando una especie de herradura: que sólo se cierra sobre el eje real para $\eta = 0$, esto es,



para $T = 0\text{K}$, lo que implica que este sistema unidimensional sólo presenta transición desde un estado paramagnético a otro ferromagnético en el cero absoluto.

- *Teorema de Lee:* Si la energía de la interacción entre dos elementos es $+\infty$ cuando ocupan el mismo nudo de la red y es ≤ 0 en otro caso, *todos* los ceros de la función de partición se encuentran en un círculo, en el plano complejo, con centro en $z = 0$.

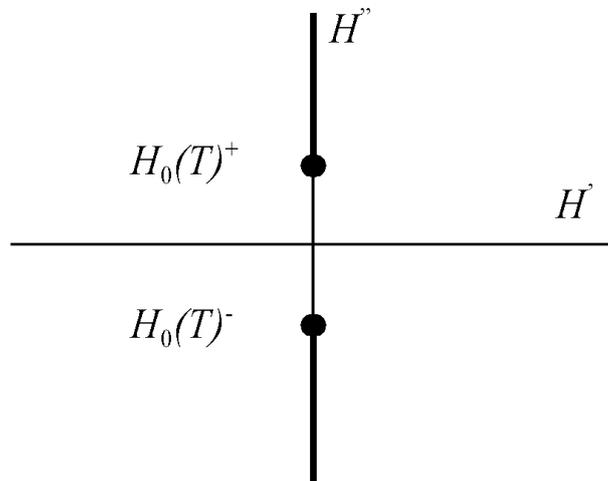
Consecuencias:

Elijo mencionar ciertos resultados obtenidos desde 1978 por Fisher y otros, incluido Miracle que relacionan la forma de la distribución de ceros con el comportamiento observable del sistema. Ver, por ejemplo,

- M.E. Fisher, *Supl. Progr. Theor. Phys.* 69, 14 (1980).
- D.A. Kurtz & M.E. Fisher, *Phys. Rev. B* 20, 2785 (1979).

Sea un sistema descrito por una función de partición canónica $Z(H)$, que es función de un campo H sin dimensiones que juega el papel de la fugacidad y que es complejo: $H = H' + iH''$,

Se ha demostrado que, en estas condiciones, para muchos sistemas de interés, incluyendo: el modelo ferromagnético de Ising, el modelo de Heisenberg, los modelos esféricos y de campo medio, los ceros sólo aparecen en el eje imaginario:



Puede entonces definirse una función de distribución p tal que

$$Np(H'') dH'' = \text{número de ceros entre } iH'' \text{ y } i(H'' + dH'') \quad (9)$$

Cálculos exactos y técnicas del Grupo de Renormalización implican entonces que, con gran generalidad, una parte del eje imaginario, alrededor

del origen, que es función de T , suele encontrarse libre de ceros, esto es,

$$p(H'') \begin{cases} > 0, & H'' > H_0(T)^+ \\ = 0, & H'' < H_0(T)^- \end{cases},$$

donde $H_0(T)^+ \rightarrow 0$ para $T \rightarrow T_C$.

Más concretamente, Griffiths y otros muestran que, para $N \rightarrow \infty$:

$$p(H'') \sim |H'' - H_0(T)^+|^\sigma, \quad H'' \rightarrow H_0(T)^+,$$

de manera que el inicio de esa zona tiene gran similitud con el comportamiento en el punto crítico; de hecho —al involucrar una sola variable— viene llamándose *punto proto-crítico*.

También se descubre así que las singularidades correspondientes a los ceros más próximos al eje real tienen una gran influencia sobre el comportamiento físico del sistema:

- De hecho, llegan a dominar la ecuación de estado cerca del punto crítico.
- Se ha visto que la energía libre puede escribirse:

$$F(T, H) = -kT \int dH'' p(H'') \ln(H - iH'')$$

en analogía con la forma del potencial electrostático bi-dimensional debido a una distribución de cargas positivas en el eje imaginario con densidad $p(H'')$;

- la magnetización juega entonces papel análogo al del campo eléctrico, y viene dada por

$$M \propto \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T = \int dH'' \frac{p(H'')}{H - iH''} \sim |H'' - H_0(T)^+|^\sigma;$$

- y se sigue también el comportamiento de otras magnitudes observables, incluyendo la susceptibilidad:

$$\chi \propto \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T.$$

En definitiva, el conocimiento de algunas propiedades de la distribución de ceros puede conducir a las propiedades más importantes del cambio de fase.