

00571



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ESTADOS UNIDOS MEXICANOS

ESTADOS ORDENADOS
EN EL DIAGRAMA DE FASES GLOBAL
DE SISTEMAS CON TRES COMPONENTES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)
P R E S E N T A
VICENTE AUGUSTO TALANQUER ARTIGAS

México, D.F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN

El comportamiento de aleaciones binarias y ternarias con diagramas de fases coherentes, de sistemas micelares con fases-tipo cristal líquido, de sistemas binarios con un componente magnético, etc., puede comenzar a describirse en una primera aproximación por medio del modelo de Ising espín-1 generalizado, cuando se analizan sus propiedades en una aproximación de campo medio haciendo explícita la posibilidad de ordenamiento antiferromagnético.

El tratamiento desarrollado y los resultados obtenidos - para el caso de una malla cúbica dividida en dos submallas equivalentes perfectamente intercaladas, permiten realizar una descripción completa del diagrama de fases global que caracteriza a este modelo.

En este trabajo se presenta por primera vez el comportamiento de las fases antiferromagnéticas asociadas al modelo de Ising espín-1 generalizado estudiado extensamente, en su versión ferromagnética, por Furman, Dattagupta y Griffiths a finales de la década pasada.

ABSTRACT

The properties of coherent phase diagrams for binary and ternary alloys, micellar solutions with lyotropic liquid crystal phases, binary systems with a magnetic component, etc., can begin to be described by a mean-field approximation to a spin-1 Ising model with a general nearest-neighbor interaction, when the possibility of antiferromagnetic order is made explicit.

The treatment we develop and the obtained results for the special case of a cubic regular lattice divided in two perfectly interwoven sublattices, allow to realize a complete description of the global phase diagram that characterizes this model.

The generalized spin-1 Ising model was studied extensively, in its ferromagnetic version, by Furman, Dattagupta and Griffiths at the end of the last decade. Here we present at first time the antiferromagnetic phase behavior associated to it.

INDICE

I.	Introducción	... 1
II.	El Modelo de Lenz-Ising	
IIa.	El Objeto Modelo	... 6
IIb.	Una Mezcla Binaria Empacada	... 10
IIc.	Aproximación de Campo Medio o Campo Molecular	... 15
IIId.	El Antiferromagneto de Lenz- Ising	... 24
III.	Generalización del Modelo de Lenz-Ising	
IIIa.	Modelo de Ising Espín $\sigma=1$ Generalizado	... 35
IIIb.	Solución en Campo Medio : Versión Ferromagnética	... 41
IIIc.	La Búsqueda de Estados Or- denados	... 65
IV.	Resultados	
IVa.	Panorama General	... 71
IVb.	Triángulo S $a < 0, b < 0, c < 0$... 78
IVc.	Triángulo $a < 0, b < 0, c > 0$... 91
IVd.	Triángulo $a > 0, b > 0, c < 0$... 100
IVe.	Triángulo P $a > 0, b > 0, c > 0$... 111

V. Discusión y Conclusiones	... 115
Sugerencias para Trabajo	
Futuro	... 123
Apéndice A	... 125
Bibliografía	... 128

I. INTRODUCCION

En el inicio de los tiempos,
* toda la Tierra tenía un solo
lenguaje y unas mismas palabras ... Gen 11,1
pero era parte de su destino que el caos
confundiera su habla, de modo que unos
no comprendieron más el lenguaje
de los otros.

El ejecutor del castigo fue
aún más cruel en sus designios,
pues no conforme con confundir el lenguaje
de los hombres, decidió multiplicar
las palabras con las que se escribió
alguna vez en la naturaleza,
dejando solo para seguir
las tenues huellas de sus pasos invisibles.

Desde entonces, la búsqueda del hombre por comprenderse y comprender el mundo que lo rodea ha estado marcada por el eterno deseo nacido en la Babel bíblica, de reencontrarse con sus propias palabras.

En este camino hemos aprendido a recrear a la naturaleza y hemos comenzado a recuperar su lengua original, descubriendo que la confusión primigenia, aquel juego de dados, pareciera haber consistido en presentar la misma frase una infinidad de veces, el mismo fenómeno en idiomas multiplicados.

La Ciencia se convirtió así en la lingüista de la naturaleza, y son ya muchos los casos en los que ha identificado los diversos idiomas en que se manifiesta un mismo fenómeno, generando también las reglas de traducción entre ellos.

Esta posibilidad facilita enormemente el estudio del comportamiento de diversos sistemas físicos, pues basta con identificar la frase que lo describe, verificar si ha sido escrita en

otro idioma, y de ser así, encontrar la traducción adecuada que nos permita describir su comportamiento en términos del comportamiento del sistema o sistemas análogos.

Esta forma de enfrentarse con el reto de describir a la naturaleza ha dado ya enormes frutos en diversos campos de la Física y de la Fisicoquímica, y encuentra uno de sus más claros exponentes en el área de la mecánica estadística, en el tratamiento de sistemas tan diversos como aleaciones, mezclas homogéneas de varios componentes, ferro y antiferromagnetos, microemulsiones, cristales líquidos, polímeros, etc., tanto en el análisis de las propiedades generales de sus fases homogéneas, como en el estudio de su comportamiento superficial o interfacial.

En este trabajo queremos presentar parte de la riqueza de un modelo para este tipo de sistemas que a pesar de su relativa simplicidad, permite realizar estudios detallados sobre diagramas de fase, fenómeno crítico, propiedades superficiales, etc., y en el que está abierta la enorme posibilidad de elegir uno de los idiomas en los que describe a la naturaleza, estudiarlo en detalle, para después tan solo traducirlo a la forma particular en que se manifiesta en cada sistema.

Para ello, comenzaremos estudiando las propiedades de un conjunto de partículas colocadas en una malla regular en la que cada una de ellas tiene un momento magnético neto asociado, el cual puede orientarse paralela o antiparalelamente al sentido de un campo magnético externo aplicado, y en el que las interacciones entre moléculas son de corto alcance (primeros vecinos). Esta versión simplificada de las características esenciales de-

de un magneto, conocida popularmente como modelo de Lenz-Ising, y que ha permitido soluciones exactas en una y dos dimensiones-bajo condiciones especiales, y aproximadas en tres, ha llegado-a convertirse en la teoría básica preferida en el estudio de -- procesos cooperativos pues ya sea el fenómeno crítico en la transición de fase gas-líquido, el punto de Curie en sistemas magnéticos, las transiciones orden-desorden en aleaciones binarias, - la segregación de fases en mezclas líquidas, los diagramas de - fase característicos de microemulsiones y mezclas acuosas, etc., pueden todos describirse, en una muy buena primera aproximación, por este modelo.

Nuestro trabajo consistirá en esta primera parte en estudiar a fondo el comportamiento y características del sistema -- magnético, así como el lenguaje en el que se le describe, presentando en forma paralela sus implicaciones en el comportamiento de una aleación binaria empacada en la que el fenómeno físico esencial es el mismo, pero no el lenguaje en que se manifiesta.

Este estudio será realizado en el marco de una aproximación en campo medio que permite analizar las propiedades generales tanto de las fases homogéneas estables que resultan de la - solución del problema, como de los posibles estados ordenados - que se manifiestan cuando la malla original es subdividida en - un número arbitrario de submallas equivalentes.

El modelo de Lenz-Ising puede generalizarse introduciendo un nuevo grado de libertad sobre la ocupación de cada punto de la red asociada, lo que permite extender sus aplicaciones y des

cribir, por ejemplo, la separación de fases y ordenamiento superfluido en mezclas de ^3He - ^4He , los diagramas de fase de mezclas ternarias empacadas (o binarias compresibles), la condensación y solidificación en fluidos simples, la formación y equilibrio entre fases tipo cristal líquido para mezclas acuosas de moléculas bifuncionales, el comportamiento de microemulsiones de varios componentes, etc.

El tratamiento de esta situación es análogo a la del caso anterior y lo presentamos en el capítulo III junto con su solución en la aproximación de campo medio, la cual fue desarrollada a finales de la década de los setenta y permite generar una visión global del comportamiento de las fases homogéneas asociadas a cualquier conjunto de los parámetros de interacción entre las partículas a una temperatura dada.

Los diagramas de fase que se generan presentan una riqueza de comportamientos enorme y gran coincidencia con los de algunos sistemas reales. Sin embargo las soluciones obtenidas excluyen deliberadamente la posibilidad de formación de estados ordenados, lo que limita nuestra capacidad para realizar una descripción y comparación completa.

Por esta razón el objetivo central de este trabajo consiste en desarrollar un tratamiento adecuado para esta versión generalizada del modelo de Lenz-Ising, que permita encontrar los estados ordenados estables en el diagrama de fases global de los sistemas asociados al modelo, y completar con ello su descripción en la aproximación de campo medio.

Para ello, en la última sección del capítulo III establece

remos la manera de determinar las zonas en las que es posible encontrar estados ordenados estables y regiones de coexistencia de fases, a partir del análisis de las regiones de estabilidad de las fases homogéneas. Posteriormente, en el capítulo IV, haremos una descripción detallada de los resultados obtenidos en la aproximación que nos ocupa, cuando la malla que define al modelo es subdividida en dos submallas equivalentes perfectamente intercaladas.

Para finalizar analizaremos las capacidades descriptivas y predictivas del modelo sobre el comportamiento de sistemas reales, y discutiremos sus ventajas y limitaciones así como la posibilidad y conveniencia de extender el tratamiento a situaciones más complejas.

El trabajo desarrollado pretende con esto mostrar un panorama general de las posibilidades de un modelo y tratamiento mecánico estadístico tan multifacético como la naturaleza que describe.

II. EL MODELO DE LENZ-ISING

IIa. El Objeto Modelo

Esta historia comienza en 1920 en la Universidad de Hamburgo con las ideas de Wilhelm Lenz sobre las propiedades características de materiales ferromagnéticos, quien inspirado en los entonces jóvenes principios de la vieja teoría cuántica sugirió que los átomos en este tipo de sistemas debían ser libres para rotar alrededor de una posición fija en la malla del cristal, de forma que, en sus propias palabras ⁽¹⁾:

" En un tratamiento cuántico ciertos ángulos se distinguirán, y de entre ellos en cualquier caso $\alpha = 0$ y $\alpha = \pi$. Si la energía potencial W para posiciones intermedias posee valores grandes, como podemos suponer tomando en consideración la estructura cristalina, entonces estas posiciones serán ocupadas raras veces, y el magneto se encontrará casi exclusivamente en las dos posiciones señaladas, y desde luego en promedio ocupará cada una de ellas en forma equivalente. "

Lenz presentó a Ernest Ising, entonces su estudiante de doctorado, el problema de construir el modelo teórico que tomara en cuenta estas consideraciones, con la esperanza de poder reproducir adecuadamente la magnetización espontánea a bajas temperaturas que es propia de los sistemas ferromagnéticos.

Ising realizó la tarea desarrollando un objeto modelo en el que suponía que el sistema físico en estudio podía representarse por un arreglo regular en el espacio de partículas en una malla, cada una de las cuales tenía asociado un momento magnéti-

co con dos orientaciones posibles bien definidas, paralela y antiparalela al sentido de un campo magnético externo aplicado H .

Equivalentemente podríamos decir que en este tratamiento se asigna una variable escalar, el espín σ_i , con dos posibles valores $+1$ (\uparrow) ó -1 (\downarrow), a cada uno de los puntos de la malla.

Una configuración de este sistema es un conjunto particular de valores para todos los espines. Si la red tiene N sitios definidos, existirán 2^N configuraciones diferentes asociadas.



Fig. II.1 Configuración típica para una malla cuadrada $N=9$.

El modelo incluye una aproximación adicional al suponer que las partículas que lo conforman interactúan a través de fuerzas de corto alcance, en particular, la energía de interacción depende únicamente de la configuración de los primeros vecinos de cada punto de la malla. De esta forma el parámetro de interacción o constante de acoplamiento entre espines toma los valores $\pm J$, dependiendo de si las moléculas vecinas poseen espines iguales u opuestos, respectivamente.

Si J es positiva la energía potencial en el sistema favorece una configuración en la que todas las moléculas poseen la misma orientación y por lo tanto el acoplamiento es ferromagnético. En caso contrario, $J < 0$, la interacción tiende a favorecer una configuración con espines alternados o antiferromagnética.

Cualquiera que sea el caso, cada par de moléculas vecinas contribuirá a la energía de interacción total con un término de la forma $-J\sigma_i\sigma_j$ ($\sigma_i, \sigma_j = \pm 1$), y si adicionalmente suponemos que el --

sistema está sujeto a la acción de un campo magnético externo H , la energía total para una configuración estará dada por ⁽²⁾:

$$E_{\text{conf}} = -J \sum_{p,n} \sigma_i \sigma_j + \mu H \sum_i \sigma_i \quad \dots (2.1)$$

en la que μ - Momento magnético por partícula,

con lo que el análisis queda reducido al problema matemático de encontrar una expresión analítica para la función de partición--configuracional del sistema,

$$Z_N = \sum_{\text{conf}} \text{EXP}(-\beta E_{\text{conf}}) \quad , \quad \beta = 1/kT \quad \dots (2.2)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

A partir de ella pueden derivarse todas las funciones termodinámicas y en particular, determinar si el sistema es capaz de exhibir transiciones de fase.

Podemos intentar avanzar en este sentido reescribiendo la energía potencial de interacción, y por tanto la función de partición, en términos del número de moléculas con cierto espín y de los distintos tipos de pares en el sistema.

Si definimos N_0 como el número de moléculas con espín $\sigma_i = +1$ y N_1 como el número de aquellas con $\sigma_i = -1$, de forma que $N_0 + N_1 = N$, el número total de puntos en la malla; y N_{00} , N_{11} y N_{01} como el número de pares de primeros vecinos tipo ++, -- y +- ó -+, respectivamente, la energía configuracional estará dada por :

$$E_{\text{conf}} = -J(N_{00} + N_{11} - N_{01}) + \mu H(N_0 - N_1) \quad \dots (2.3)$$

Esta expresión puede simplificarse introduciendo un par de identidades asociadas a toda malla regular como la que subyace - en este modelo ⁽³⁾,

$$\begin{aligned} qN_0 &= 2N_{00} + N_{01} \\ qN_1 &= 2N_{11} + N_{10} \end{aligned} \quad \dots (2.4)$$

donde q es el número de coordinación de cualquier punto de la malla,

a partir de las cuales es claro que el número total de vecinos-- del conjunto de moléculas con espín definido puede determinarse-- contando el número de pares de cada tipo.



Fig. II.2 Se asocian a cada partícula con $\sigma_i = -1$ q enlaces (qN_1).

Las igualdades anteriores pueden deducirse fácilmente a partir de una configuración cualquiera para una N dada, asociando q enlaces a cada punto con cierto espín (+1 ó -1), de forma que cada par entre espines semejantes queda ligado por dos enlaces contra uno entre especies distintas.

Tomando a N_0 y N_{01} como variables independientes tenemos entonces :

$$E_{conf} = -J(\frac{1}{2}qN - 2N_{01}) + \mu H(2N_0 - N) \quad \dots (2.5)$$

y la función de partición asociada

$$Z_N = \sum_{conf} \exp(-\beta E_{conf}) = \sum_{conf} \exp[\beta J(\frac{1}{2}qN - 2N_{01}) - \beta \mu H(2N_0 - N)]$$

$$Z_N = \sum_{N_0=0}^N \sum_{N_{01}=0}^{N_0} q_{N_0, N_{01}} \exp[\beta J(\frac{1}{2}qN - 2N_{01}) - \beta \mu H(2N_0 - N)] \quad \dots (2.6)$$

Donde $g_N(N_0, N_{01})$ establece el número de posibles configuraciones de N partículas con una energía potencial E_{conf} determinada (N_0 y N_{01} dadas). Entonces

$$Z_N = e^{AN(\frac{1}{2}qJ - \mu H)} \sum_{N_0=0}^N e^{-\mu H N_0} \sum_{N_{01}=0}^{N-N_0} g_N(N_0, N_{01}) e^{-2\mu H N_{01}} \quad \dots (2.7)$$

y si definimos, $\xi = e^{-2\mu H}$ y $\lambda = e^{-2\mu H}$... (2.8)

$$e^{-AF} = Z_N = \xi^{-N/2} \lambda^{-N/2} \sum_{N_0=0}^N \lambda^{N_0} \sum_{N_{01}=0}^{N-N_0} g_N(N_0, N_{01}) \xi^{N_{01}} \quad \dots (2.9)$$

El modelo de Lenz-Ising puede ser reinterpretado en forma diferente y utilizado para estudiar fenómenos diversos tales como la transición gas-líquido en fluidos simples, la transición de segregación y orden-desorden en aleaciones binarias empacadas (2), (3), los diagramas de fase característicos de microemulsiones y soluciones acuosas (4-9), el comportamiento termodinámico de polímeros (10), etc. El camino a seguir es relativamente sencillo pues basta resolver uno de los problemas antes mencionados para conocer, con un ligero esfuerzo adicional, sus implicaciones en el comportamiento de todos los demás.

Para ejemplificar esta situación veamos como podemos estudiar, a través del mismo modelo, el caso de la mezcla binaria líquida o aleación sustitucional empacada.

IIb. Una Mezcla Binaria Empacada

Centremos sobre cada punto de la malla subyacente en el modelo de Lenz-Ising una celda de volumen v_0 de forma que ocupemos la totalidad del volumen, y a cada punto esté -



Fig. II.3

asociada una sola celda. (En el caso de mallas planas o cúbicas las celdas serán cuadrados o cubos respectivamente, pero en general corresponden a la celda de Wigner-Seitz de la malla considerada).

Permitamos ahora que cada una de ellas pueda ser ocupada por una y solo una partícula bien del componente A (N_0) o del B (N_1), de forma que la energía del sistema para una configuración determinada se escriba como :

$$E_{\text{conf}} = -\alpha_{00}N_{00} - \alpha_{11}N_{11} - \alpha_{01}N_{01} \quad \dots (2.10)$$

con α_{00} , α_{11} y α_{01} como energías de interacción entre los pares correspondientes N_{00} , N_{11} y N_{01} .
($\alpha_{ij} > 0$, atracción)

A través de las identidades (2.4) y la relación $N_0 + N_1 = N$, válidas en la malla, podemos reescribir la expresión anterior :

$$E_{\text{conf}} = \frac{1}{2} [\alpha_{00} + \alpha_{11} - 2\alpha_{01}] N_{01} + \frac{1}{2} (\alpha_{00} - \alpha_{11}) N_0 - \frac{1}{2} (\alpha_{00} + \alpha_{11}) N_1 \quad \dots (2.11)$$

La función de partición gran canónica Ξ apropiada para un modelo de malla en el que todas las celdas se encuentran ocupadas es de la forma :

$$\Xi \left(\frac{z_0}{z_1}, N, V, T \right) = \sum_{N_0=0}^N \left(\frac{z_0}{z_1} \right)^{N_0} Q_{N_0} (N, V, T)$$

donde

$$Q_{N_0} (N, V, T) = \sum_{N_1=0}^{N-N_0} q_{N_0, N_1} (N_0, N_1) \text{EXP}(-\beta E_{\text{conf}})$$

La función $q_N(N_0, N_{01})$ establece el conjunto de posibles -- configuraciones de N_0 partículas de tipo A distribuidas en N cel.
das de forma que existen N_{01} pares de especies distintas A-B; y $z_i = \exp(\beta \bar{\mu}_i)$ es la actividad termodinámica (adimensional) asociada al potencial químico $\bar{\mu}_i$ de la especie i ($i=0,1$).

Utilizando (2.11) tenemos

$$e^{\beta F N_0} = \Xi(z_i/z_0, N V_0, T) = e^{-\frac{1}{2} \beta J N_0} \sum_{N_{01}} e^{-\beta (\bar{\mu}_0 - \bar{\mu}_1 - \frac{q}{2} (\alpha_{00} - \alpha_{01}))} \times \sum_{N_{01}} q_N(N_0, N_{01}) e^{-\frac{1}{2} (\alpha_{00} + \alpha_{01} - 2\alpha_{01}) N_{01}} \quad \dots (2.12)$$

que puede reescribirse en términos de $\xi_i = e^{-\frac{1}{2} (\alpha_{00} + \alpha_{01} - 2\alpha_{01})}$
y $\lambda_i = e^{\beta (\bar{\mu}_0 - \bar{\mu}_1 - \frac{q}{2} (\alpha_{00} - \alpha_{01}))}$ como

$$e^{\beta F N_0} = \Xi(z_i/z_0, N V_0, T) = e^{\frac{1}{2} \beta J N_0} \sum_{N_{01}} \lambda_i^{N_0} \sum_{N_{01}} q_N(N_0, N_{01}) \xi_i^{N_{01}}$$

expresión que salvo un factor inocuo (que solo depende del campo externo H y la temperatura T en el caso del magneto) es idéntica a la obtenida para la función de partición canónica del modelo - de Lenz-Ising para sistemas magnéticos (2.9).

Comparando las dos expresiones, (2.9) y (2.12), puede verse que las identificaciones :

MAGNETO

SISTEMA BINARIO

$$\begin{aligned} -(\frac{F}{N} + \frac{qJ}{2} - \mu H) &\longrightarrow P_{V_0} - \frac{q}{2} \alpha_{11} \\ 4J &\longrightarrow (\alpha_{00} + \alpha_{01} - 2\alpha_{01}) = \alpha \\ -2\mu H &\longrightarrow (\bar{\mu}_0 - \bar{\mu}_1) - \frac{q}{2} (\alpha_{01} - \alpha_{00}) \end{aligned}$$

MAGNETO

SISTEMA BINARIO

$$m = \frac{N_0 - N_1}{N}, \quad \frac{N_0}{N} = \frac{1+m}{2} \longrightarrow \frac{N_0}{N} = \rho_0$$

permiten una traducción precisa de los resultados de un modelo a otro.

De forma general si podemos evaluar la suma

$$X = \sum_{N_0, N_1} \lambda^{N_0} \sum_{N_0, N_1} g_N(N_0, N_1) \xi^{N_0} = e^{AY} \quad \dots (2.13)$$

y el potencial termodinámico correspondiente $\rho Y = \ln X$ (en el límite termodinámico adecuado), tendremos todas las propiedades de ambos modelos, y de cualquiera que quede descrito por una función de partición de la forma (2.13).

En este punto el problema quedaría resuelto si fuéramos capaces de encontrar una expresión exacta para la función $g_N(N_0, N_{01})$ en términos de sus variables independientes.

En 1925 Ernest Ising publicó un breve trabajo en el que presentaba un cálculo exacto para la función de partición del modelo antes descrito en el caso especial de una malla unidimensional. Desgraciadamente su análisis mostraba que el modelo no exhibía -- transición de fase a un estado ferromagnético ordenado a ninguna temperatura. El resultado obtenido puede ser entendido a través -- de un argumento cualitativo :

* Supongamos que analizamos un estado ordenado en el cual todos los espines estuvieran alineados en cierto sentido $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$.

Si en esta situación una fluctuación térmica en el sistema invierte el espín de las partículas centrales, el orden global será destruido, ya que -- no existirá nada que pueda impedir --

que los espines de alguno de los lados hagan lo mismo. En otras palabras, el estado ordenado es inestable a cualquier temperatura finita, porque la comunicación entre dos partes cualquiera de la malla puede romperse fácilmente por la simple existencia de un defecto. "

Ernesto Ising basado en esta argumentación llevó sus conclusiones más allá y dedujo que los resultados obtenidos serían los mismos en el caso de dos y tres dimensiones, y entonces, de silusionado, abandonó la Física. (En realidad, las razones de Ising para alejarse de la investigación física formal tuvieron más que ver con la situación histórica que le tocó vivir que -- con un capricho personal).

En estas condiciones el modelo quedó abandonado durante-- casi 10 años como buen ejemplo de un problema con solución exacta en una dimensión pero sin capacidad predictiva alguna.

Alrededor de 1934, Bragg y Williams trabajando en la teoría sobre transformaciones de orden-desorden en aleaciones binarias empacadas, recuperaron el modelo de Ising y encontraron una solución aproximada al proponer que la energía de cada configuración de una partícula en la malla debía depender del grado-promedio de orden en el sistema, más que de la configuración -- particular de sus vecinos.

La aproximación, llamada "Bragg-Williams", es un claro ejemplo de una forma particular de abordar ciertos problemas en mecánica estadística, conocida de forma general con el nombre de aproximación en campo medio, y en este caso en especial exhi

be dos fenómenos importantes : el modelo es capaz de presentar - una transición de fase, y los resultados son independientes de-- la dimensión del sistema.

En 1936, R. Peierls logró establecer la equivalencia entre la teoría de Ising sobre magnetismo y la nueva teoría sobre trans-- formaciones de orden-desorden en aleaciones, y a través de un -- simple argumento, aunque no rigurosamente, mostró que el modelo-- de Lenz-Ising en dos y tres dimensiones debía exhibir magnetiza-- ción espontánea a bajas temperaturas.

La solución en campo medio marcó así el inicio de una eta-- pa en la que la búsqueda de soluciones exactas en más de una di-- mensión se convirtió en un problema mecánico estadístico central. Por ello, detengámonos y analicemos los principios y conclusio-- nes generales que permite generar esta primera aproximación al - caso que estudiamos.

IIC. Aproximación de Campo Medio o Campo Molecular

Este método es una de las rutas más útiles y simples en el tratamiento de sistemas constituidos por un número determinado-- de partículas, entre las cuales existe cierto grado de interac-- ción. La idea central en la que se basa es intuitivamente simple⁽¹¹⁾ :

" Tomemos una partícula representativa de aquellas que constituyen el sistema y su pongamos que la interacción a la que está sujeta por la presencia de partículas cer-- canas puede aproximarse por un campo de -- interacción promedio nacido de un promedio estadístico sobre todas las posibles con-- figuraciones de sus vecinos. Hagamos en-- tonces el tratamiento mecánico estadístico de dicha partícula y calculemos el campo de

interacción promedio que ejerce sobre sus vecinos. Si todas las partículas son equivalentes, el cálculo debe coincidir con el campo propuesto inicialmente. Este requisito de autocónsistencia sirve como condición para la resolución del problema. "

Existen varias formas de derivar los resultados a los que conduce esta aproximación, pero una de ellas es particularmente útil pues puede generalizarse con relativa facilidad y aplicarse al tratamiento de sistemas más complejos. En este trabajo presentamos las ideas básicas generales de esta teoría en una formulación cercana a la desarrollada alrededor de 1934 por Bragg y Williams para abordar el problema de la transición orden-desorden en aleaciones binarias, e iremos estableciendo en forma paralela los resultados que se obtienen tanto para el sistema magnético como en el caso originalmente estudiado.

Consideremos un sistema constituido por N_0 y N_1 partículas distinguibles tipo A ($\sigma = +1$) y B ($\sigma = -1$), respectivamente, en equilibrio, a temperatura constante y con una extensión en el espacio Nv_0 (v_0 - Volumen asociado a cada punto de la malla subyacente en el modelo de Lenz-Ising), donde $N = N_0 + N_1$.

Si el conjunto de partículas forman una mezcla ideal (sin interacción entre ellas), el número de posibles configuraciones en una distribución al azar sobre N puntos de la malla es⁽¹²⁾:

$$W = \binom{N}{N_0} = \frac{N!}{N_0! N_1!} \quad N = N_0 + N_1 \quad \dots (2.14)$$

y en esta situación, la probabilidad de encontrar N_{00} , N_{11} y N_{01}

pares de partículas tipo AA (++), BB (--), o AB (-+), respectivamente, estará dada por :

$$\frac{N_{aa}}{\frac{1}{2}qN} = \left(\frac{N_a}{N}\right)^2 \quad \frac{N_{bb}}{\frac{1}{2}qN} = \left(\frac{N_b}{N}\right)^2 \quad \frac{N_{ab}}{\frac{1}{2}qN} = 2\left(\frac{N_a}{N}\right)\left(\frac{N_b}{N}\right) \dots (2.15)$$

donde $1/2qN$ es el número total de pares de partículas en el sistema

Estas expresiones establecen que no hay más orden a corto alcance en el sistema que el que proviene de la distribución al azar de las partículas.

La aproximación de campo medio para el caso que nos ocupa consiste en suponer que las relaciones (2.14) y (2.15) son válidas aún cuando hay interacción entre partículas, ignorando por tanto la correlación entre átomos vecinos.

En estas condiciones, la energía configuracional del sistema, (2.5) y (2.11), estará dada por

$$\begin{aligned} \text{Sistema Magnético} \quad E_{\text{conf}}^m &= (\mu H - \frac{1}{2}qJ)N + 2qJN_a N_b / N + 2\mu H N_0 \\ \text{Aleación Binaria} \quad E_{\text{conf}}^{ab} &= \frac{q}{2}(\alpha_a + \alpha_b - 2\alpha_0)N_a N_b / N + \frac{q}{2}(\alpha_a - \alpha_b)N_a - \frac{1}{2}qN\alpha_0 \end{aligned}$$

e introduciendo las cantidades $N_1/N = \rho_1$, para la aleación binaria, y $m = (N_0 - N_1)/N$, el espín por partícula, para el sistema magnético, se tiene :

$$\begin{aligned} \text{Sistema Magnético} \quad E_{\text{conf}}^m &= N(\mu H m - qJ \frac{1}{2} m^2) \\ \text{Aleación Binaria} \quad E_{\text{conf}}^{ab} &= N\left(\frac{q}{2}(\alpha_a - \alpha_b)\rho_1 + \frac{q}{2}\alpha_0 \rho_1 - \frac{1}{2}q\alpha_0\right) \end{aligned}$$

Donde $\alpha = \alpha_{aa} + \alpha_{bb} - 2\alpha_{ab}$

(λ y ρ_1 también se les denomina parámetros de orden del sistema pues una desviación de los valores $m=0$ en el primer caso y $\rho_1=1/2$ en el segundo, para un estado de equilibrio estable, im

plica que el sistema ha comenzado a ordenarse.)

La entropía S tiene una expresión

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!}{N_1! N_2!}, \text{ y si } N \gg 1, \ln N! \approx N \ln N - N$$

Sistema Magnético $S^m = -kN \left[\frac{1}{2}(1+m) \ln \frac{1}{2}(1+m) + \frac{1}{2}(1-m) \ln \frac{1}{2}(1-m) \right]$

Aleación Binaria $S^a = -kN \left[p_0 \ln p_0 + (1-p_0) \ln (1-p_0) \right]$

por lo que la energía libre de Helmholtz por partícula $F/N = (E-TS)/N = f$ para el sistema magnético resulta

$$\rho f = \frac{1}{2}(1+m) \ln \frac{1}{2}(1+m) + \frac{1}{2}(1-m) \ln \frac{1}{2}(1-m) - \frac{\rho g \mu^2}{2} m^2 + \rho \mu H m \quad \dots (2.16)$$

y el potencial gran canónico por partícula $\Omega/N = (E-TS - \bar{\mu} N_0 - \bar{\mu}_1 N_1)/N = w$, para la aleación binaria es

$$\rho w = p_0 \ln p_0 + (1-p_0) \ln (1-p_0) - \frac{\rho g \alpha p_0^2}{2} - \rho \bar{\mu}_2 - \frac{1}{2} \rho g \alpha_1 - \bar{\mu} = -\bar{\mu} \rho_0 \dots (2.17)$$

$$\text{donde } \bar{\mu}_2 = \bar{\mu}_0 - \bar{\mu}_1 - g(\alpha_1 - \alpha_0)$$

La tabla de equivalencias entre los dos modelos que estudiamos, presentada anteriormente, permite transcribir perfectamente los potenciales termodinámicos asociados a cada uno de ellos (Por ejemplo, $\bar{\mu}_2 = \bar{\mu}_0 - \bar{\mu}_1 - g(\alpha_1 - \alpha_0)$ puede identificarse con $-(\mu H + 2gJ)$ en el sistema magnético), de ahí que baste con analizar la información termodinámica contenida en uno cualquiera para resolver ambos problemas.

Tomemos entonces la energía libre de Helmholtz para el magne

to y encontremos los estados de equilibrio determinados por la condición :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m} = 0$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m} = \frac{1}{2} \ln \frac{(1+m)}{(1-m)} - \beta (qJm - \mu H) = 0 \quad , \text{ que implica que}$$

$$\ln \frac{(1+m)}{(1-m)} = 2\beta (qJm - \mu H) \quad \dots (2.18)$$

o, equivalentemente,

$$\text{Tanh} \left(\frac{qJm}{kT} - \frac{\mu H}{kT} \right) = m \quad \dots (2.19)$$

relación que permite determinar los valores de m que la satisfacen para una temperatura dada.

Analizando la función de partición del sistema, (2.7), podemos ver que si intercambiamos cada partícula con $\mathcal{E}=+1$ por una con $\mathcal{E}=-1$ y viceversa, y, simultáneamente, se reemplaza H por $-H$, la expresión queda inalterada. Esto es, como para cada configuración del sistema existe otra posible con todos los espines invertidos, Z y la energía libre de Helmholtz f , deben ser funciones simétricas del campo H . Por lo tanto, si existe una transición de fase a campo H diferente de cero, ésta debe ocurrir para $\pm H$. Sin embargo un análisis cuidadoso del potencial termodinámico F asociado a la función de partición Z del modelo de Lenz-Ising muestra que para $J > 0$, caso ferromagnético, aquel es analítico excepto en $H=0$ ⁽¹³⁾, de forma que de haber transición de fase ésta ocurrirá en ausencia de campo externo.

Siendo este el caso, regresando a la relación (2.17), para

$$H=0 \text{ se tiene : } m_0 = \text{Tanh } X \quad \text{con} \quad X = \frac{qJ}{kT} m_0$$

A través del análisis gráfico podemos encontrar las soluciones posibles del problema a partir de la intersección de las curvas

$$m_0 = \text{Tanh } X \quad ; \quad m_0 = \frac{kT}{qJ} X = \frac{T}{T_c} X$$

De la figura II. 4 es claro que la solución $m_0 = 0$ ($N_0 = N_1$) está siempre presente y que, si $J > 0$, para

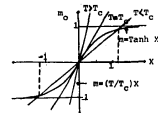


Fig. II.4 Determinación de los posibles valores de m_0 a varias temperaturas.

$$kT/qJ \leq 1 \quad \text{o} \quad T \leq qJ/k = T_c$$

comienzan a presentarse dos posibles soluciones tales que $m_0^1 = -m_0^2 \neq 0$ ($N_0 \neq N_1$).

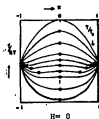


Fig. II.5 La Energía Libre de Helmholtz en el modelo de Ising.

La energía libre de Helmholtz F como función del parámetro de orden m a campo nulo exhibe un mínimo absoluto para $m_0 = 0$ a $T > T_c$, y dos mínimos locales en m_0^1 y $m_0^2 = -m_0^1$ ($m_0^1 \neq 0$) a temperaturas inferiores, lo que indica que abajo del valor crítico T_c , llamado temperatura de Curie, el sistema se encuentra en un estado ferromagnético estable.

Para $J < 0$, acoplamiento antiferromagnético, $m_0 = 0$ es solución única a toda temperatura, por lo que esta situación particular será analizada con detalle más adelante.

El comportamiento descrito se resume en la siguiente figura (Fig. II.6) en la que se representa una superficie en el espacio H-m-T, y sus proyecciones en cada plano ⁽¹⁴⁾;

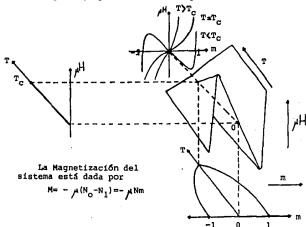


Fig. II.6 Superficie en el espacio H-m-T para el ferromagneto de Lenz-Ising.

Los resultados obtenidos pueden traducirse con facilidad al lenguaje que utilizamos para la descripción de la mezcla o aleación binaria :

* En este caso, la condición de equilibrio de fases $H=0$ implica que $\bar{\mu}_0 = \bar{\mu}_1 = \frac{1}{2}(\epsilon_{01} + \epsilon_{10})$ y por lo tanto el potencial químico de equilibrio es $\bar{\mu}_{eq} = \bar{\mu}_0 = \bar{\mu}_1 = \frac{1}{2}(\epsilon_{01} + \epsilon_{10}) = -\frac{1}{2}\alpha = -\frac{1}{2}(\epsilon_0 + \epsilon_{00} - 2\epsilon_{01})$ para el cual se tienen, si $\alpha > 0$ y - la temperatura es inferior al valor-

crítico de transición $T_c = q\alpha/4k$,
 dos fases α, β en equilibrio tales
 que $\rho_c^\alpha = (1+m_0)/2$ y $\rho_c^\beta = (1-m_0)/2$, $\rho_c = 1/2$,
 siendo el sistema homogéneo ($\rho_c = \rho = 1/2$)
 para temperaturas superiores.

En estas condiciones, la transi-
 ción de magnetización espontánea a un
 estado ferromagnético estable a bajas
 temperaturas, corresponde a una transi-
 ción de segregación de dos fases homo-
 géneas en equilibrio en la aleación bi-
 naria. "

De forma equivalente podemos representar el comportamiento
 de este sistema en un espacio $\bar{\mu}_A - \rho - T$;

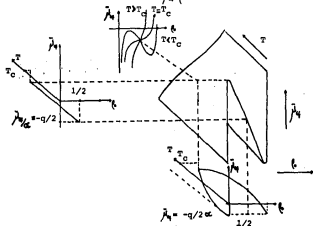


Fig. II.7 Superficie $\bar{\mu}_A - \rho - T$ para la aleación sustitucional binaria empacada (Segregación de fases).

En 1935, Hans Bethe mostró que la aproximación de campo medio

podía mejorarse si se tomaban en cuenta los efectos de orden a corto alcance producidos por interacciones entre primeros vecinos, para lo que construyó una expresión aproximada para el factor $g_N(N_0, N_{01})$ de la función de partición del sistema basado en las posibles configuraciones de la primera capa de vecinos a uno central arbitrario⁽³⁾. En el mismo año, E.A. Guggenheim trabajando en una teoría para soluciones líquidas desarrolló un nuevo tratamiento estadístico llamado aproximación cuasiquímica, en el que el factor configuracional g_N se construye contando configuraciones de pares o grupos más grandes de átomos, suponiendo que estos pueden tratarse como entidades estadísticas independientes. El mismo Guggenheim logró demostrar que el método de Bethe y la aproximación cuasiquímica eran equivalentes y conducían, por tanto, a los mismos resultados⁽¹⁵⁻¹⁶⁾.

Los siguientes trabajos sobre el modelo de Lenz-Ising trataron de generar una solución exacta para la malla bidimensional. El primer resultado cuantitativo exacto para este caso fue obtenido por Kramers y Wannier en 1941 quienes lograron localizar la temperatura de transición utilizando argumentos de simetría sobre desarrollos en serie de la función de partición⁽¹²⁾.

En una reunión de la Academia de Ciencias de Nueva York celebrada en 1940, Lars Onsager presentó la solución exacta al problema en dos dimensiones en ausencia de campo externo por medio de un método similar al de Kramers y Wannier^{(3), (12)}. Sin embargo desde entonces y aunque el método de Onsager ha sido utilizado en la solución de problemas relacionados, el cálculo de la --

función de partición bidimensional en presencia de un campo magnético externo es hoy día un problema sin resolver, y a 45 años del anuncio de estos resultados, nadie ha sido capaz de hallar la solución exacta en tres dimensiones bajo ningún caso. (En este punto no podemos dejar de mencionar que alrededor de 1950, Ryoichi Kikuchi desarrolló un nuevo método de aproximación en el tratamiento de fenómenos cooperativos que, a través de la elección adecuada de variables, resultó el camino más directo para generar la solución exacta en una dimensión, y aproximadas en dos y tres dimensiones⁽¹⁷⁾).

II.d. El Antiferromagneto de Lenz-Ising

El tratamiento de la versión antiferromagnética del modelo de Lenz-Ising en la aproximación de campo medio⁽¹⁸⁾ puede realizarse a partir de la malla ordenada que define al modelo, dividiéndola en dos submallas perfectamente intercaladas tales que los primeros vecinos a un punto cualquiera de una de ellas pertenecen necesariamente a la otra submalla.

Para este sistema los estados de equilibrio quedarán determinados por la condición de mínimo sobre el potencial termodinámico que corresponda al modelo en estudio. (En estas condiciones, por ejemplo, si $J < 0$ es de esperar que a temperatura cero el estado de menor energía sea aquel en que cada submalla es ocupada por un solo tipo de partícula o espín).



Fig. II.8 Malla regular subdividida en dos submallas equivalentes
O-Submalla α
x-Submalla β

En este caso el número de posibles configuraciones de N_0 y

N_1 partículas del tipo A ($\sigma = +1$) y B ($\sigma = -1$), respectivamente, en $N/2$ puntos de la submalla α y $N/2$ de la submalla β , es igual a:

$$W = \frac{(N/2)!}{N_0^\alpha! N_1^\alpha!} \times \frac{(N/2)!}{N_0^\beta! N_1^\beta!} \quad \text{con} \quad \begin{aligned} N_0^\alpha + N_0^\beta &= N_0 \\ N_1^\alpha + N_1^\beta &= N_1 \end{aligned} \quad N_0 + N_1 = N$$

y por tanto la entropía $S = K \ln(W)$, es

Sistema Magnético
$$S^m = -K N/2 \left[\frac{1}{2} (1+m^\alpha) \ln \frac{1}{2} (1+m^\alpha) + \frac{1}{2} (1-m^\alpha) \ln \frac{1}{2} (1-m^\alpha) + \frac{1}{2} (1+m^\beta) \ln \frac{1}{2} (1+m^\beta) + \frac{1}{2} (1-m^\beta) \ln \frac{1}{2} (1-m^\beta) \right] \quad \dots (2.20)$$

donde $m^{\alpha,\beta} = (N_0^{\alpha,\beta} - N_1^{\alpha,\beta}) / N/2$

Alcación Binaria
$$S^{ab} = -K N/2 \left[\rho^\alpha \ln \rho^\alpha + (1-\rho^\alpha) \ln (1-\rho^\alpha) + \rho^\beta \ln \rho^\beta + (1-\rho^\beta) \ln (1-\rho^\beta) \right] \quad \dots (2.20')$$

con $\rho^{\alpha,\beta} = \frac{N_0^{\alpha,\beta}}{N/2}$

y dado que en este caso para la aproximación de campo medio de tie ne:

$$\frac{N_{00}}{2^2 N} = \left(\frac{N_0^\alpha}{N/2} \right) \left(\frac{N_0^\beta}{N/2} \right) = \rho^\alpha \rho^\beta \quad \frac{N_{11}}{2^2 N} = \left(\frac{N_1^\alpha}{N/2} \right) \left(\frac{N_1^\beta}{N/2} \right) = (1-\rho^\alpha)(1-\rho^\beta)$$

$$\frac{N_{01}}{2^2 N} = \left(\frac{N_0^\alpha}{N/2} \right) \left(\frac{N_1^\beta}{N/2} \right) + \left(\frac{N_0^\beta}{N/2} \right) \left(\frac{N_1^\alpha}{N/2} \right) = \rho^\alpha (1-\rho^\beta) + \rho^\beta (1-\rho^\alpha)$$

entonces,

Sistema Magnético
$$\begin{aligned} E_{conf}^m &= (-\mu H' - \frac{1}{2} g J') N + 2 J' N_0 + 2 \mu H' N_0 \\ E_{conf}^m &= N/2 (-g J' m^\alpha m^\beta + \mu H' (m^\alpha + m^\beta)) \quad \dots (2.21) \end{aligned}$$

Aleación Binaria
$$E_{conf}^{ab} = \frac{1}{2} \alpha' N_{01} + \frac{q}{2} (\alpha'_{11} - \alpha'_{00}) N_0 - \frac{1}{2} q N \alpha'_{11}$$

$$E_{conf}^{ab} = \frac{N}{2} [-q \alpha' \rho_0^a \rho_0^b + q (\alpha'_{11} - \alpha'_{00}) (\rho_0^a + \rho_0^b) - q \alpha'_{11}] \dots (2.21')$$

NOTA: Las variables primadas corresponden al caso antiferromagnético.

Así, para los casos estudiados el potencial termodinámico correspondiente tiene una expresión :

Sistema Magnético
$$2\beta F = \frac{1}{2} (1+m^a) \ln \frac{1}{2} (1+m^a) + \frac{1}{2} (1+m^b) \ln \frac{1}{2} (1+m^b) +$$

$$\frac{1}{2} (1-m^a) \ln \frac{1}{2} (1-m^a) + \frac{1}{2} (1-m^b) \ln \frac{1}{2} (1-m^b) - \beta q J' m^a m^b + \beta \mu' (m^a + m^b) \dots (2.22)$$

Aleación Binaria
$$2\beta \omega = \rho_0^a \ln \rho_0^a + \rho_0^b \ln \rho_0^b + (1-\rho_0^a) \ln (1-\rho_0^a) +$$

$$(1-\rho_0^b) \ln (1-\rho_0^b) - \beta q \alpha' \rho_0^a \rho_0^b - \beta \bar{\mu}'_i (\rho_0^a + \rho_0^b) - \beta (q \alpha'_{11} + 2\bar{\mu}'_i) N \dots (2.22')$$

$$\text{con } J', \alpha' < 0 \quad \text{y} \quad \alpha' = \alpha'_{00} + \alpha'_{11} - 2\alpha'_{01}$$

$$\bar{\mu}'_i = \bar{\mu}'_0 - \beta_i - q (\alpha'_{11} - \alpha'_{01})$$

En estas condiciones los estados de equilibrio para una temperatura dada pueden obtenerse imponiendo las condiciones de minimización adecuadas sobre los potenciales anteriores. Esto es :

Sistema Magnético
$$\frac{\partial \beta F}{\partial m^{a,b}} = 0 \quad \text{Aleación Binaria} \quad \frac{\partial \beta \omega}{\partial \rho_0^{a,b}} = 0$$

de donde,

Sistema Magnético
$$-\beta \mu' = \frac{1}{2} \ln \frac{(1+m^a)}{(1-m^a)} - \beta q J' m^b = \frac{1}{2} \ln \frac{(1+m^b)}{(1-m^b)} - \beta q J' m^a \dots (2.23)$$

Aleación Binaria
$$\beta \bar{\mu}'_i = \ln \frac{\rho_0^a}{1-\rho_0^a} - \beta q \alpha' \rho_0^b = \ln \frac{\rho_0^b}{1-\rho_0^b} - \beta q \alpha' \rho_0^a$$

Identidades que, adicionando en ambos lados el término adecuado, pueden llevarse a :

$$\begin{aligned} \text{Sistema Magnético} \quad -\beta\mu H' + \beta q J'(m^a + m^b) &= \frac{1}{2} \ln \frac{(1+m^a)}{(1-m^a)} + \beta q J' m^a = \\ &= \frac{1}{2} \ln \frac{(1+m^a)}{(1-m^a)} + \beta q J' m^a \quad \dots (2.24) \end{aligned}$$

$$\text{Aleación Binaria} \quad \beta \bar{\mu}_{ef}' + \beta q \alpha' (\rho^a + \rho^b) = \ln \frac{\rho^a}{1-\rho^a} + \beta q \alpha' \rho^a = \ln \frac{\rho^a}{1-\rho^a} + \beta q \alpha' \rho^a$$

En el caso ferromagnético estudiado anteriormente, $J > 0$ y $\alpha > 0$, los estados de equilibrio están determinados por relaciones de la forma (ver (2.18)) :

$$\text{Sistema Magnético} \quad -\beta\mu H = \frac{1}{2} \ln \frac{(1+m)}{(1-m)} - \beta q J m \quad J > 0 \quad \dots (2.25)$$

$$\text{Aleación Binaria} \quad \beta \bar{\mu}_{ef} = \ln \frac{\rho}{1-\rho} - \beta q \alpha \rho \quad \alpha > 0$$

que podemos representar gráficamente a una temperatura dada :

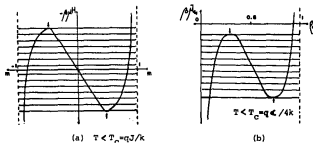


Fig. II.9 Estados de equilibrio a una temperatura determinada para el modelo de Lenz-Ising en sus versiones como ferromagnético (a) y aleación binaria segregante (b).

En ambos casos podemos encontrar un conjunto de valores para el campo magnético externo o potencial químico (que de forma general llamaremos campos⁽¹⁹⁾), para los cuales tenemos tres posibles valores del parámetro de orden correspondiente. (Esta situación se da para campos comprendidos entre los valores para los cuales su primera derivada frente al parámetro de orden se anula)

Regresando a las relaciones (2.24) y comparándolas con (2.25) debe ser claro que bajo la transformación $J' \rightarrow -J$ y $\alpha' \rightarrow -\alpha$, las identidades (2.24) tienen tres posibles pares de soluciones tales que $m^a \neq m^b$ o $\rho_a^a \neq \rho_a^b$, para valores de los campos $\beta\mu H'$ y $\beta\bar{\mu}_4'$ dados por

$$-\beta\mu H' = -\beta\mu H - \beta q J' (m^a + m^b) = -\beta\mu H + \beta q J (m^a + m^b) \quad J' < 0$$

$$\beta\bar{\mu}_{4f}' = \beta\bar{\mu}_{4f} - \beta q \alpha' (\rho_a^a + \rho_a^b) = \beta\bar{\mu}_{4f} + \beta q \alpha (\rho_a^a + \rho_a^b) \quad \alpha' < 0$$

, con $\beta\mu H$ y $\beta\bar{\mu}_{4f}$ comprendidos entre los puntos señalados en la figura II.9, para cada temperatura.

Esto es, podemos, partiendo de la información conocida para el caso ferromagnético, estudiar en detalle el comportamiento del antiferromagneto pues la existencia de soluciones para las que $m^a \neq m^b$ o $\rho_a^a \neq \rho_a^b$ para este caso, está completamente determinada por la posibilidad de encontrar más de una solución para las relaciones (2.25) a cada temperatura.

El conjunto de posibles soluciones a varias temperaturas para valores arbitrarios de J' y α' se representa gráficamente en la figura II.10; en la que se ve que los estados asociados a los puntos extremos en la figura II.9 satisfacen la condición $m^a = m^b$ y $\rho_a^a = \rho_a^b$.

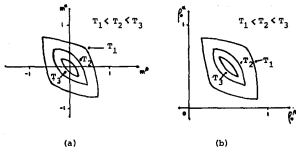


Fig. II.10 Estados ordenados estables a varias temperaturas para el antiferromagneto de Lenz-Ising (a) y la aleación binaria ordenada (b)

Las relaciones de transformación (2.26) permiten estudiar el comportamiento de estos sistemas partiendo de la información contenida en las figuras II.6 y II.7 de la versión ferromagnética ($J > 0$ y $\alpha > 0$):

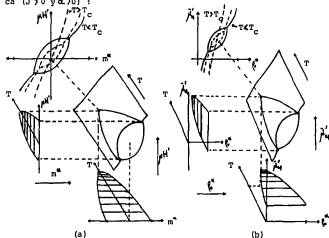


Fig. II.11 Comportamiento general en el espacio H' - m - T para el antiferromagneto de Lenz-Ising (a) y H' - ξ - T para la aleación binaria que ordena (b)

En esta situación las gráficas campo-temperatura establecen el conjunto de pares de valores para los cuales, a una temperatura determinada, el problema que estudiamos tiene solución. La región sombreada corresponde a estados antiferromagnéticos (ordenados en el caso de la aleación binaria) estables, y la línea punteada el conjunto de valores para los cuales se da la transición para-antiferromagneto (desorden-orden) a cada temperatura. (Esta curva se genera a partir del diagrama campo temperatura correspondiente en el caso ferromagnético, bajo la transformación (2.26), y la condición $m^* = m^*$, $\beta_0^* = \beta_0^*$, como corresponde a los puntos extremos señalados en las figuras II.9 y II.10).

La transición mencionada es de segundo orden y por lo tanto no va acompañada de separación de fases. A temperaturas inferiores al valor crítico T_c (que depende del campo correspondiente, y tiene un valor máximo $T_c^* = -qJ'/K$ en el antiferromagneto (temperatura de Neel) y $T_c = -q\alpha'/4K$ en la aleación binaria), una de las submallas contiene más de la mitad de un tipo de partículas y menos de la otra, y viceversa en la otra submalla. A medida que la temperatura tiende a cero, uno de los posibles estados accesibles al sistema es aquel en el cual cada submalla es ocupada por un solo tipo de partículas (orden $\uparrow\downarrow$, AB).

Este mismo tratamiento puede aplicarse a un modelo de Lenz-Ising en el que la malla principal es dividida en 3, 4, 5, ..., n submallas, y en este caso puede demostrarse que para una malla cúbica los estados ordenados tipo AB son los más estables a toda temperatura, sobre posibles estados metaestables tipo A_2B , AB_2 , A_3B , AB_3 ; etc. ⁽¹⁸⁾

Cuando la malla subyacente es cúbica centrada en las caras (fcc) el tratamiento requiere de una subdivisión en cuatro submallas equivalentes tales que los primeros vecinos a un punto cualquiera de una de ellas, pertenecen a las otras tres. En este caso los únicos estados posibles son aquellos en los que, si f_i^i es una medida de la ocupación de la submalla i ($i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$), se tiene:

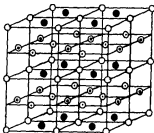


Fig. II.12 Malla fcc subdividida en 4 submallas
 $\alpha - \circ, \beta - \bullet, \gamma - \circ, \delta - \bullet$

$$\begin{aligned} f_0^\alpha &= f_0^\beta \neq f_0^\gamma \neq f_0^\delta \\ f_0^\alpha &= f_0^\beta \neq f_0^\gamma = f_0^\delta \\ f_0^\alpha &= f_0^\beta = f_0^\gamma \neq f_0^\delta \end{aligned}$$

A_2BC, AB_2C, ABC_2

AB

A_3B, AB_3

Un análisis cuidadoso de las interacciones entre primeros vecinos en este caso, permite establecer el potencial termodinámico asociado al sistema. En el lenguaje de la aleación binaria y en la aproximación de campo medio este tiene la forma:

$$\beta\omega = \frac{1}{4} \left[\sum_i (f_i^i \ln f_i^i + (1-f_i^i) \ln(1-f_i^i)) - \frac{\beta'q}{3} \sum_{ij} \alpha' f_i^i f_j^j - \beta''q \sum_i f_i^i \right] \dots (2.27)$$

$$i, j = \alpha, \beta, \gamma, \delta$$

Por lo que los estados de equilibrio estarán determinados por la condición:

$$\frac{\partial \beta\omega}{\partial f_i^i} = 0 \quad i = \alpha, \beta, \gamma, \delta$$

$$\beta'q \alpha' = \ln \frac{f_i^i}{1-f_i^i} - \frac{\beta'q}{3} \alpha' \sum_{j \neq i} f_j^j \quad \dots (2.28)$$

de donde,

$$\beta \bar{\mu}_4' + \frac{\beta q}{3} \alpha' \sum_j \rho_j^i = \ln \frac{\rho_j^i}{1 - \rho_j^i} + \frac{\beta q}{3} \alpha' \rho_j^i \quad \dots (2.29)$$

Si en la relación anterior hacemos la transformación $\alpha' = -\alpha$ ($\alpha > 0$) y $\beta = 3\beta$, se tiene que :

$$\beta \bar{\mu}_4 - \beta q \alpha \sum_j \rho_j^i = \ln \frac{\rho_j^i}{1 - \rho_j^i} - \beta q \alpha \rho_j^i$$

y recordando las expresiones (2.25) para la situación ferromagnética y el análisis subsiguiente, debe ser claro que el problema que ahora estudiamos tendrá solución ($\rho_j^i \neq \rho_j^i$) si

$$\beta \bar{\mu}_4' = \beta \bar{\mu}_4 + \beta q \alpha \sum_j \rho_j^i \quad j = \alpha, \beta, \gamma \text{ y } \delta$$

para $\alpha' = -\alpha < 0$ y $\beta = 3\beta$, $\beta = 1/KT$

Esto es, en este caso, la información física contenida en la solución de la versión ferromagnética a una temperatura dada, nos permite encontrar los estados ordenados estables para este sistema a una temperatura tres veces inferior.

La transformación señalada permite construir el diagrama $\bar{\mu}_4' - T$ que le corresponde a este sistema, resultado que se presenta en la figura II.13. En ella podemos ver que todos los estados ordenados posibles (AB, A_3B, AB_3 , etc.), se localizan en la misma región de este espacio, lo que indica la posible existencia de equilibrio de fases entre ellos.

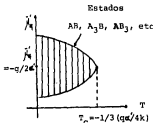


Fig. II.13 Región de estabilidad de fases ordenadas (malla fcc)

Las regiones de coexistencia y estabilidad de fases pueden determinarse evaluando el potencial gran canónico por partícula $w = -Pv_0$ (P - Presión) para cada estado ordenado a una temperatura y potencial químico dado, de forma que nos sea posible localizar aquellos estados para los que toma un valor mínimo (estables) y las zonas en las que dos o más de ellos tienen el mismo potencial gran canónico asociado (Condición de equilibrio de fases). A continuación presentamos los resultados a los que conduce este tipo de análisis a varias temperaturas (Fig. II.14), y el comportamiento general cualitativo en un diagrama temperatura-composición (Fig. II.15) (20)

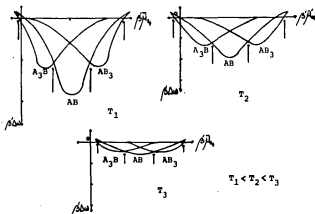


Fig. II.14 Se representa el comportamiento de la diferencia de potencial gran canónico Δw entre los estados ordenados y el uniforme para cada potencial químico μ a tres temperaturas diferentes. Los puntos de coexistencia se señalan con flechas.

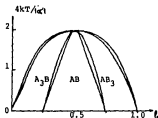


Fig. II.15 Diagrama de fases en la aproximación de campo medio para un sistema binario (malla fcc).

El diagrama de fases generado aunque lejano al observado experimentalmente para sistemas con características semejantes a nuestro modelo (Por ejemplo la aleación Cu-Au⁽²¹⁾), ha sido una pieza fundamental en el estudio y generación de aproximaciones teóricas más refinadas^{(22), (23)}. Para nosotros, es una simple ilustración de como podemos extraer la información física de las versiones antiferromagnéticas del modelo de Lenz-Ising a partir de el conocimiento del comportamiento del sistema en la situación ferromagnética.

El tratamiento que presentamos puede generalizarse para el caso de subdivisión de la malla principal en n submallas equivalentes. En estas condiciones, la información sobre las zonas donde existen estados ordenados estables o metaestables a una cierta temperatura, se extrae del comportamiento del ferromagneto a una temperatura $(n-1)$ veces superior, bajo la transformación :

$$\beta \bar{m}'_j = \beta \bar{m}_j + \beta q \alpha \sum_j \bar{m}_j^j \quad j = \alpha, \beta, \gamma, \dots$$

para $\alpha = -\alpha'$ y $\beta' = (n-1)\beta$
 $\alpha > 0$

III. GENERALIZACION DEL MODELO DE LENZ-ISING

IIIa. Modelo de Ising Espín $\sigma = 1$ Generalizado

El modelo de Lenz-Ising puede generalizarse con relativa facilidad para abordar el tratamiento de sistemas en los que a cada punto de la malla asociada al modelo se le asigna una variable escalar σ_i que puede tomar diversos valores discretos. En nuestro caso resulta de particular interés el estudio de la situación en la que el espín σ_i toma los valores 0 y ± 1 , que da lugar al denominado modelo de Ising con espín $\sigma=1$, utilizado por primera vez por Blume⁽²⁴⁾ y Capel⁽²⁵⁾ para estudiar sistemas magnéticos, y por Blume, Emery y Griffiths⁽²⁶⁾ en el tratamiento de la separación de fases y ordenamiento superfluido en mezclas de $^3\text{He}-^4\text{He}$. Posteriormente el mismo modelo ha sido aplicado con éxito en el estudio de los diagramas de fases homogéneas en mezclas binarias compresibles y aleaciones ternarias empacadas⁽²⁷⁾, en la descripción de los fenómenos de condensación y solidificación de fluidos simples⁽²⁸⁻³⁰⁾, etc.

La descripción de este modelo es análoga a la del modelo de Lenz-Ising (también llamado espín 1/2) salvo por la existencia de un valor adicional en la variable de espín, o, en la interpretación de mezcla ternaria empacada, la presencia de un tercer componente.

Con el fin de ser consistentes con la presentación de la sección anterior y ganar posteriormente en la interpretación física de los resultados que generaremos, resulta conveniente describir de nuevo en forma paralela las versiones del modelo como

sistema magnético y aleación ternaria empacada (o binaria comprimible).

* Sea entonces N_0 , N_1 y N_2 el número de partículas de la especie A ($\sigma_i=0$), B ($\sigma_i=1$) y C ($\sigma_i=-1$), respectivamente, tal que $N_0+N_1+N_2=N$, el número de puntos en la malla. *

En esta situación la energía para una configuración determinada del sistema puede calcularse a través de la relación:

$$E_{\text{conf}} = -[\alpha_{00}N_{00} + \alpha_{01}N_{01} + \alpha_{02}N_{02} + \alpha_{11}N_{11} + \alpha_{12}N_{12} + \alpha_{22}N_{22}] \dots (3.1)$$

Donde α_{ij} es la energía de interacción entre pares vecinos de partículas tipo i y j (N_{ij}). (De nuevo $\alpha_{ij} > 0$ corresponde a interacción atractiva entre moléculas).

En el caso magnético esta expresión puede reescribirse en términos del conjunto de interacciones de naturaleza dipolar ($\sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j$) y cuadrupolar ($\sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^2 \sigma_j^2$) en el sistema, y de los parámetros de orden

$$M = \frac{\sum \sigma_i}{N} \quad \text{y} \quad Q = \frac{\sum \sigma_i^2}{N} \quad \text{donde:}$$

$$\begin{aligned} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j &= N_{11} + N_{22} - N_{12} & \sum_i \sigma_i &= N_1 - N_2 & \langle ij \rangle &= \text{primeros vecinos} \\ \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^2 \sigma_j^2 &= N_{11} + N_{22} + N_{12} & \sum_i \sigma_i^2 &= N_1 + N_2 & \dots & (3.2) \end{aligned}$$

y definimos la cantidad $\frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} (\sigma_i^2 \sigma_j + \sigma_i \sigma_j^2) = N_{11} - N_{22}$

Estas relaciones, junto con las identidades asociadas en este caso a la malla regular,

$$\begin{aligned} qN_0 &= 2N_{00} + N_{01} + N_{02} \\ qN_1 &= 2N_{10} + N_{01} + N_{12} \\ qN_2 &= 2N_{20} + N_{02} + N_{12} \end{aligned} \quad \dots (3.3)$$

con q , el número de primeros vecinos de cualquier punto de la red,

permiten reescribir la expresión (3.1) como :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{conf}} = & - \left(\chi_4 \alpha_{11} + \frac{1}{4} \alpha_{22} + \alpha_{00} + \frac{1}{2} \alpha_{12} - \alpha_{01} - \alpha_{02} \right) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - \frac{1}{4} (\alpha_{11} + \alpha_{22} - 2\alpha_{00}) \times \\ & \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^y - \frac{1}{4} (\alpha_{11} - \alpha_{22} - 2\alpha_{01} + 2\alpha_{02}) \sum_{\langle ij \rangle} (\sigma_i^z \sigma_j^x + \sigma_i^x \sigma_j^z) - \frac{1}{2} q (\alpha_{00} + \alpha_{12} - 2\alpha_{01}) \sum_i \sigma_i^z \\ & - \frac{q}{2} (\alpha_{01} - \alpha_{02}) \sum_i \sigma_i^x - \frac{1}{2} q \alpha_{00} N \end{aligned}$$

que en el magneto corresponde a

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{conf}}^m = & -K \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^y - C \sum_{\langle ij \rangle} (\sigma_i^z \sigma_j^x + \sigma_i^x \sigma_j^z) \\ & + \Delta \sum_i \sigma_i^z - H \sum_i \sigma_i^x \end{aligned} \quad \dots (3.4)$$

Los primeros dos términos del lado derecho describen interacciones de naturaleza cuadrupolar y dipolar, respectivamente, mientras que H es el campo magnético externo (paralelo a la dirección de orientación de los espines $\sigma = \pm 1$, y se ha tomado $\mu = -1$ para el momento dipolo magnético por partícula), y Δ representa un término de energía anisotrópica asociado a cada partícula. El factor C no se presenta generalmente en los sistemas magnéticos, pero se mantiene en la expresión para generar la relación matemática más general para la energía de interacción entre primeros -

vecinos en una configuración específica.

Si tomamos como variables independientes en la descripción de este sistema al conjunto N_{11} , N_{22} , N_{12} , N_1 y N_2 , a partir de (3.2) y (3.3), (3.4) resulta igual a

$$E_{\text{conf}}^m = -(J+K+2C)N_{11} - (J+K-2C)N_{22} - (K-J)N_{12} \dots (3.5) \\ - H(N_1 - N_2) + \Delta(N_1 + N_2)$$

De forma que la función de partición correspondiente $Q(N, V, T) =$

$\sum_{\text{Conf}} \text{EXP}(-\beta E_{\text{conf}}^m)$ donde $\beta = 1/kT$, puede escribirse como :

$$e^{NF} = Q_{N, N_2}(N, V, T) = \sum_{N_{11}, N_{12}} e^{N(\Delta-H)N_{11}} \sum_{N_{20}} e^{-\beta(\Delta+H)N_{20}} \times \\ \sum_{N_{10}} \sum_{N_{20}} \sum_{N_{12}} g_N(N, N_1, N_2, N_{11}, N_{12}, N_{20}) e^{\beta(J+K+2C)N_{11}} e^{\beta(J+K-2C)N_{22}} e^{\beta(K-J)N_{12}} \dots (3.6)$$

con $g_N(N, N_1, N_2, N_{11}, N_{22}, N_{12})$, el factor configuracional que establece el conjunto de configuraciones con una energía E_{conf}^m determinada.

El modelo de Ising espín $S=1$ en su versión como aleación ternaria empacada (o binaria compresible) puede estudiarse a partir de la relación (3.1), reescribiéndola en términos del mismo conjunto de variables independientes que elegimos en el caso anterior.

Tenemos entonces que:

$$E_{\text{conf}}^{\text{ot}} = -(\alpha_{00} + \alpha_{11} - 2\alpha_{01})N_{11} - (\alpha_{00} + \alpha_{22} - 2\alpha_{02})N_{22} \\ - (\alpha_{12} - \alpha_{01} - \alpha_{02} + \alpha_{00})N_{12} - q(\alpha_{01} - \alpha_{00})N_1 - q(\alpha_{02} - \alpha_{00})N_2 \dots (3.7) \\ - \frac{1}{2}qN\alpha_{00}$$

y definiendo

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{2}(\alpha_{00} + \alpha_{12} - 2\alpha_{01}) \\ b &= \frac{1}{2}(\alpha_{00} + \alpha_{11} - 2\alpha_{01}) \\ c &= \frac{1}{2}(\alpha_{11} + \alpha_{22} - 2\alpha_{12}) \end{aligned} \quad \dots (3.8)$$

se tiene

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{conf}^{at} &= -2bN_0 - 2aN_{22} - (a+b-c)N_{12} \\ &- q(\alpha_{01} - \alpha_{00})N_1 - q(\alpha_{02} - \alpha_{00})N_2 - \frac{1}{2}q\alpha_{00}N \end{aligned} \quad \dots (3.9)$$

La función de partición adecuada para un modelo de malla empacada como el descrito, tiene la forma

$$\Xi = e^{\beta \mathcal{E}_{conf}^{at}} = \sum_{N_{1,0}}^N \sum_{N_{2,0}}^N (z_1/z_0)^{N_1} (z_2/z_0)^{N_2} Q_{N_{1,0}, N_{2,0}}(N, V, T)$$

donde

$$Q_{N_{1,0}, N_{2,0}}(N, V, T) = \sum_{N_{1,1}}^{N_1} \sum_{N_{1,2}}^{N_2} \sum_{N_{1,12}}^{N_{12}} g_N(N, N_1, N_2, N_{1,1}, N_{1,2}, N_{1,12}, N_0) e^{-\beta \mathcal{E}_{conf}^{at}}$$

Y $g_N(N, N_1, N_2, N_{1,1}, N_{1,2}, N_{1,12})$ establece el conjunto de configuraciones con N_1 y N_2 partículas del tipo B y C, respectivamente, distribuidas en N celdas de forma que existen $N_{1,1}$, $N_{1,2}$ y $N_{1,12}$ pares de especies correspondientes. $z_i = e^{\beta \mu_i}$ de nuevo representa la actividad termodinámica (adimensional) asociada al potencial químico μ_i de la especie i .

Por lo tanto, de (3.9)

$$\begin{aligned} e^{\beta \mathcal{E}_{conf}^{at}} = \Xi &= e^{\beta q \alpha_{00} N} \sum_{N_{1,0}}^N e^{[\beta q (\alpha_{01} - \alpha_{00}) - \beta q (\alpha_{01} - \alpha_{00})] N_1} \sum_{N_{2,0}}^N e^{[\beta q (\alpha_{02} - \alpha_{00}) - \beta q (\alpha_{01} - \alpha_{00})] N_2} \\ &\dots (3.10) \\ &\sum_{N_{1,0}}^{N_1} \sum_{N_{1,2}}^{N_2} \sum_{N_{1,12}}^{N_{12}} g_N(N, N_1, N_2, N_{1,1}, N_{1,2}, N_{1,12}) e^{2\beta b N_0} e^{2\beta a N_{22}} e^{\beta(a+b-c)N_{12}} \end{aligned}$$

Esta relación puede llevarse a la expresión (3.6) a través de las identificaciones :

Sistema Magnético	→	Aleación Ternaria
$-F/N$	→	$P_{V_0} - \frac{1}{2}q\alpha_{00}$
H	→	$\frac{1}{2}[(\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2) - q(\alpha_{01} - \alpha_{02})]$
$-\Delta$	→	$\frac{1}{2}[(\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2 - 2\bar{\mu}_0) - q(\alpha_{01} + \alpha_{02} - 2\alpha_{00})]$
$\frac{1}{2}(J+K-2C)$	→	a
$\frac{1}{2}(J+K+2C)$	→	b
$2J$	→	c
$\frac{N_1}{N} = \frac{Q+H}{2}, \frac{N_2}{N} = \frac{Q-H}{2}$	→	$\frac{N_1}{N} = \beta, \frac{N_2}{N} = \beta_2, \beta + \beta + \beta_2 = 1$

De forma que, como en el modelo de Lenz-Ising, basta con resolver el problema termodinámico asociado a uno de los sistemas estudiados, para resolver ambos problemas y cualquiera que esté descrito por una función de partición de la forma

$$X = \sum_{N_1=0}^N \lambda_1^{N_1} \sum_{N_2=0}^N \lambda_2^{N_2} \sum_{N_0=0}^{N-N_1-N_2} \sum_{N_{10}}^{N_1 N_0} \sum_{N_{20}}^{N_2 N_0} q_{N_0} \xi_{11}^{N_{11}} \xi_{22}^{N_{22}} \xi_{12}^{N_{12}} = e^{\beta y}$$

y su potencial termodinámico correspondiente $\beta y = \ln X$

La búsqueda de soluciones aproximadas para este modelo se inició a principios de la década de los setenta, y aunque se genera

ron resultados parciales en la aproximación de campo medio bajo ciertas condiciones⁽²⁷⁻³⁰⁾, no fue hasta 1977 que D. Furman, S. Dattagupta y R.B. Griffiths⁽³¹⁾ presentaron la descripción del diagrama de fases global que, en la misma aproximación, se obtenía para todos los posibles valores de los parámetros de interacción entre partículas.

Dado que el objetivo principal de este trabajo es presentar una descripción del diagrama de fases general incluyendo la posibilidad de ordenamiento antiferromagnético, resulta conveniente-- presentar el tratamiento en campo medio para el modelo de Ising - espín $\sigma = 1$ generalizado, y los resultados que se obtuvieron hace más de 10 años para la versión que denominaremos ferromagnética.

IIIb. Solución en Campo Medio : Versión Ferromagnética

Con el fin de facilitar la futura discusión de nuestros resultados y por claridad en la presentación que haremos, tan solo describiremos este tratamiento en el lenguaje de la aleación ternaria empacada (o binaria compresible), recordando que la Tabla III.1 permite realizar una traducción precisa de los resultados de este modelo para el estudio del comportamiento de sistemas magnéticos.

Si consideramos una mezcla ternaria de N_0 , N_1 y N_2 partículas del tipo A, B y C, respectivamente, la entropía del sistema - en la aproximación que nos interesa está dada por

$$S = k \ln W \quad \text{con} \quad W = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2!}$$

$$N = N_0 + N_1 + N_2$$

y la energía potencial de interacción E_{conf}^t puede escribirse como (ver (3.9)) :

$$E_{\text{conf}}^t = -Nq \left[b\gamma^2 + a\beta_1^2 + (a+b-c)\beta_1\beta_2 + (\alpha_{01} - \alpha_{00})\beta_1 + (\alpha_{02} - \alpha_{00})\beta_2 + \frac{1}{2}\alpha_{00} \right] \quad \dots (3.11)$$

en la que se establece que

$$\frac{N_{11}}{\frac{1}{2}qN} = \left(\frac{N_1}{N}\right)^2 \quad \frac{N_{22}}{\frac{1}{2}qN} = \left(\frac{N_2}{N}\right)^2 \quad \frac{N_{12}}{\frac{1}{2}qN} = 2\left(\frac{N_1}{N}\right)\left(\frac{N_2}{N}\right)$$

y se define

$$\beta_1 = \frac{N_1}{N} \quad \beta_2 = \frac{N_2}{N} \quad \beta_3 = 1 - \beta_1 - \beta_2$$

En estas condiciones podemos escribir la densidad de potencial gran canónico $w = (E_{\text{conf}}^t - TS - \bar{\mu}_0 N_0 - \bar{\mu}_1 N_1 - \bar{\mu}_2 N_2) / N$ como

$$\beta w = \beta_1 \ln \beta_1 + \beta_2 \ln \beta_2 + (1 - \beta_1 - \beta_2) \ln (1 - \beta_1 - \beta_2) - \beta q \left[b\beta_1^2 + a\beta_2^2 + (a+b-c)\beta_1\beta_2 \right] - \beta \bar{\mu}_1^u \beta_1 - \beta \bar{\mu}_2^u \beta_2 = -\beta F_0 \quad \dots (3.12)$$

Donde hemos tomado

$$\ln N_i! \approx N_i \ln N_i - N_i \quad , \quad \beta = 1/kT$$

y definido

$$\bar{\mu}_1^u = (\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_0) - q(\alpha_{01} - \alpha_{00})$$

$$\bar{\mu}_2^u = (\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_0) - q(\alpha_{02} - \alpha_{00})$$

Los estados de equilibrio del sistema quedarán entonces determinados por la minimización del potencial termodinámico anterior, dada por las condiciones

$$\frac{\partial \beta w}{\partial \beta_i} = 0 \quad \beta = (\beta_1, \beta_2)$$

$$d^2 \beta w \geq 0$$

Condición de estabilidad termodinámica

donde la primera conduce a las relaciones

$$\beta \bar{\mu}_1^{st} = \ln \frac{p_1}{1-p_1-p_2} - 2\beta q b p_1 - \beta q (a+b-c) p_2 \quad \dots (3.13)$$

$$\beta \bar{\mu}_2^{st} = \ln \frac{p_2}{1-p_1-p_2} - 2\beta q a p_2 - \beta q (a+b-c) p_1$$

y la segunda permite determinar las regiones en el espacio (p_1, p_2) donde se encuentran los estados de equilibrio estable.

Como para cualquier proceso virtual que nos aleje de la posición de equilibrio estable, podemos escribir

$$d^2 \rho w = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \rho w}{\partial p_1^2} \right) (d p_1)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 \rho w}{\partial p_1 \partial p_2} \right) d p_1 d p_2 + \left(\frac{\partial^2 \rho w}{\partial p_2^2} \right) (d p_2)^2 \right] \geq 0$$

, la forma cuadrática asociada será definida positiva si y solo si el Hessiano de ρw y su menor principal también lo son, es decir

$$\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12}^2 \geq 0 \quad \text{y} \quad \omega_{11} \geq 0 \quad \dots (3.14)$$

$$\text{donde} \quad \omega_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \rho w}{\partial p_i \partial p_j} \right)$$

Este par de condiciones permiten delimitar la región, en el espacio (p_1, p_2) , donde se localiza la zona espinodal para cualquier conjunto de valores de los parámetros a, b y c , a toda temperatura. De esta forma el problema de la determinación de coexistencia de n fases estables en el sistema queda reducido a encontrar un conjunto de n pares de densidades (p_1, p_2) , fuera de la zona espinodal ($\partial^2 \rho w > 0$), que satisfacen las relaciones (3.13) (igual

dad de potenciales químicos) y poseen la misma densidad de potencial gran canónico (3.12) (estados a la misma presión), a una -- temperatura dada y para un conjunto de variables de campo $a, b, c, \bar{\mu}_i^a, \bar{\mu}_i^b$ determinado.

Puesto que la multiplicación de la relación (3.12) por un factor positivo no tiene influencia en la coexistencia de fases, resulta conveniente adoptar una normalización particular de los parámetros de interacción a, b y c . Esta es

$$|a| + |b| + |c| = 1 \quad , \quad \dots (3.15)$$

e introducir parte de la notación con la que describiremos el comportamiento de los diagramas de fases:

Aquellos puntos en los que dos fases en coexistencia (A^2) coalescen para formar un punto crítico se denotarán como B, y de forma similar, en los casos en que tres fases en coexistencia (A^3) den lugar a un punto crítico terminal en el que dos de las fases coalescen y coexisten con la tercera, aquel se denotará como BA. En los casos particulares en los que tres fases vayan a una sola dando lugar a un punto tricrítico este se representará con la letra C. Si se da el caso en que dos de las cuatro fases en coexistencia en un punto cuádruple (A^4) coalescen en un punto crítico que coexiste con las dos fases restantes, este se denotará como BA^2 ; si el cuádruple desaparece dando lugar a dos puntos críticos en coexistencia, como B^2 , en un punto tricrítico terminal, CA, y si las cuatro fases coalescen simultáneamente en un tetracrítico, este se representará por la letra D.

En este trabajo, el comportamiento del diagrama de fases - de un sistema caracterizado por un conjunto determinado de valores de los parámetros de interacción a , b y c , se representará - en el espacio de los campos ρ_1^u y ρ_2^u a una temperatura dada, señalando sobre él las zonas de estabilidad de fases y los posibles estados en coexistencia. Esta representación, diferente de la -- convencional (T,x) o (P,x) (x - Composición), contiene la misma - información física y nace directamente del formalismo que presentamos, y de la forma que elegimos para abordar el problema. En - estos diagramas las regiones de coexistencia de dos fases a temperatura fija se representan por una línea (igualdad de potenciales químicos), y las de tres fases por un punto (intersección de tres líneas de coexistencia de dos fases) (ver Fig. III.1). En esta misma representación pueden delimitarse las zonas de estabilidad de fases, determinadas por las condiciones (3.14). Normalmente presentaremos los límites de la región- espinodal en el espacio de campos (ρ_1^u, ρ_2^u) , lo que nos permite, utilizando (3.13), delimitar las zonas de estabilidad de cada fase en el espacio de densidades (ρ_1, ρ_2) .

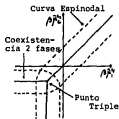


Fig. III.1 Diagrama de fases típico en el espacio (ρ_1^u, ρ_2^u)

Con el fin de tener una visión global del conjunto de sistemas que es necesario analizar para generar una descripción completa del comportamiento de este modelo, es muy conveniente utilizar la representación gráfica desarrollada por Furman, Datta Gupta y -- Griffiths, para establecer las posibles combinaciones de los pará-

metros de interacción que definen al sistema, y las proyecciones sobre ellos de los hechos más sobresalientes de los diagramas de fases asociados.

Para ello se elige una representación baricéntrica sobre un triángulo equilátero, con los pesos a , b y c en los vértices. Dos sistemas en los que estos parámetros tienen razones semejantes y los signos iguales, generan diagramas de fases idénticos - salvo por un factor de escala para la temperatura. Esto hace posible establecer una regla de normalización como (3.15), y pesar, en la representación baricéntrica, cada vértice con la unidad. Esto lleva a un diagrama como el que se ilustra en la figura III.2, en el que se presentan los ocho triángulos que corresponden a la proyección de los diferentes octantes que configuran el espacio de energía de este modelo.

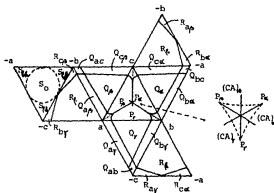


Fig. III.2 Proyección del Diagrama de Fases Global sobre los ocho triángulos de energía asociados al modelo.

Es posible demostrar con relativa facilidad que cualquier permutación de los parámetros a , b y c , acompañada de la correspondiente permutación del conjunto de densidades ρ_1 , ρ_2 y ρ_3 , deja invariante la energía libre del sistema, lo que facilita la descripción del diagrama de fases global al reducir el número de sistemas que deben ser analizados.

En la figura III.2 también se muestran las proyecciones de algunos de los hechos más sobresalientes del diagrama de fases-- en el espacio de cinco dimensiones ($\rho_a, \rho_b, \rho_c, \rho_1^0, \rho_2^0$) que está asociado a este modelo; (El conjunto de triángulos forman un octaedro en el que uno de sus ejes de rotación pasa por el centro del triángulo que denominaremos principal, $a > 0, b > 0, c > 0$, y del triángulo llamado S, $a < 0, b < 0, c < 0$.)

* Las líneas sólidas que no delimitan lados de algún triángulo son proyecciones de líneas de puntos críticos (C). Tres de estas líneas al intersectarse dan lugar a un punto tetracrítico (D), sin embargo, algunos de estos cruces no son intersecciones a pesar de que en la proyección aparezcan como tales.

Las líneas punteadas en el triángulo principal representan las fronteras de regiones donde es posible encontrar coexistencia de cuatro fases. El círculo representado por una línea punteada en el triángulo S y las líneas sólidas que delimitan cada triángulo señalan puntos en los que ciertos hechos sobresalientes de los diagramas de fases solo se dan a temperatura cero."

El grupo de líneas descritas dividen al conjunto de triángulos en cuarenta regiones bidimensionales, con la propiedad de que en cada una de ellas el diagrama de fases asociado es topológicamente similar. Sin embargo cuando se utilizan las propiedades de simetría que mencionamos anteriormente, se encuentra que-

solo diez de ellas son cualitativamente distintas. (Las regiones con subíndice α , β , γ , δ , ϵ , y denotadas por el mismo símbolo P, Q, R o S, están relacionadas entre sí por la permutación de los parámetros a, b y c, y las densidades ρ_a , ρ_b y ρ_c , respectivamente;)

El comportamiento detallado de estos sistemas ha sido cuidadosamente analizado por Furman, Datta Gupta y Griffiths, por lo que aquí solo presentaremos una descripción general de los factores más sobresalientes que distinguen a cada tipo de sistema.

Triángulo $a > 0$, $b > 0$, $c > 0$

En la figura III.3 se presentan las zonas relevantes del triángulo principal y se señalan los sistemas para los que presentamos el diagrama de fases a diversas temperaturas. A partir de ellos es posible, por simetría, realizar una descripción completa de los diversos tipos de comportamiento que se presentan en esta región.

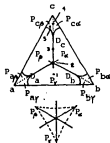


Fig. III.3 Triángulo principal y zona escudo.

En nuestra descripción presentaremos el diagrama de fases correspondiente a cada sistema a cuatro temperaturas distintas y en el espacio de los campos (ρ_a, ρ_b, ρ_c) , señalando sobre él las regiones de estabilidad y coexistencia.

En las regiones denotadas por $P_{a,\rho+\rho}$, de las cuales el sistema 1 es un ejemplo característico (ver Fig. III.4), encontramos -- tres regiones de coexistencia de dos fases (A^2) que dan lugar a un punto triple (A^3) que, presente desde temperatura cero, termina -

en un punto crítico terminal BA.

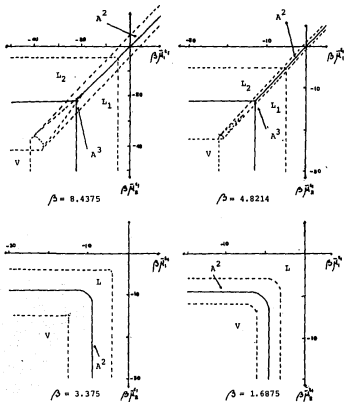


Fig. III.4 Diagrama de fases en el espacio (β_1^h, β_2^h) asociado al sistema definido por los parámetros $a=b=0.45$, $c=0.1$. Se señalan las regiones de estabilidad de fases líquidas (L_1 y L_2) y vapor (V).

Las curvas punteadas en la figura III.3, que configuran aproximadamente un hipocicloide, encierran una región comúnmente conocida como zona escudo, en la que los sistemas exhiben un punto de coexistencia de cuatro fases que llamaremos tipo I.

Un diagrama de fases característico de esta región (Sistema 2) se presenta en la figura III.5, en la que se eligió el punto central del triángulo, que exhibe tres puntos tricríticos a la misma temperatura. En estos sistemas a temperaturas superiores a la del punto cuádruple es posible localizar tres regiones de coexistencia de tres fases.

La zona escudo está delimitada por la proyección de una hipersuperficie de puntos BA^2 , que se extienden desde estados tipo CA en las regiones simétricas ($a=b$, $b=c$ y $a=c$).

La posición de las cuatro fases en coexistencia para el sistema que estudiamos se señalan en la figura III.5' en el espacio de densidades (ρ_1, ρ_2) , sobre la cual también se marcan los límites de la zona espinodal a la temperatura correspondiente. (En el punto $(BA^2)_y$, por ejemplo, las fases 3 y 4 coalescen mientras que en $(CA)_y$, 1, 2 y 4 son quienes dan lugar a una sola fase.)

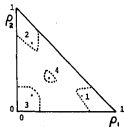


Fig. III.5' Densidades asociadas a los estados en coexistencia en el punto cuádruple del sistema 2.

Los sistemas que se localizan sobre las líneas que separan las regiones P_a , P_b y P_c entre sí, dan lugar a diagramas de fases

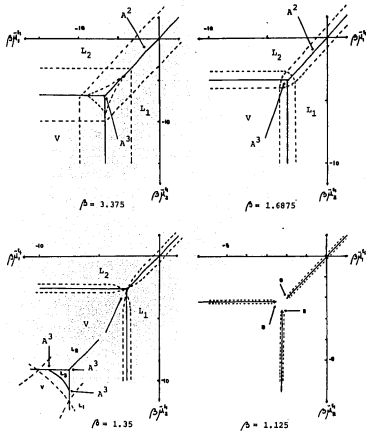


Fig. III.5 Diagrama de fases en el espacio $(\beta \mu_1^4, \beta \mu_2^4)$ para el sistema definido por los parámetros $a=b=c=1/3$ (Zona Escudo). En este caso el cuádruple $(A^4)_I$ se localiza en $\beta = 1.3863$

simétricos en los que los puntos triples, presentes desde temperatura cero, terminan en un punto tricrítico C. (Sistema 3, Fig. III.6)

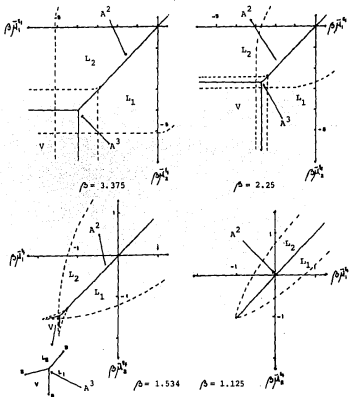
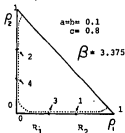


Fig. III.6 Diagrama de fases en el espacio $(\beta \mu_1^A, \beta \mu_2^A)$ para el sistema con parámetros de interacción $a=b=0.2$, $c=0.6$. (El estado de coexistencia de tres fases desaparece en un punto tricrítico C).

Estas líneas de puntos tricríticos están delimitadas por los puntos tricríticos terminales que delimitan a la zona escudo en sus secciones simétricas, y por un punto multicrítico tipo D.

Las líneas punteadas cercanas a los vértices del triángulo principal señalan la presencia de una región en la que el diagrama de fases exhibe de nuevo coexistencia de cuatro fases (tipo II), pero en este caso los cuádruples persisten sobre un intervalo de temperatura finita, violando en principio la regla de las fases de Gibbs (Es posible demostrar introduciendo las condiciones de simetría que definen esta región que la violación es solo aparente). La línea de cuádruples de estos sistemas, de los cuales el sistema 4 cuyo diagrama de fases se presenta en la figura III.7 es representativo, comienza en un punto BA^2 a bajas temperaturas y está limitado por un estado B^2 a temperaturas superiores.

Los estados en coexistencia en un punto cuádruple como el mencionado se presentan en la figura III.7'. Al aumentar la temperatura los puntos 1 y 3 coalescen en el mismo punto que 2 y 4 dando lugar a un punto crítico doble B^2 . Al disminuir la temperatura, 3 y 4 coalescen en un punto BA^2 . Variando el parámetro c y la temperatura las cuatro fases pueden hacerse una en el punto tricrítico D.



1	0.6185	2.75E-5
2	2.75E-5	0.6185
3	0.3380	1.45E-3
4	1.45E-3	0.3380

Fig. III.7' Densidades asociadas a los estados en coexistencia en el punto cuádruple del sistema 4.

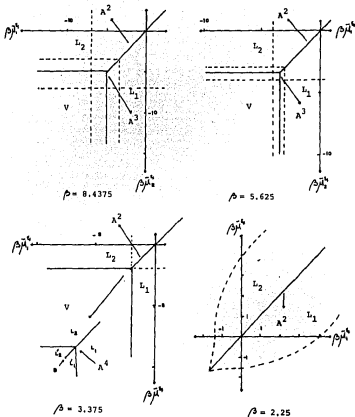


Fig. III.7 Diagrama de fases en el espacio $(\beta\mu_1^k, \beta\mu_2^k)$ para un sistema caracterizado por los parámetros $a=b=0.1$, $c=0.8$. (Solo se representa uno de los puntos cuádruples tipo II)

En la figura III.8 se muestra la porción de la sección simétrica- $a=b$ del diagrama de fases global, - en una proyección sobre el plano $c-T$, y en ella queda resumida parte de la información relevante sobre - los comportamientos descritos.

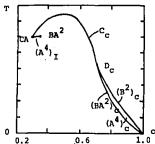


Fig. III.8 Diagrama de fases en el plano $c-T$ (sección simétrica $a=b$)

En las regiones adyacentes a la zona de coexistencia de cuatro fases (tipo II) (Ej., Sistema 5 en la figura III.9), los sistemas exhiben a bajas temperaturas un punto triple, presente desde $T=0$, limitado por un punto crítico terminal BA ; y a temperaturas intermedias otra región de coexistencia de tres fases limitada a baja y alta temperatura por dos puntos críticos terminales BA .

Este último comportamiento desaparece para estados sobre las líneas curvas representadas cerca de los vértices del triángulo principal, en los que la línea de coexistencia de tres fases desaparece en un punto tricrítico C , y solo sobreviven los estados de coexistencia de tres fases a bajas temperaturas.

Triángulo $a > 0, b > 0, c < 0$

En este triángulo y sus correspondientes por las transformaciones de simetría que hemos mencionado, existen tres zonas en las que los diagramas de fases asociados exhiben comportamientos cuali-

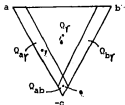


Fig. III.10 Triángulo $a > 0, b > 0, c < 0$

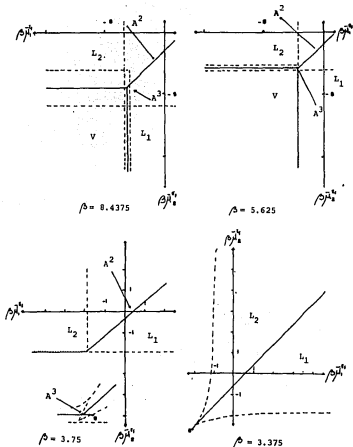


Fig. III.9 Diagrama de fases para un sistema caracterizado por los parámetros $a=0.09$, $b=0.06$, $c=0.85$. El triple representa do en $\beta = 3.75$ pertenece a una rama de coexistencia de tres fases acotada por dos puntos críticos terminales BA.

tativamente distintos.

En la zona denominada Q_y , de la cual hemos tomado el sistema 6 como representativo (Fig. III.11), el diagrama de fases solo muestra una región de coexistencia de dos fases (A^2) que se extiende desde temperatura cero y termina en una línea de puntos críticos B.

Los diagramas asociados a las regiones del tipo Q_{ay} (Q_{by}) (Sistema 7, Fig. III.12) presentan un punto triple a temperaturas intermedias, limitado a temperaturas bajas y altas por dos puntos críticos terminales BA, y,

en la región Q_{ab} (Q_{ba}) los sistemas (Ej., Sistema 8, Fig. III.13), presentan diagramas de fases que nacen de la superposición de las líneas de triples y puntos críticos terminales correspondientes a los diagramas de las regiones Q_{ay} y Q_{by} , por lo que pueden exhibir dos puntos triples distinguibles a una misma temperatura.

Triángulo $a < 0, b < 0, c > 0$

En esta región de la proyección del espacio de energía del modelo pueden distinguirse dos tipos de comportamientos.

El asociado a los sistemas en las regiones tipo R_b (Sistema 9, Fig. III.15) que solo presentan una región de coexistencia

de dos fases (A^2) limitada a altas temperaturas por una línea de puntos críticos B; y el correspondiente

a las zonas tipo R_{ba} , R_{ab} (Sistema 10, Fig. III.16), en los que de nuevo hay posibilidad de encontrar una línea de puntos triples acotada por dos críticos terminales BA a alta y baja temperatura.

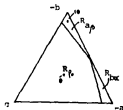


Fig. III.14 Triángulo $a < 0, b < 0, c > 0$

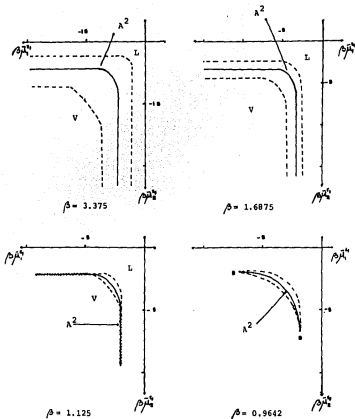
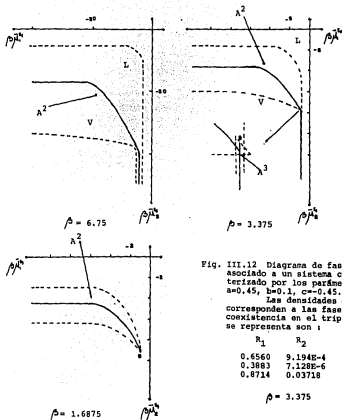


Fig. III.11 Diagrama de fases asociado al sistema con parámetros de interacción $a=b= 1/3$, $c= -1/3$.



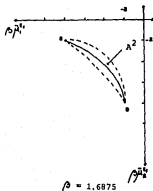
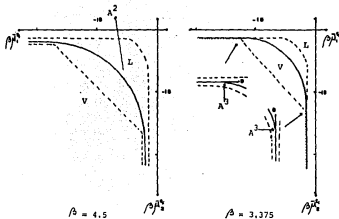


Fig. III.13 Diagrama de fases en el espacio (β^A, β^B) para un sistema caracterizado por los parámetros $a=b=0.1$, $c=-0.8$. En este caso existen dos estados de coexistencia de tres fases a una misma temperatura cuyas densidades en el caso que se representa son:

R_1^*	R_2^*	R_1^A	R_2^A
0.8263	0.01701	0.01701	0.8263
0.3832	7.92E-6	7.92E-6	0.3832
0.6920	0.00205	0.00205	0.6920

$$\beta = 3.375$$

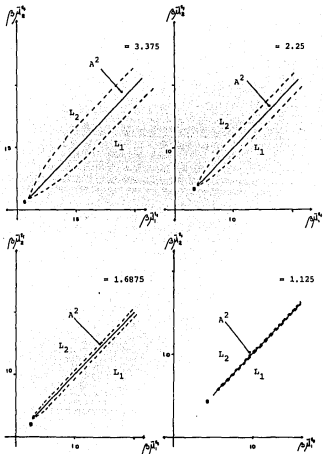


Fig. III.15 Diagrama de fases característico de un sistema definido por los parámetros $a=b=-1/3$, $c=1/3$.

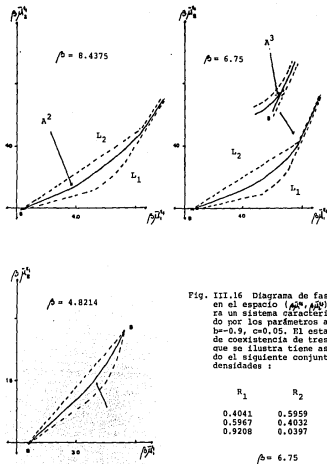


Fig. III.16 Diagrama de fases en el espacio $(\beta \mu_1^0, \beta \mu_2^0)$ para un sistema caracterizado por los parámetros $a=-0.05$, $b=-0.9$, $c=0.05$. El estado de coexistencia de tres fases que se ilustra tiene asociado el siguiente conjunto de densidades :

Triángulo $a < 0, b < 0, c < 0$

En este triángulo solo en las regiones cercanas a los vértices (S_{ll} , S_{ll} , S_{ll}), limitadas por el círculo punteado que se ilustra (Fig. III.17), es posible observar una región de dos fases en coexistencia acotada por una línea de puntos críticos B (Sistema 11, Fig. III.18). Sobre la línea circular la temperatura máxima de estos críticos cae a $T=0$, y en la región S_0 la energía libre es siempre convexa y no hay separación de fases.

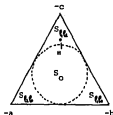


Fig. III.17 Triángulo $a < 0, b < 0, c < 0$

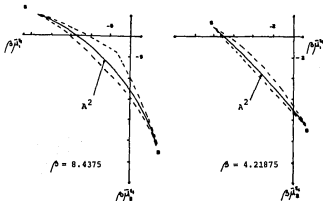


Fig. III.18 Diagrama de fases correspondiente al sistema para el cual $a=b=-0.1$ y $c=-0.8$.

La riqueza de comportamientos que exhibe el modelo de Ising espín $\sigma=1$ generalizado en la versión que estudiamos, podría llevarnos a realizar juicios exagerados sobre sus posibles aplicaciones en el tratamiento de sistemas reales. Por ello es conveniente señalar el tipo de fenómenos que deben analizarse seriamente y a los cuales son completamente artificiales.

Si consideramos, por ejemplo, el comportamiento experimental de una mezcla ternaria, podríamos esperar que su diagrama de fases, o secciones del mismo, pudieran identificarse con los del modelo descrito, y aunque es claro que no se dará una estricta correspondencia numérica, es posible que la estructura general (regiones de coexistencia, hipersuperficies críticas, etc.) sea adecuada.

De forma similar no podemos esperar que la sección en el espacio de cinco dimensiones del modelo apropiada para la descripción de un sistema real, corresponda exactamente a la obtenida fijando los parámetros a, b y c , que, en nuestro lenguaje, caracterizan un sistema. Es posible que la descripción adecuada requiera de un "punto" móvil en el espacio de energía del modelo, cuya posición dependa de la temperatura y los potenciales cuánticos del sistema en estudio.

Muchos de los resultados que presentamos dependen en gran medida o de forma determinante de la posibilidad (artificial) de generar sistemas completamente simétricos (como la existencia de un punto tetracrítico D , o la conectividad de ciertas superficies críticas) y de que deliberadamente se excluyó la posibilidad de ordenamiento antiferromagnético y por tanto, el modelo no pro-

porciona información alguna sobre la presencia de fases ordenadas, que siempre están presentes en los sistemas reales a temperaturas suficientemente bajas.

Este último punto resulta de gran interés para generar una visión completa de las posibilidades predictivas y descriptivas del modelo que estudiamos. Por ello en la siguiente sección presentaremos el formalismo teórico necesario para generar los diagramas de fases generales asociados a esta versión del modelo de Ising, cuando se hace explícita la posibilidad de existencia de estados ordenados en todos los sistemas. Posteriormente describiremos los resultados a los que el tratamiento conduce, y que son el punto de atención central de este trabajo.

IIIc. La Búsqueda de Estados Ordenados

El estudio de las propiedades del modelo de Ising espín $\sigma = 1$ cuando el análisis se lleva a cabo dividiendo en dos submallas la red subyacente en su planteamiento original, y que denominaremos versión antiferromagnética, es la parte fundamental del trabajo que aquí desarrollamos. La posibilidad de generar estados ordenados para este sistema ha sido poco estudiada y más bien se ha restringido a reinterpretaciones de la versión original⁽²⁸⁾ o a cálculos en condiciones límite (Por ejemplo, temperatura nula⁽²⁷⁾).

En este trabajo mostraremos que, por medio de un camino similar al desarrollado para estudiar la transición de orden-desorden en el modelo de Lenz-Ising que se presentó en el capítulo anterior, es posible realizar un análisis detallado del comportamiento de sistemas caracterizados por cualquier conjunto de parámetros de

interacción a, b y c, y que por tanto, podemos presentar la solución completa en el espacio de energía de este modelo.

* Consideremos de nuevo una mezcla ternaria de N_1 , N_2 y N_3 partículas del tipo A, B y C, respectivamente, distribuidas en $N_1 + N_2 + N_3 = N$ puntos de una malla subdividida en dos submallas entrelazadas, tales que $N/2$ puntos pertenecen a cada una de ellas, y los primeros vecinos de cualquier partícula en una de ellas pertenecen necesariamente a la otra.*



Fig. III.19 Malla cuadrada subdividida en dos submallas α -O y β -X equivalentes.

En estas condiciones, y en la aproximación de campo medio, la entropía del sistema estará dada por :

$$S = k \ln W \quad \text{con} \quad W = \frac{(N/2)!}{N_1^{\alpha}! N_2^{\alpha}! N_3^{\alpha}!} \times \frac{(N/2)!}{N_1^{\beta}! N_2^{\beta}! N_3^{\beta}!}$$

α, β - Submallas

y la energía potencial de interacción (3.9) puede escribirse como :

$$\beta' E_{\text{conf}} = -\frac{N}{2} q_1^2 \left[2b \rho_1^{\alpha} \rho_1^{\beta} + 2a \rho_2^{\alpha} \rho_2^{\beta} + (a+b-c) (\rho_1^{\alpha} \rho_2^{\beta} + \rho_1^{\beta} \rho_2^{\alpha}) + (\alpha_{11}' - \alpha_{12}') (\rho_1^{\alpha} + \rho_1^{\beta}) + (\alpha_{21}' - \alpha_{22}') (\rho_2^{\alpha} + \rho_2^{\beta}) + \alpha_{00} \right] \dots (3.16)$$

donde $\rho' = 1/kT'$ y q es el número de primeros vecinos, y hemos tomado

$$\frac{N_{11}}{2^q N} = \left(\frac{N_1^\alpha}{N/2}\right) \left(\frac{N_1^\beta}{N/2}\right) \quad \frac{N_{22}}{2^q N} = \left(\frac{N_2^\alpha}{N/2}\right) \left(\frac{N_2^\beta}{N/2}\right) \quad \frac{N_{12}}{2^q N} = \left(\frac{N_1^\alpha}{N/2}\right) \left(\frac{N_2^\beta}{N/2}\right) + \left(\frac{N_2^\alpha}{N/2}\right) \left(\frac{N_1^\beta}{N/2}\right) \dots (3.17)$$

$$N_{i1}^{k\alpha} / N/2 = \rho_i^{k\alpha, \beta}$$

De esta forma la densidad de potencial gran canónico $\rho\omega$ resulta

$$\rho\omega = \frac{1}{2} \left[\rho_1^\alpha \ln \rho_1^\alpha + \rho_1^\beta \ln \rho_1^\beta + (1 - \rho_1^\alpha - \rho_1^\beta) \ln (1 - \rho_1^\alpha - \rho_1^\beta) + \rho_1^\alpha \ln \rho_1^\alpha + \rho_1^\beta \ln \rho_1^\beta + (1 - \rho_1^\alpha - \rho_1^\beta) \ln (1 - \rho_1^\alpha - \rho_1^\beta) - \rho' q \left[2b' \rho_1^\alpha \rho_1^\beta + 2a' \rho_2^\alpha \rho_2^\beta + (a'+b'-c) (\rho_1^\alpha \rho_2^\beta + \rho_1^\beta \rho_2^\alpha) - \rho' \bar{\mu}'_1 (\rho_1^\alpha + \rho_1^\beta) - \rho' \bar{\mu}'_2 (\rho_2^\alpha + \rho_2^\beta) \right] \right] \dots (3.18)$$

(Las variables primadas corresponden a la versión antiferromagnética) en la que hemos hecho uso de la relación de Stirling $\ln N! \approx N \ln N - N$ y definido

$$\bar{\mu}'_1 = (\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_0) - q (\alpha'_{01} - \alpha'_{10})$$

$$\bar{\mu}'_2 = (\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_0) - q (\alpha'_{02} - \alpha'_{20})$$

Como en las situaciones antes estudiadas, los estados de equilibrio del sistema están determinados por las condiciones de minimización

$$\frac{\delta \rho\omega}{\delta \rho_i^{k\alpha, \beta}} = 0 \quad \text{y} \quad \delta^2 \rho\omega \geq 0 \quad \dots (3.19)$$

donde la primera conduce a las igualdades

$$\rho' \bar{\mu}'_1 = \ln \frac{\rho_1^\alpha}{1 - \rho_1^\alpha - \rho_1^\beta} - 2\rho' q b' \rho_1^\alpha - \rho' q (a'+b'-c) \rho_2^\alpha = \ln \frac{\rho_1^\beta}{1 - \rho_1^\alpha - \rho_1^\beta} - 2\rho' q b' \rho_1^\beta - \rho' q (a'+b'-c) \rho_2^\beta$$

$$\rho' \bar{\mu}'_2 = \ln \frac{\rho_2^\alpha}{1 - \rho_2^\alpha - \rho_2^\beta} - 2\rho' q a' \rho_1^\alpha - \rho' q (a'+b'-c) \rho_1^\beta = \ln \frac{\rho_2^\beta}{1 - \rho_2^\alpha - \rho_2^\beta} - 2\rho' q a' \rho_1^\beta - \rho' q (a'+b'-c) \rho_1^\alpha \quad \dots (3.20)$$

y la segunda permite delimitar las regiones en el espacio $(\beta^a, \beta^b, \beta^c)$ donde pueden encontrarse estados estables.

Las relaciones (3.20) pueden reescribirse como :

$$\begin{aligned} \beta \bar{\mu}_1' + 2\beta q b' (\beta^a + \beta^b) + \beta q (\alpha + b' - c') (\beta_1^a + \beta_1^b) &= \ln \frac{\beta^a}{1 - \beta^a - \beta^b} + 2\beta q b' \beta^a + \beta q (\alpha + b' - c') \beta_1^a \\ &= \ln \frac{\beta^a}{1 - \beta^a - \beta^b} + 2\beta q b' \beta^a + \beta q (\alpha + b' - c') \beta_1^a \\ \beta \bar{\mu}_2' + 2\beta q \alpha' (\beta^a + \beta^b) + \beta q (\alpha + b' - c') (\beta_1^a + \beta_1^b) &= \ln \frac{\beta^a}{1 - \beta^a - \beta^b} + 2\beta q \alpha' \beta^a + \beta q (\alpha + b' - c') \beta_1^a \end{aligned} \quad (3.21)$$

que a través de la transformación

$$\beta^a = \beta \quad \alpha' = -\alpha \quad b' = -b \quad c' = -c$$

$$y \quad \beta \bar{\mu}_1' + 2\beta q b' (\beta^a + \beta^b) + \beta q (\alpha + b' - c') (\beta_1^a + \beta_1^b) = \beta \bar{\mu}_1^{\beta^a} \quad \dots \quad (3.22)$$

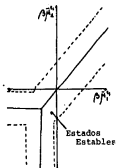
$$\beta \bar{\mu}_2' + 2\beta q \alpha' (\beta^a + \beta^b) + \beta q (\alpha + b' - c') (\beta_1^a + \beta_1^b) = \beta \bar{\mu}_2^{\beta^a}$$

pueden llevarse a las ecuaciones (3.13), que determinan los estados uniformes de equilibrio en la versión ferromagnética.

Las relaciones (3.21) darán lugar a estados ordenados estables solo en el caso en que existan soluciones tales que $\beta_1^a \neq \beta_1^b$ para β^a, β^b y β^c dadas. Sin embargo la transformación (3.22) nos indica que para un estado caracterizado por los parámetros $a', b',$ y c' a una temperatura determinada, esto es posible si y solo si hay posibilidad de encontrar dos o más soluciones distintas - para las ecuaciones (3.13) en un estado caracterizado por el conjunto $a=-a', b=-b'$ y $c=-c'$, a la misma temperatura,

En el estudio de la sección anterior presentamos los diagramas de fases característicos de diversos sistemas en el espa-

cio de campos (ρ_1^u, ρ_2^u), señalando sobre ellos las posibles regiones de coexistencia delimitadas por la zona espínodal de cada fase. La superposición de las regiones de estabilidad de cada una de ellas da lugar a una zona en la que las relaciones (3.13) pueden tener más de una solución (marcada, por ejemplo en la figura - III.20).



La posibilidad de delimitar esta región en el espacio resulta sumamente útil para caracterizar las posibles zonas en las que los estados ordenados son estables. Es decir, el cálculo de la curva espínodal a una temperatura (ver (3.14)) para un sistema descrito por los parámetros de interacción $a=-a'$, $b=-b'$ y $c=-c'$, permite, a través de las transformaciones (3.22), delimitar las zonas en las que un sistema caracterizado por el conjunto a' , b' y c' presenta estados ordenados estables a la misma temperatura.

Fig. III.20 Se señalan las regiones de estabilidad de 2 o más fases.

Determinadas las zonas de estabilidad el cálculo del diagrama de fases se facilita y queda reducido a la búsqueda de aquellos estados uniformes y ordenados que a una temperatura y presión dadas, se caracterizan por tener los mismos potenciales químicos ρ_1^u y ρ_2^u . En nuestro caso este trabajo se puede realizar determinando los conjuntos de densidades ($\rho_1^u, \rho_2^u, \rho_3^u, \rho_4^u$) que a una cierta temperatura satisfacen las relaciones (3.20) para ρ_1^u y ρ_2^u dadas, y poseen la misma densidad de potencial --

gran canónico (igualdad en la presión). La estabilidad de los estados de equilibrio se verifica por el cálculo del Hessiano, y sus menores principales, de la función (3.18), los cuales deben ser positivos definidos para cada estado termodinámico calculado.

Este tratamiento puede generalizarse para abordar el estudio de las propiedades termodinámicas asociadas al modelo cuando la red principal es subdividida en n submallas tales que los primeros vecinos de un punto cualquiera de alguna de ellas pertenecen, necesariamente, a las $(n-1)$ restantes.

En esta situación puede demostrarse que las zonas de estabilidad de las fases ordenadas a una cierta temperatura T' , en un sistema caracterizado por los parámetros de interacción a' , b' y c' , están determinadas por la zona de superposición de las regiones de estabilidad de fases uniformes en un sistema descrito por el conjunto $a=-a'$, $b=-b'$, y $c=-c'$, a una temperatura $T=(n-1)T'$, y bajo la transformación

$$\beta' \bar{\mu}'_1 + \frac{2}{(n-1)} q \beta' b' \sum_{i=2}^n \rho_i^i + \frac{q}{(n-1)} \beta'(a'+b'-c') \sum_{i=2}^n \rho_i^i = \beta \bar{\mu}_1^u \quad \dots (2.23)$$

$$\beta' \bar{\mu}'_2 + \frac{2}{(n-1)} q \beta' a' \sum_{i=2}^n \rho_i^i + \frac{q}{(n-1)} \beta'(a'+b'-c') \sum_{i=2}^n \rho_i^i = \beta \bar{\mu}_2^u$$

con $\beta' = 1/kT'$, $\beta = (n-1)\beta$

Es decir

$$\beta' \bar{\mu}'_1 = \beta \bar{\mu}_1^u + 2q\beta b' \sum_{i=2}^n \rho_i^i + q\beta(a+b-c) \sum_{i=2}^n \rho_i^i$$

$$\beta' \bar{\mu}'_2 = \beta \bar{\mu}_2^u + 2q\beta a \sum_{i=2}^n \rho_i^i + q\beta(a+b-c) \sum_{i=2}^n \rho_i^i \quad \dots (3.24)$$

(Las fronteras de las regiones de estabilidad de estados ordenados se obtienen al establecer la condición de uniformidad $\rho_1^1 = \rho_2^2 = \dots = \rho_n^n = \rho^u$)

IV. RESULTADOS

IVa. Panorama General

A lo largo del desarrollo de este trabajo hemos presentado el formalismo y metodología necesarios para abordar el problema de la solución del modelo de Lenz-Ising en su versión original y generalizada, dentro del marco de una aproximación en campo medio, que permite generar una visión cualitativa muy amplia de la riqueza y posibilidades del modelo.

En las últimas secciones del capítulo anterior describimos superficialmente el comportamiento del diagrama global de fases uniformes para el modelo de Ising generalizado (espín $S=1$), trabajo desarrollado por Furman, Datta Gupta y Griffiths a finales de la década pasada⁽³¹⁾, y presentamos una ruta original para estudiar las regiones de estabilidad de estados ordenados para cualquier sistema caracterizado por un conjunto determinado de parámetros de interacción a , b y c , en todo el espacio definido por los campos M_1 y M_2 a una temperatura dada.

En este capítulo presentaremos en forma detallada los resultados que obtuvimos al estudiar el comportamiento de este último modelo cuando la malla que lo define es subdividida en dos submallas perfectamente intercaladas, y aunque en particular se eligió una malla cúbica en la que el número de coordinación q es igual a seis, puede demostrarse que eligiendo un factor de escala adecuado para la temperatura, los resultados son válidos para cualquier malla regular en la que sea posible realizar una subdivisión como la señalada (los primeros vecinos a un punto cualquiera de una submalla pertenecen necesariamente a la otra).

El lenguaje de nuestra descripción será semejante al utilizado en el capítulo anterior, que corresponde al original desarrollado por Furman, Dattagupta y Griffiths para describir el diagrama de fases global para estados uniformes. Sin embargo es conveniente introducir la notación adicional que hemos elegido para caracterizar los nuevos tipos de comportamientos observados, así como describir la representación y lenguaje que utilizaremos en la presentación de los resultados.

Para facilitar el manejo de la notación a continuación presentamos una tabla general para la caracterización de los estados estudiados :

	A^n - Coexistencia de n fases uniformes
	B - Punto crítico entre dos fases uniformes
	BA - Punto crítico terminal entre fases uniformes
	BA^2 - Punto crítico en coexistencia con dos fases uniformes
	B^2 - Punto crítico doble entre fases uniformes
	C - Punto tricrítico entre tres fases uniformes
	CA - Punto tricrítico terminal entre fases uniformes
	D - Punto multicrítico entre cuatro fases uniformes
Tabla	E^n - Coexistencia de n fases ordenadas
IVa	F - Punto crítico entre dos fases ordenadas
	FE - Punto crítico terminal entre fases ordenadas
	$A^n E^m$ - Coexistencia de n fases uniformes y m fases ordenadas
	G - Punto crítico entre una fase uniforme y una fase ordenada
	G^2 - Punto crítico doble entre fases ordenadas
	GA - Coexistencia de una fase uniforme y un crítico G
	GE - Coexistencia de una fase ordenada y un crítico G
	$A^2 G$ - Coexistencia de tres fases, dos uniformes y un crítico tipo G

- G^2E - Coexistencia de tres fases, una fase ordenada y dos puntos críticos tipo G
- BE - Coexistencia de una fase ordenada y un punto crítico entre fases homogéneas
- GAE - Estado de coexistencia de tres fases, una fase uniforme, una fase ordenada y un crítico tipo G
- H - Punto tricrítico entre dos fases uniformes y una ordenada
- I - Punto tricrítico entre tres fases ordenadas

El diagrama de fases global para este sistema de tres componentes (o dos si no es empacado) está constituido por un conjunto de hipersuperficies en el espacio de los campos $\beta_a, \beta_b, \beta_c, \beta_a'$ y β_b' , y por tanto para su representación es conveniente elegir --proyecciones en el espacio (β_a', β_b') para cada conjunto de valores de los parámetros de interacción a, b y c, analizando el comportamiento de cada sistema (a, b, c fijas) a diversas temperaturas.

Los diagramas obtenidos tienen una forma general como la indicada en la figura IV.1, en la que las líneas sólidas representan estados de coexistencia de dos fases (igualdad de potenciales químicos), las líneas punteadas indican la presencia de transiciones de segundo orden (puntos críticos tipo G), y las diversas intersecciones entre las líneas mencionadas dan lugar a comportamientos como los descritos en la tabla IVa.

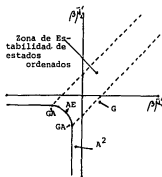


Fig. IV.1 Representación en el espacio (β_a', β_b') de un diagrama de fases característico.

La información física contenida en estos diagramas puede traducirse con relativa facilidad a una representación en el espacio (P, x) a cada temperatura (P - Presión, $x = \rho_1 / (\rho_1 + \rho_2)$ fracción mol de la especie B), con lo que se genera una visión más clara del comportamiento de cada sistema, y se facilita la comparación de nuestros resultados con los de sistemas reales cuando el modelo se interpreta como una mezcla compresible de dos componentes. (Si consideramos que el modelo corresponde a una mezcla ternaria empacada tendríamos que elegir una representación bari-céntrica sobre un triángulo equilátero de composiciones x_0 , x_1 y x_2 , y presentar el comportamiento a cada temperatura)

El comportamiento general puede de nuevo describirse sobre la proyección de los diferentes octantes del espacio de energía de este modelo, en la representación triangular que se describió en la sección IIIb.

De nuevo elegimos una normalización de los parámetros de interacción a , b y c , tal que $|a| + |b| + |c| = 1$, de forma que en los vértices de cada triángulo el valor absoluto del parámetro asociado corresponde a la unidad.

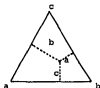


Fig. IV.2 Se representa un sistema caracterizado por los parámetros a , b y c .

En la última sección del capítulo anterior demostramos que las regiones de estabilidad de los estados ordenados para un sistema caracterizado por el conjunto de parámetros de interacción a , b y c a una cierta temperatura T , podían determinarse ana-

lizando el comportamiento de la zona espinodal de cada fase uniforme estable en un sistema caracterizado por los parámetros a , b y c , tal que $a=-a'$, $b=-b'$, $c=-c'$, $T=-T'$, y

$$\beta \bar{\mu}'_1 = \beta \bar{\mu}_1^{st} + 2\beta q b (\rho_1^* + \rho_2^*) + \beta q (a+b-c) (\rho_1^* + \rho_2^*)$$

$$\beta \bar{\mu}'_2 = \beta \bar{\mu}_2^{st} + 2\beta q a (\rho_1^* + \rho_2^*) + \beta q (a+b-c) (\rho_1^* + \rho_2^*)$$

con $\beta \bar{\mu}'_1, \beta \bar{\mu}'_2$ - Potenciales químicos en el sistema definido por a' , b' y c'
 $\beta \bar{\mu}_1^{st}, \beta \bar{\mu}_2^{st}$ - Potenciales químicos en el sistema definido por a , b y c .

En estas condiciones toda la información sobre fases ordenadas en un triángulo de energía dado (a, b, c), puede obtenerse analizando el comportamiento de las fases uniformes estables en un triángulo definido por el inverso aditivo de los parámetros de interacción que caracterizan al primero ($-a$, $-b$, $-c$).

Esta característica hace que dentro de cada triángulo puedan distinguirse un mayor número de zonas donde los diagramas de fase son topológicamente distintos, y que aproximadamente nacen de la superposición de las regiones delimitadas en triángulos opuestos (llamaremos así a los triángulos relacionados por la transformación $a \rightarrow -a$ $b \rightarrow -b$ $c \rightarrow -c$).

La proyección de los hechos más destacados del diagrama de fases global sobre los ocho triángulos de energía del modelo tiene entonces una apariencia como la que se ilustra en la figura IV.3 - en la que es posible distinguir ochenta y cuatro regiones bidimensionales con la característica de que dentro de cada una de ellas los diagramas de fases para cada sistema son similares (presencia de cierto tipo de coexistencia de fases, puntos críticos, etc.).

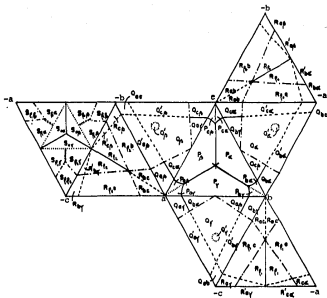


Fig IV.3 Proyecciones de las características sobresalientes del diagrama de fases global sobre los ocho triángulos de energía asociados al modelo de Ising $\sigma=1$ generalizado.

Las diferentes regiones en la figura IV.3 están denotadas por letras mayúsculas que señalan cuantos de los parámetros a , b y c asociados son positivos ($P=3$, $Q=2$, $R=1$, y $S=0$), y los subíndices han sido elegidos para señalar aquellas regiones en las que los diagramas de fase están relacionados por alguna transformación de simetría (α, β, γ deben permutarse en la misma forma y simultáneamente con a, b, c y ρ_1, ρ_2, ρ_3 , respectivamente).

Cuando estas propiedades de simetría son tomadas en cuenta, el número de regiones topológicamente distintas que es necesario describir para generar una visión completa del diagrama de fases se reduce a diecisiete, más el conjunto de sistemas localizados sobre algunas de las líneas principales que delimitan las zonas mencionadas :

" En la figura IV.3 las líneas sólidas que no corresponden a lados de algún triángulo representan proyecciones de líneas de puntos tricríticos tipo C, o tipo I en el caso del triángulo S y sus tres triángulos R adyacentes, mientras que las líneas de raya discontinua señalan puntos tricríticos tipo H.

Las líneas punteadas en el triángulo principal P son fronteras de regiones en las que es posible encontrar coexistencia de cuatro fases uniformes; en los triángulos tipo Q delimitan zonas en las que los sistemas presentan dos estados de equilibrio tipo A^2E en un intervalo finito de temperaturas, y en el caso del triángulo S, junto con las líneas sólidas que definen cada triángulo, representan puntos en los que ciertos hechos característicos de el diagrama de fases se presentan a temperatura cero.

El conjunto de líneas raya-punto delimitan regiones donde es posible encontrar un equilibrio adicional tipo AE a tempera

turas intermedias, salvo en el caso de los triángulos Ω en los que señalan un cambio en el comportamiento de las fases ordenadas estables a altas temperaturas. Las regiones denotadas por líneas de cruz en el triángulo S presentan un comportamiento característico que se describirá más adelante. "

Las fronteras mencionadas aunque delimitan el conjunto total de regiones en las que los diagramas de fase muestran características distintas, no han sido determinadas con precisión numérica salvo en los casos que se señalarán a lo largo de la siguiente presentación. En ella trataremos de describir los fenómenos observados y mostrar la continuidad entre comportamientos asociados a regiones adyacentes en el espacio de energía del modelo, por lo que resulta conveniente comenzar la descripción en el triángulo de energía S caracterizado por los parámetros $a < 0$, $b < 0$ y $c < 0$.

IVb. Triángulo S $a < 0$, $b < 0$, $c < 0$

En este triángulo es posible distinguir cuatro regiones en las que los diagramas de fases muestran comportamientos cualitativa y cuantitativamente distintos :

En la región central, los sistemas asociados a las zonas tipo $S_{O\alpha}$, $S_{O\beta}$ y $S_{O\gamma}$ están caracterizados por la presencia de un equilibrio de tres fases ordenadas E^3 que, presente desde temperatura cero, termina en un punto crítico terminal tipo FE. Las tres regiones de coexistencia

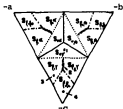


Fig. IV.4 Triángulo $a < 0$, $b < 0$, $c < 0$

de dos fases ordenadas cuya intersección configura una línea de triples en el espacio $(\rho\lambda^i, \rho\lambda^j, T)$ están limitadas a toda temperatura por puntos críticos tipo F.

Las zonas de estabilidad de fases ordenadas están definidas a cada temperatura por líneas de puntos críticos tipo G que marcan una región de transición de segundo orden entre los estados ordenados y los uniformes. El conjunto de líneas críticas G definen una superficie que se extiende desde temperatura nula y engloba a la totalidad de los estados ordenados estables.

Un diagrama de fases característico de esta región se presenta en las figuras IV.5 y IV.5' (Sistema 1), en las que se ilustra el comportamiento descrito en el espacio $(\rho\lambda^i, \rho\lambda^j)$ a varias temperaturas (junto con un esquema cualitativo del comportamiento general de las principales regiones de coexistencia en el espacio $(\rho\lambda^i, \rho\lambda^j, T)$), así como su representación correspondiente en un diagrama Presión-composición (P, x) (a los que nos referiremos en la discusión del capítulo siguiente). En estas figuras las líneas de raya discontinua delimitan las regiones de estabilidad de las fases ordenadas.

Los sistemas sobre las líneas sólidas (Fig. IV.4) que separan las regiones S_{Ow} , S_{Op} y S_{Oa} , presentan diagramas de fases simétricos en los que las líneas de puntos críticos F que limitan desde temperatura cero la zona de coexistencia de dos fases ordenadas, se encuentran en un punto tricrítico tipo I a partir del cual la única transición de primer orden que se presenta en el sistema es una rama de coexistencia de dos fases tipo E^2 acotada a cada temperatura por dos puntos críticos F.

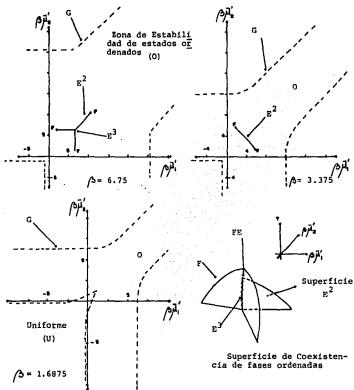


Fig. IV.5 Diagrama de fases en el espacio $(\beta_1^\alpha, \beta_2^\alpha)$ para el sistema definido por los parámetros $a=b^2=0.3$ y $c=-0.4$. Las \bar{r} fases en coexistencia en el triple que se ilustra tienen asociadas el siguiente conjunto de densidades :

R_1^a	R_2^a	R_1^b	R_2^b
0.4999	0.4999	2.93E-4	2.93E-4
1.59E-4	0.9757	0.5384	7.37E-8
0.9157	1.59E-4	7.37E-8	0.5384

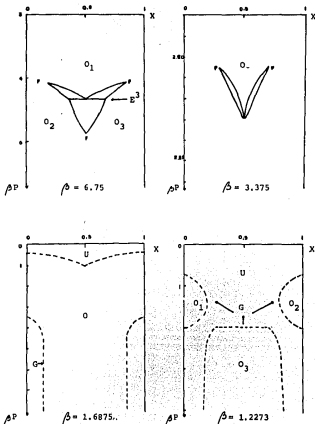


Fig. IV.5' Diagrama de fases en la representación (P, X) con $X = t/(t+i)$ a varias temperaturas, para el sistema definido por los parámetros $a=b=0.3$ y $c=-0.4$. Se señalan las regiones de estabilidad de fases uniformes (U) y ordenadas (O).

Las proyecciones de puntos tricríticos tipo I sobre los -- triángulos de energía del modelo se extienden desde el punto central del triángulo S, en el que las tres líneas de críticos F antes descritas se intersectan sobre una de las ramas de la superficie de críticos G originando un punto multicrítico en el que - las tres fases ordenadas desaparecen dando lugar a una sola fase uniforme, hasta los puntos señalados con la letra M en los triángulos R adyacentes.

A medida que nos desplazamos sobre el triángulo de energía hacia la línea de puntos que delimita esta zona, el punto crítico terminal FE que señala el fin de la línea de coexistencia de tres fases aparece a menor temperatura hasta que, para sistemas sobre la frontera, cae a temperatura cero. (Sobre los ejes de simetría este comportamiento corresponde a sistemas caracterizados por los parámetros $(-1/2, -1/4, -1/4)$ para a, b y c, respectivamente, y sus permutaciones).

Esta frontera marca el inicio de una región en las zonas - simétricas, que hemos señalado con líneas de cruces en la figura IV.4 y de las cuales el sistema 2 es representativo (figuras IV. 6 y IV.6'), en las que es posible encontrar una región de equilibrio de dos fases, una ordenada y una uniforme (AF), limitada -- por una línea de puntos tipo GE que nace de su intersección con la superficie de críticos G que define la zona de estabilidad de fases ordenadas. Esta superficie de coexistencia de dos fases se prolonga más allá de los estados GE en una rama de equilibrio entre dos fases ordenadas F^2 limitada por una línea de puntos críticos tipo F, de forma que, para temperaturas suficientemente e-

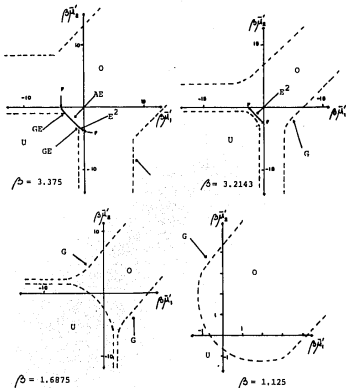


Fig. IV.6 Diagrama de fases en el espacio $(\beta \mu_1^*, \beta \mu_2^*)$ para el sistema caracterizado por los parámetros $a=b=-0.2$ y $c=-0.6$. Las fases cristalinas en coexistencia para $\beta \mu_1^* = \beta \mu_2^* = -1.91$ a $\beta = 3.2143$ tienen las densidades :

R_1^*	R_2^*	R_1^*	R_2^*
0.01717	0.2479	0.2479	0.01717
$8.91E-4$	0.5573	0.5573	$8.91E-4$

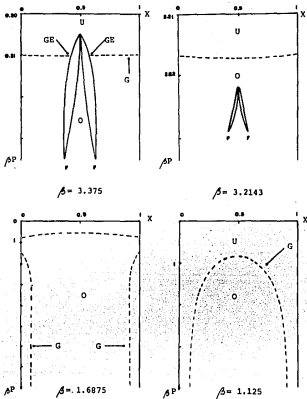


Fig. IV.6' Diagrama de fases en la representación (P, X) para el sistema definido por los parámetros de interacción $a=b=-0.2$ y $c=-0.6$

levadas, la intersección de un plano a temperatura constante con las superficies descritas, dará lugar a una sola línea de coexistencia E^2 acotada por dos puntos críticos F. (En la figura IV.6 se ilustra este comportamiento a varias temperaturas así como la forma general de la región de coexistencia. En la figura IV.6' - se representa el diagrama (P,x) que le corresponde al sistema particular que estudiamos.)

Es posible demostrar a través de un argumento de simetría que se detalla en el Apéndice A, que este comportamiento es el análogo antiferromagnético de el observado sobre las líneas de puntos que señalan regiones de coexistencia de cuatro fases (tipo II) en el triángulo principal, para estados simétricos en los que $\rho_1^a = \rho_2^a$. En esta interpretación los puntos de coexistencia tipo AE sobre la línea $\rho_1^a = \rho_2^a$ corresponden a los puntos triples entre estados uniformes, y los estados E^2 , a los cuádruples presentes en un intervalo finito de temperatura.

Esta analogía permite determinar las fronteras de las regiones que aquí estudiamos, y que se encuentran delimitadas por los puntos $(-1/2, -1/4, -1/4)$ sobre los ejes de simetría del triángulo S, en los que el comportamiento descrito desaparece a temperatura cero, y por los análogos de los puntos tetracríticos D en el triángulo principal, que aparecen para valores de los parámetros a, b y c de $(-0.628, -0.128, -0.128)$ respectivamente, y sus correspondientes permutaciones, y que en este caso señalan la desaparición de la posibilidad de encontrar una sola rama continua de coexistencia E^2 a altas temperaturas.

En las regiones tipo $S_{\rho_1^a}$ los diagramas de fases presentan-

características semejantes al anterior salvo por el hecho de -- que la línea de puntos críticos F que limitan la región de coexistencia de dos fases E^2 se intersectan con la superficie crítica G de forma que a temperaturas elevadas solo sobrevive una rama de coexistencia tipo AE . El sistema 3 es representativo de la región y su diagrama de fases se presenta en las figuras IV. 7 y IV.7', sobre las que también se señalan algunas características importantes de los estados en equilibrio.

Al desplazarnos hacia las regiones S_{60} (Sistema 4, figuras IV.8 y IV.8') aparecen dos superficies de equilibrio tipo AE adicionales, las cuales nacen a temperatura diferente de cero a partir de las superficies críticas G que las acotan. Al aumentar la temperatura, la intersección de las líneas de críticos F que limitan las ramas de equilibrio entre fases ordenadas E^2 con estas superficies, da lugar a dos nuevas líneas de estados de equilibrio GE (a diferentes temperaturas salvo en las regiones simétricas), de forma que los estados de coexistencia E^2 quedan comprendidos entre superficies de equilibrio de una fase ordenada y una homogénea.

La desaparición de las regiones de estabilidad de fases ordenadas y con ellas del equilibrio de fases E^2 en el último de los críticos GE , da lugar a una sola región de coexistencia AE que desaparece en un punto crítico G al aumentar la temperatura.

(En todos estos sistemas las transiciones de segundo orden tipo G sobreviven a altas temperaturas)

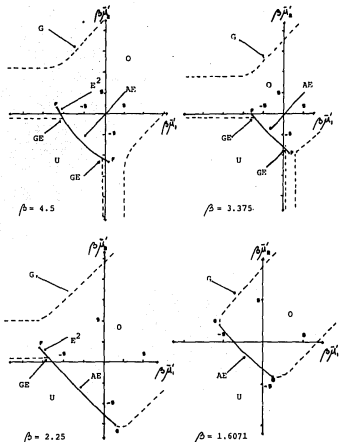


Fig. IV.7 Diagrama de fases en el espacio $(\beta \mu_1', \beta \mu_2')$ para el sistema definido por los parámetros $a = -0.2$, $b = -0.1$ y $c = -0.7$.

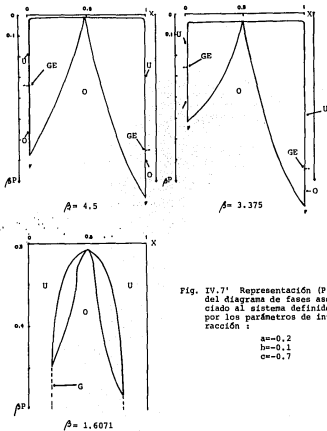


Fig. IV.7' Representación (P,X) del diagrama de fases asociado al sistema definido por los parámetros de interacción :

$$a = -0.2$$

$$b = -0.1$$

$$c = -0.7$$

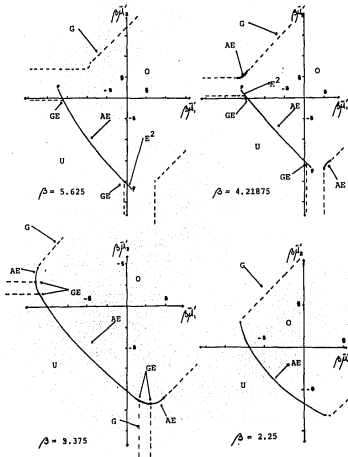


Fig. IV.8 Diagrama de fases característico del sistema definido por los parámetros $a=b=-0.1$ y $c=-0.8$.

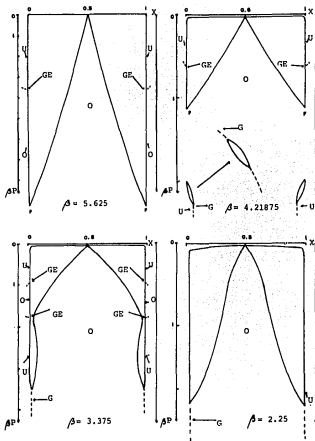


Fig. IV.8' Representación del diagrama de fases para el sistema caracterizado por los parámetros $a=b=-0.1$ \bar{y} $c=-0.8$, en el espacio presión-composición (P,X).

IVc. Triángulo $a < 0, b < 0, c > 0$

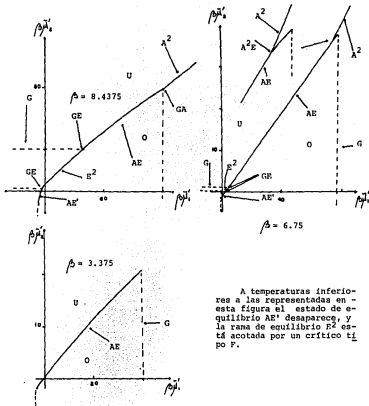
Al desplazarnos sobre el espacio de energía del modelo hacia una región en la que alguno de los parámetros a, b o c se torna positivo, encontramos que en las regiones tipo $R_{a\beta}$ (y las relacionadas con ella a través de transformaciones de simetría), de las cuales el sistema 5 (figuras IV.10 y IV.10')



Fig. IV.9 Triángulo $a < 0, b < 0, c > 0$

es representativo, el diagrama de fases es cualitativamente similar al descrito para las zonas $S_{\beta\alpha}$, salvo por la presencia de una región de coexistencia de dos fases homogéneas A^2 que en la intersección con la superficie crítica G que limita la región de estabilidad de las fases ordenadas, da lugar a una línea de estados de coexistencia tipo GA de la cual nace la superficie de equilibrio entre una fase ordenada y una uniforme AE . La coexistencia de fases uniformes anula la posibilidad de encontrar más de una zona de equilibrio adicional tipo AE a temperaturas intermedias, y en su lugar tenemos una línea de puntos triples A^2E (dos uniformes y un ordenado), presente en un intervalo de temperaturas finito, que termina en un estado GA a bajas temperaturas y en un BE a temperaturas superiores. (Este comportamiento desaparece para sistemas sobre la frontera entre el triángulo S y los tres tipo R adyacentes.)

En las regiones tipo $R'_{a\beta}$ el diagrama de fases solo se distingue del anterior por la ausencia del equilibrio adicional tipo AE presente a temperaturas intermedias,



A temperaturas inferiores a las representadas en esta figura el estado de equilibrio AE' desaparece, y la rama de equilibrio E^2 está acotada por un crítico tipo F.

Fig. IV.10 Diagrama de fases en el espacio (β_1^i, β_2^i) para el sistema caracterizado por los parámetros $a=-0.05$, $b=-0.9$ y $c=0.05$. Las densidades de los estados en coexistencia en el triple que se ilustra son :

	R_1^*	R_2^*	R_1^*	R_2^*
Triple	0.4042	0.5958	Uniforme	
	0.5958	0.4142	Uniforme	
A^2E	0.6888	0.09097	0.9998	$1.52E-4$

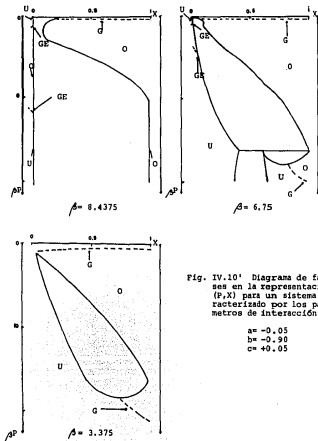


Fig. IV.10' Diagrama de fases en la representación (P, X) para un sistema caracterizado por los parámetros de interacción:

$$a = -0.05$$

$$b = -0.90$$

$$c = +0.05$$

Los sistemas sobre las líneas discontinuas en la figura - IV.9 presentan puntos tricríticos tipo H nacidos de la fusión - de los puntos GA y BE que acotan la línea de coexistencia de -- tres fases A^2E de forma que en las regiones tipo R_{ab} y R_c los diagramas de fases son cualitativamente similares a los de las zonas R_{ab} y R'_{ab} , respectivamente, pero no exhiben la línea de coexistencia de tres fases (A^2E) que caracteriza a estos últimos. (El sistema 6 es representativo de las zonas tipo R_c , y - su diagrama de fases se presenta en las figuras IV.11 y IV.11')

En la región simétrica de este triángulo (y los relaciona dos por simetría) encontramos que las líneas de tricríticos tipo I provenientes del triángulo S se prolongan hasta el punto M $(-1/4, -1/4, 1/2$ para a, b y c, y sus permutaciones en el triángulo R correspondiente), por lo que sobre la línea sólida de la figura IV.9 los sistemas presentan un equilibrio de tres fases ordenadas E^3 que desaparece en un punto tricrítico tipo I (sistema 7, figuras IV.12 y IV.12').

En este caso la intersección de la superficie de coexistencia de dos fases uniformes A^2 con la superficie crítica G, - da lugar a una línea de estados G^2 a partir de la cual nace una de las regiones de equilibrio tipo E^2 que configuran el triple. Esta región sobrevive a altas temperaturas y termina en la intersección de la línea de críticos F que la limita, con la línea crítica B que marca el fin de la región de coexistencia de los estados uniformes, en el último de los puntos de la rana G^2 .

Más allá del punto M, en la región simétrica entre las zonas tipo R_{ab} y R_{ba} (señalada con líneas discontinuas en la figu

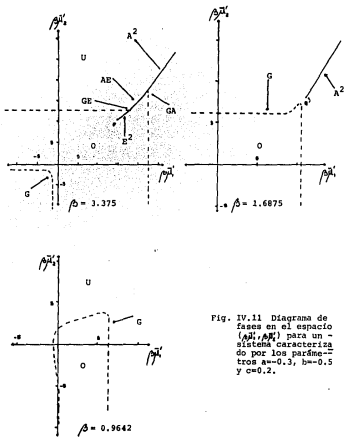
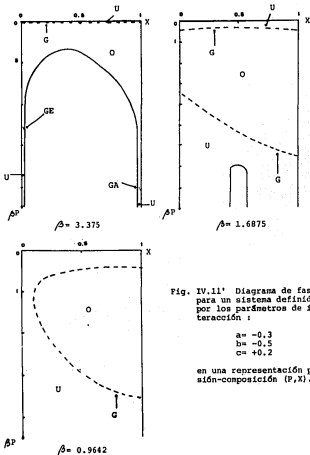


Fig. IV.11 Diagrama de fases en el espacio (β_1', β_2') para un sistema caracterizado por los parámetros $a=-0.3$, $b=-0.5$ y $c=0.2$.



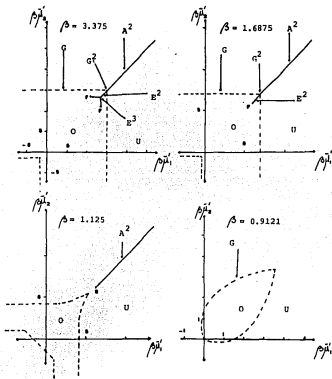


Fig. IV.12 Diagrama de fases para un sistema caracterizado por los parámetros $a=b=-1/3$ y $c=1/3$. Se presentan las densidades asociadas al estado de coexistencia de tres fases que se ilustra :

	R_1^*	R_2^*	R_1^A	R_2^A
Triple	0.0543	0.9453	1.04E-3	0.4243
E^3	0.9453	0.0543	0.4243	1.04E-3
	0.4999	0.4999	0.0338	0.0338

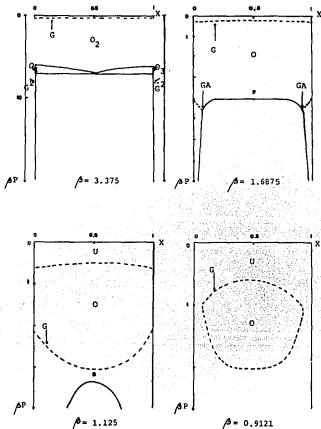


Fig. IV.12' Diagrama de fases en la representación (P, X) para un sistema caracterizado por los parámetros de interacción $a = -1/3$ y $c = 1/3$.

ra IV.9), existe la posibilidad de encontrar un equilibrio de tres fases ordenadas a bajas temperaturas que, a partir de la intersección de la línea de triples con la superficie crítica-G en un estado G^2E , da lugar a un triple de naturaleza A^2E que desaparece en un tricrítico tipo H. (este punto nace de la intersección de dos líneas críticas tipo G que limitan la región de coexistencia AE, y la línea crítica B).

El punto señalado con la letra M en este tipo de triángulo es un punto multicrítico en el que las líneas de críticos - tipo F que limitan las regiones de coexistencia de dos fases - ordenadas se intersectan, sobre la superficie crítica G, con la línea de puntos críticos B que acota la zona de coexistencia de fases uniformes. La transformación de simetría que se detalla en el Apéndice A permite establecer una correspondencia directa entre este tipo de comportamiento y el observado en el punto central del triángulo S.

En las regiones adyacentes (R_{ab} y R_{ba}), las zonas de coexistencia se desplazan fuera de la región simétrica lo que permite que el estado de coexistencia de tres fases a bajas temperaturas sea de naturaleza AE^2 . Esta línea de triples nace de la intersección de dos superficies de coexistencia tipo AE (limitadas en un caso por una línea de estados GE de la cual nace una rama de equilibrio E^2 , y en el otro, por una línea GA que definen la intersección de las superficies A^2 y G), con una superficie E^2 .

Este estado de coexistencia desaparece en la intersección de la línea de triples con la superficie crítica G (que delimita la zona de estabilidad de fases ordenadas) en un estado GAE

a partir del cual la rama de coexistencia triple es de naturaleza A^2E hasta desaparecer en un punto GA a altas temperaturas.

Este comportamiento tan complejo se ilustra en las figuras IV.13 y IV.13' para el sistema β representativo de la región. En ellas observamos que este tipo de sistemas exhiben también los equilibrios adicionales tipo AE que presentes en un intervalo de temperatura finito, caracterizan a las zonas comprendidas entre los lados que limitan estos triángulos y las líneas raya-punto de la figura IV.9. (El comportamiento descrito desaparece a temperatura cero al cruzar las fronteras entre triángulos tipo R y Q)

IVd. Triángulo $a > 0, b > 0, c < 0$

Este triángulo está caracterizado por la presencia de una región adicional de equilibrio entre dos fases homogéneas que restringe la zona de estabilidad de fases ordenadas. En él es posible distinguir seis regiones en las que los diagramas de fases exhiben características topológicas distintas.

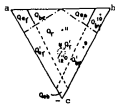
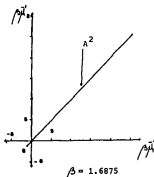
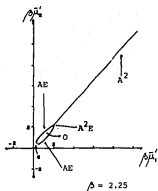
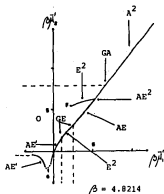


Fig. IV.14 Triángulo $a > 0, b > 0, c < 0$

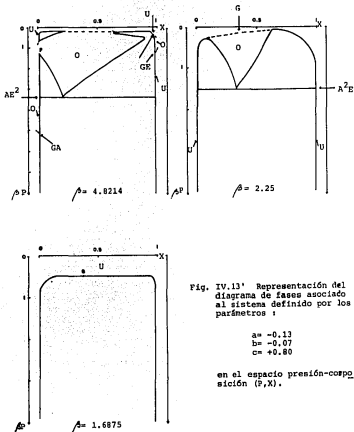
En las zonas tipo Q_{bf}^+ encontramos a bajas temperaturas una región de coexistencia entre una fase-uniforme y una ordenada (AE) limitada por dos líneas de puntos de equilibrio tipo GA a partir de las cuales nacen ramas de coexistencia entre dos fases homogéneas A^2 . A una cierta temperatura, a partir de uno de los estados GA nace una línea de triples A^2E que se extiende en un intervalo de temperatura finito hasta desaparecer en un punto BE (Este comportamiento es idéntico al ya descrito para los estados de coexistencia de tres fases en las regiones tipo R_{af} y R_{bf}^+).



A temperaturas inferiores a las ilustradas las ramas de coexistencia AE' desaparecen.

Fig. IV.13 Diagrama de fases para un sistema caracterizado por los parámetros $a=-0.13$, $b=-0.07$ y $c=0.8$. Se presentan las densidades para los estados de coexistencia de tres fases que presentamos :

	R_1^*	R_2^*	R_1^*	R_2^*
Triple	0.8411	2.29E-5	(Uniforme)	
AE^2	4.79E-11	0.2293	0.002126	0.9874
	0.22056	0.7979	1.10E-8	2.59E-3
A^2E	0.001191	0.5700	(Uniforme)	
	0.6426	6.07E-4	(Uniforme)	
	0.3270	0.6083	8.82E-4	0.01409



Un diagrama de fases característico de los sistemas que corresponden a este tipo de región (por ejemplo, el sistema 9) se representa en las figuras IV.15 y IV.15', en donde es claro que las regiones de estabilidad de fases uniformes han crecido a expensas de las antes asociadas a estados ordenados.

El comportamiento en las regiones tipo Q_{ab} resulta de la superposición de los antes descritos para las zonas tipo Q_{bf}' y Q_{af}' , por lo que en ellas es posible encontrar dos regiones de coexistencia de tres fases A^2E a una temperatura dada, las cuales desaparecen en estados tipo BE a temperaturas distintas (salvo en la región simétrica), dando lugar a una sola zona de equilibrio de dos fases tipo AE acotada por la superficie crítica G. (La región de coexistencia de tres fases tipo A^2E se prolonga hacia los triángulos R a través de las zonas tipo Q_{ab} , pues en las fronteras de las regiones Q_{bf}' y Q_{af}' que corresponden a lados del triángulo este comportamiento desaparece a temperatura-cero.)

Al desplazarnos sobre el triángulo de energía hacia las regiones denotadas como Q_{by} y Q_{ay} (y las relacionadas con ellas por transformaciones de simetría), la región de estabilidad de fases ordenadas va disminuyendo su tamaño, y en estas zonas está solo limitada por la superficie crítica G y una región de coexistencia tipo AE. El punto triple tipo A^2E característico de las regiones anteriores aquí aparece como una coexistencia de tres fases uniformes A^3 limitada a alta y baja temperatura por puntos críticos BA. El sistema 10 ilustra este comportamiento a través de su diagrama de fases que se presenta en las figuras IV.16 y IV.16'. (Sobre la línea raya-punto que se dibuja -

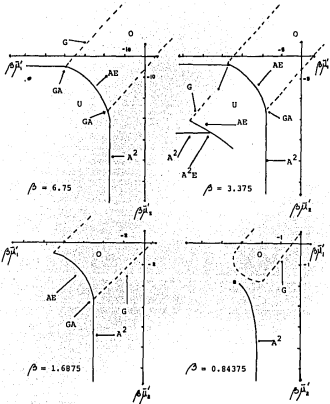


Fig. IV.15 Diagrama de fases para un sistema caracterizado por los parámetros $a=0.1$, $b=0.45$ y $c=-0.45$. A continuación se presentan las densidades de las fases en coexistencia en el triple que se ilustra :

R_1^{μ}	R_2^{μ}	R_1^A	R_2^A
6.36E-6	0.3913	(Uniforme)	
5.92E-4	0.6409	(Uniforme)	
2.31E-3	0.9878	0.1854	0.7210

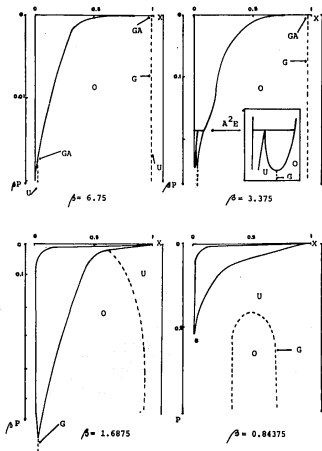
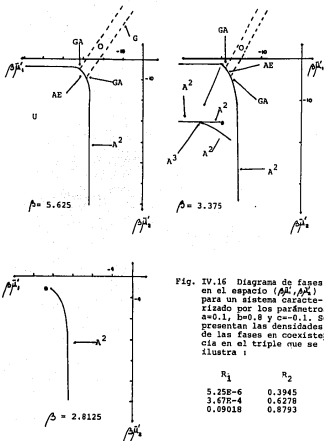


Fig. IV.15' Diagrama de fases en la representación presión-composición para el sistema caracterizado por el conjunto de parámetros $a=0.1$, $b=0.45$ y $c=-0.45$.



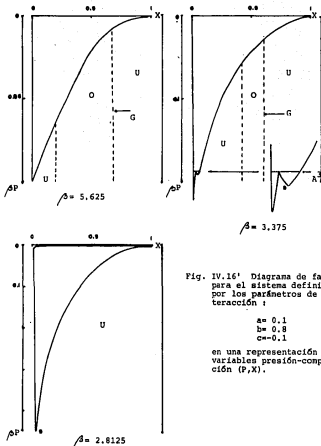


Fig. IV.16' Diagrama de fases para el sistema definido por los parámetros de interacción :

$$a = 0.1$$

$$b = 0.8$$

$$c = -0.1$$

en una representación de variables presión-composición (P,X).

en la figura IV.14 y que separa las regiones tipo $Q_{b_f}^i$ ($Q_{a_f}^i$) de las Q_{b_f} (Q_{a_f}), la línea de coexistencia de tres fases resulta tipo A^2G .)

En estas regiones, y las adyacentes tipo Q_{b_x} y Q_{a_x} que solo se distinguen de aquellas por la ausencia de una región de coexistencia de tres fases (las separa una línea de puntos tricríticos C entre estados homogéneos), los estados ordenados resultan metaestables con respecto a los uniformes a temperaturas suficientemente elevadas.

El diagrama de fases de los sistemas asociados a las regiones tipo Q_f (Sistema 11, figuras IV.17 y IV.17') es similar a los descritos salvo por el hecho de que en esta zona no existe la posibilidad de encontrar equilibrio de tres fases a ninguna temperatura (las líneas de raya discontinua en la figura IV.14 son proyecciones de puntos tricríticos tipo H), y se distingue de los correspondientes a las zonas Q_{ax} (Q_{bx}) por presentar estados ordenados siempre estables con respecto a los uniformes asociados (μ_f^i y μ_f^j dadas) a toda temperatura.

En este triángulo la transformación de simetría que se detalla en el Apéndice A, permite distinguir una región análoga a la zona escudo en el triángulo principal, a la que hemos denotado por Q_f^i y está limitada en la zona simétrica por los puntos N (0.291, 0.291, -0.416) y O (0.235, 0.235, -0.523) para a, b y c (y sus correspondientes permutaciones en los triángulos análogos).

Dentro de ella es posible encontrar sistemas que presentan dos regiones de coexistencia de tres fases tipo A^2E en un inter

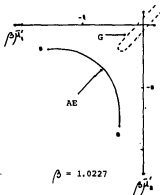
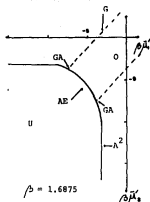
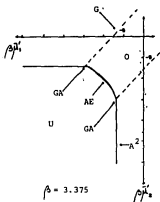


Fig. IV.17 Diagrama de fases en el espacio $(\beta \mu_1', \beta \mu_2')$ para un sistema caracterizado por los parámetros $a=b=1/3$ y $c=-1/3$.

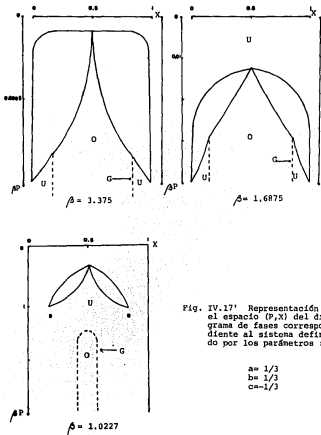


Fig. IV.17' Representación en el espacio (P,X) del diagrama de fases correspondiente al sistema definido por los parámetros :

valo de temperatura finito, las cuales nacen de estados tipo GA a temperaturas bajas y desaparecen dando lugar a dos ramas independientes de coexistencia de fases tipo AE y A² a temperaturas superiores. Este comportamiento se ilustra en las figuras IV.18 y IV.18' para el sistema 12 representativo de la región, y en ella se presentan algunas de las características más sobresalientes de los estados en coexistencia.

El tratamiento que presentamos en el Apéndice A permite establecer una analogía directa entre la zona simétrica de la región escudo del triángulo principal y la correspondiente en la zona Q_y' (Q_α' , Q_β') para estados que satisfacen la condición $\rho\beta_1' = \rho\beta_2'$. Esta forma de visualizar el problema indica claramente que el último de los triples A²E en esta región es el análogo antiferromagnético de los cuádruples (tipo I) presentes en el triángulo principal, y que las fronteras de la región Q_y' corresponden a estados tipo GA (Punto N) análogos de los CA en el caso ferromagnético, y tipo BE (Punto O y las líneas que actúan como fronteras de la región) correspondientes a los tipo BA² en la zona escudo.

IVe. Triángulo $a > 0, b > 0, c > 0$

Al desplazarnos hacia la región en el espacio de energía en la que todos los parámetros que definen un sistema son positivos, las regiones de estabilidad de fases ordenadas reducen considerablemente su tamaño, y solo para sistemas cercanos a los vértices de el triángulo principal (regiones com-

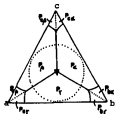


Fig. IV.19 Triángulo $a > 0, b > 0, c > 0$

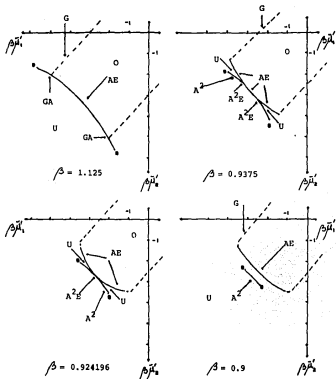


Fig. IV.18 Diagrama de fases asociado al sistema definido por los parámetros $a=b=1/4$ y $c=-1/2$. Se presentan las densidades de las fases en coexistencia en uno de los triples representados en $\beta=3.6$:

R_1^U	R_2^U	$R_1^{A^2}$	$R_2^{A^2}$
0.2824	0.3987	(Uniforme)	
0.1247	0.1985	(Uniforme)	
0.1271	0.7161	0.5999	0.2241

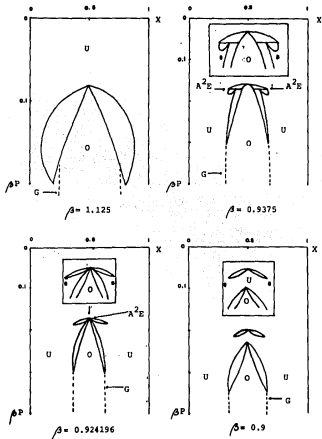


Fig. IV.18' Diagrama de fases en la representación (P, X) para el sistema caracterizado por los parámetros de interacción $a=b=1/4$ y $c=-1/2$.

prendidas fuera del círculo de puntos representado en la figura - IV.19) es posible encontrar estados de equilibrio ordenados, que resultan siempre metaestables o inestables en relación a los estados uniformes presentes a la misma temperatura y potenciales químicos. En consecuencia, el diagrama de fases global en esta región excluye la posibilidad de equilibrios entre fases uniformes y ordenadas, y su comportamiento general es tal y como se ha descrito en la sección IIb del capítulo anterior.

De esta forma hemos presentado un panorama general del comportamiento del diagrama de fases global que en la aproximación - de campo medio, está asociado al modelo de Ising espín $\sigma = 1$ generalizado cuando se hace explícita la posibilidad de existencia de estados ordenados. Nos queda ahora la tarea de analizar los fenómenos relevantes y las capacidades descriptivas y predictivas reales del trabajo realizado. Junto con ello será necesario establecer las conclusiones a las que nos permite llegar el análisis crítico de los resultados, y las perspectivas de extensión y aplicación del formalismo y tratamiento que se ha desarrollado.

V. DISCUSION Y CONCLUSIONES

La versatilidad del modelo que hemos estudiado a lo largo de este trabajo permite, como ya mencionamos, aplicarlo a situaciones físicas diversas con tal de realizar una interpretación adecuada de las variables que lo definen. Esto hace que en el análisis de los resultados que presentamos en el capítulo anterior, sea necesario distinguir con cuidado los fenómenos que son relevantes, y deben por tanto considerarse en detalle, de aquellos que son solo un artificio del modelo.

La descripción de nuestros resultados intentó mostrar la evolución en el espacio de energía del modelo de las regiones de estabilidad y coexistencia de fases uniformes y ordenadas, desde la zona en la que estos últimos presentan una mayor riqueza de comportamientos (Triángulo S), hasta la región en la que solo las fases homogéneas resultan estables (Triángulo principal). Esta secuencia facilita el análisis de la conectividad de las superficies críticas y de coexistencia de fases, algunas de las cuales son determinantes de los comportamientos generales observados.

Uno de los hechos sobresalientes en el diagrama de fases global que caracteriza a nuestro sistema, es la presencia de una hipersuperficie crítica G que delimita la mayor parte de la región de estabilidad de fases ordenadas, y marca la existencia de una transición de segundo orden entre éstas y los estados uniformes. Este fenómeno está íntimamente relacionado con la simetría cúbica de la malla elegida, y seguramente desaparecerá -

en otras condiciones (malla cúbica centrada en las caras, por ejemplo).

La posibilidad de encontrar transiciones de segundo orden tipo sólido-líquido, también denominadas de fusión crítica, en sistemas reales fue estudiada por L.D. Landau⁽¹³⁾ quien demostró que la transición mencionada es siempre de primer orden salvo en puntos aislados. Esta situación nos lleva necesariamente a examinar el grado de aplicabilidad del modelo en el caso estudiado, a la descripción del comportamiento de mezclas binarias o ternarias reales.

El proceso de fusión de una sustancia conlleva generalmente la desaparición del orden en posición y orientación de las partículas que la constituyen. En sólidos monoatómicos simples la transición está completamente determinada por la pérdida del primero de ellos, y la transformación es de primer orden a toda temperatura. Sin embargo, en cristales moleculares más complejos, y sobre todo a las presiones en las que el sistema está considerablemente empacado, el mecanismo del cambio de fase es esencialmente orientacional, y la posibilidad de una transición de segundo orden no queda excluida.⁽²⁸⁾

La determinación teórica de diagramas de fases para aleaciones binarias y ternarias es hoy día un problema completamente abierto, y en la mayoría de los casos ha estado restringido a el cálculo de equilibrio entre fases que difieren tan solo en la distribución de los átomos en los puntos de la red asociada⁽³²⁻³⁷⁾. Las fases ordenadas que resultan son superestructuras de la malla principal que caracteriza los estados desordenados, y deci-

mos entonces que son coherentes entre sí.

Aunque la mayoría de los sistemas reales exhiben transiciones de fase entre estados incoherentes (fuerte cambio de simetría), el conocimiento del comportamiento de los diagramas de fases coherentes tiene aplicaciones prácticas directas ya que - los primeros productos de reacción para una transformación de - fases que ocurre lejos del estado de equilibrio, tienden a ser precipitados coherentes con estructuras cristalinas no necesariamente similares a las que encontramos en la situación de equilibrio.

En estas condiciones la comparación directa de nuestros resultados con los conocidos para sistemas reales debe realizarse tomando en cuenta las consideraciones anteriores, y sin olvidar el hecho de que fueron obtenidos en el marco de una aproximación de campo medio, por lo que aunque puede esperarse una descripción topológica adecuada de algunas de las superficies críticas y de coexistencia principales, sería irreal esperar una estricta correspondencia numérica entre los diagramas de fases.

Así, un análisis cuidadoso de los diagramas de fases experimentales para aleaciones binarias simples⁽²¹⁾ muestra que algunas de sus secciones características presentan comportamientos semejantes a los que se ilustran en los diagramas presión-composición (P,X) del capítulo anterior (por ejemplo, equilibrios simples tipo AE o con características azeotrópicas (presión mínima), estados de coexistencia de tres fases tipo A^2E y AE^2 , etc.), aunque debe quedar claro que el comportamiento general real caracterizado por la presencia de puntos de fusión in-

congruentes (perictéticos) debido a la formación de compuestos sólidos entre los constituyentes básicos, o transiciones sólido-sólido entre fases con distintas simetrías y sin relación alguna, queda fuera de las posibilidades de descripción del modelo.

Las aleaciones binarias del tipo CuZn, CuNi, AgAu, etc., - que presentan diagramas de fases simples forman parte del conjunto de sistemas a los que de forma cualitativa resultan aplicables algunos de los resultados obtenidos, tomando en cuenta que las características complejas de un sistema real muchas veces -- quedarán mejor descritas por un punto móvil en el espacio de energía de este modelo, que por un sistema definido por un conjunto fijo de parámetros de interacción a , b y c . A pesar de esto - cabe señalar que ninguno de los sistemas asociados al modelo exhibe un diagrama de fases con características semejantes al diagrama eutéctico simple común en soluciones sólidas. (Los sistemas con un comportamiento cercano a este último se localizan en las regiones tipo R_{ab} (y relacionadas por simetría) del diagrama global, pero en ningún caso presentan un estado de coexistencia AE^2 en el cual la fase uniforme se localice a composiciones intermedias).

Algunos de los fenómenos descritos en el capítulo anterior están estrechamente vinculados a las regiones simétricas del diagrama de fases global, siendo este el caso de los puntos multicríticos en la región central del triángulo S y tipo M en los tres triángulos adyacentes, así como los tetracríticos D en el triángulo principal. Este tipo de comportamientos resultan completamente artificiales en la descripción de sistemas reales como los mencionados, al igual que la presencia de líneas críticas que se extien

den hasta temperatura cero, que como dijimos resulta dependiente de la malla considerada.

El modelo de Ising espín $\sigma = \pm 1$ generalizado puede ser interpretado con relativa facilidad en términos de un conjunto de moléculas bifuncionales que ocupan los enlaces de la red que lo define, y por medio de ello realizar el estudio de sus propiedades en el lenguaje de un sistema micelar, para el que las partes simétricas del diagrama global son las únicas relevantes.

En este caso la solución micelar contiene dos especies distintas, AA y ab, una de las cuales (ab) presenta interacciones intermoleculares que dependen de su posición y orientación en la malla (la cual se ha subdividido en dos submallas equivalentes, x y o, perfectamente intercaladas. Fig. V.1).

En esta interpretación, de la cual se han generado ya diversas versiones⁽³⁸⁻⁴⁰⁾, las

fases ordenadas descritas en este trabajo corresponden a estados tipo cristal líquido (liotrópicos) que difieren entre sí por la orientación de las moléculas que los constituyen, y de hecho, se encuentran estados con características lamelares y tipo micelar en empaquetamiento cúbico, entre los cuales se presentan transiciones de primer y segundo orden dependiendo de si el factor prin

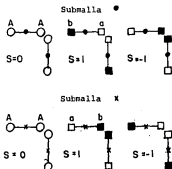


Fig. V.1 Características básicas en la definición del modelo para la solución micelar.

cipal que los distingue es posicional u orientacional, respectivamente.

En forma similar, el modelo estudiado puede utilizarse en el análisis de las propiedades de sistemas binarios con un componente magnético, tales como el granate de $DyAl$, y las sales $FeCl_2$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, las cuales presentan transiciones de fase de primer orden entre estados antiferromagnéticos y paramagnéticos (meta magnetos) inducidas por un campo externo a bajas temperaturas, a cotadas por puntos críticos o tricríticos a temperaturas superiores.

El análisis de las propiedades de estos sistemas se ha llevado a cabo por medio de argumentos basados en teorías fenomenológicas tipo Landau⁽⁴¹⁻⁴³⁾, y el diagrama de fases así generado exhibe características similares al que presentamos en la figura IV.5 de este trabajo. Este comportamiento está asociado a las regiones tipo $S_{O_{2k}}$, $S_{O_{2l}}$ y $S_{O_{2j}}$ de nuestro diagrama global (y líneas de tricríticos tipo I). En este caso el análisis exige una discusión de la interpretación de las variables β_1', β_2' en términos de los campos H , Δ y C .

El estudio de las versiones antiferromagnéticas del modelo de Lenz-Ising supone siempre la subdivisión de la malla principal escogida en n submallas equivalentes completamente arbitrarias, lo que implica que los resultados son fuertemente dependientes de la elección inicial. En el caso que presentamos la malla subyacente es cúbica simple y la división en submallas está restringida a aquellas situaciones en las que los primeros vecinos a un punto cualquiera de una submalla dada, pertenecen necesariamente a las restantes.

Con el fin de analizar la validez general de los resultados obtenidos, estudiamos el comportamiento del modelo para una malla unidimensional sin subdividir, buscando los estados de equilibrio estable por minimización del potencial gran canónico asociado a cada sistema en las condiciones estudiadas, partiendo de un estado inicial arbitrario y desarrollando un proceso iterativo (siempre en la aproximación de campo medio).

Los resultados obtenidos presentan un panorama general semejante al ya descrito, lo que indica que los estados ordenados tipo AB son los más estables sobre posibles estados A_2B , A_3B , AB_3 , etc., en todo el espacio $(\beta a, \beta b, \beta c, \beta \mu_1, \beta \mu_2)$ de este modelo (malla cúbica simple).

La descripción que presentamos aunque da una idea general completa de los diversos tipos de comportamientos que pueden producirse a través del modelo, excluyó deliberadamente la definición precisa de las fronteras que delimitan cada región en el espacio de energía que lo caracteriza. Este trabajo ha resultado hasta el momento algebraica y computacionalmente muy complicado, por el número de variables a considerar y la gran extensión de las hipersuperficies críticas. A pesar de ello ha sido posible generar una visión global de las propiedades más importantes, y completar la descripción en campo medio de esta versión generalizada del modelo de Ising, desarrollando un tratamiento que marca claramente el camino a seguir para realizar el estudio detallado cuando la malla principal conveniente presenta propiedades de simetría diferentes a la aquí analizada.

De forma general, la posibilidad de conocer a fondo las propiedades del modelo de Ising en cualquiera de sus versiones, resulta de suma utilidad si consideramos que puede ser aplicado al estudio de diversos sistemas físicos sin ninguna relación aparente. El trabajo desarrollado a pesar de las limitaciones inherentes al propio modelo, a la aproximación utilizada en su resolución, y a la metodología desarrollada para abordarlo, da una idea bastante clara de las posibilidades descriptivas, y en algunos casos predictivas, de representaciones simples y sencillas de sistemas reales cuya complejidad ha dificultado su abordaje.

SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

En esta sección presentamos algunas sugerencias para el desarrollo de trabajos futuros que tomen como base el tratamiento y resultados generados en esta tesis :

- 1) La descripción del diagrama de fases global que hemos presentado aunque da una idea general de los diversos tipos de comportamientos que pueden reproducirse por medio del modelo, excluyó deliberadamente la definición numérica precisa de las fronteras que delimitan cada región en el espacio de energía que lo caracteriza. Resultaría conveniente continuar el trabajo para definir cuantitativamente la extensión de las zonas donde los diagramas de fases son topológicamente similares, y proporcionar así una descripción completa del diagrama global.
- 2) El tratamiento y metodología desarrollados permiten realizar con relativa facilidad el análisis del diagrama de fases global cuando la malla principal tiene una simetría distinta a la aquí estudiada. En particular sería interesante estudiar el caso de una red cúbica centrada en las caras (fcc), en la que las propiedades observadas en el caso del modelo de Lenz-Ising original parecen indicar que las transiciones de segundo orden tipo G pueden no estar presentes, y está abierta la posibilidad de encontrar equilibrio entre fases ordenadas tipo AB, A_2B , AB_2 , etc.
- 3) Las posibilidades del modelo en la descripción del comportamiento de sistemas reales como aleaciones ternarias con diagramas de fases coherentes, sistemas binarios con un componente magnético, soluciones micelares con moléculas bifuncionales, etc., han sido poco ex-

plotadas en la presentación de este trabajo. Falta realizar una investigación bibliográfica extensa para adquirir una visión clara de los alcances y limitaciones del modelo.

4) El conocimiento del diagrama de fases global para este sistema facilita el análisis de las propiedades de mojado de las fases involucradas en un estado cualquiera de equilibrio de fases. Resultaría interesante estudiar las características interfaciales del modelo en la que hemos denominado versión antiferronagnética.

5) En un tratamiento como el que presentamos siempre queda abierta la posibilidad de reiniciar el trabajo utilizando un método de aproximación mecánico estadístico más refinado. Sería de interés estudiar el comportamiento de secciones bien definidas del espacio general de energía de este modelo en el marco de aproximaciones mejores.

APENDICE A

En la aproximación de campo medio para el modelo de Ising espín- $\frac{1}{2}$ generalizado los estados de equilibrio estable están determinados por las relaciones (3.13) :

$$\beta \bar{\mu}_1^{\alpha} = \ln \frac{\rho}{1-\rho-\rho_2} - 2\beta q b \rho - \beta q (a+b-c) \rho_2$$

$$\beta \bar{\mu}_2^{\alpha} = \ln \frac{\rho}{1-\rho-\rho_1} - 2\beta q a \rho - \beta q (a+b-c) \rho_1$$

que para un estado de coexistencia de dos fases α y β caracterizados por los pares de densidades $(\rho_1^{\alpha}, \rho_2^{\alpha})$ y $(\rho_1^{\beta}, \rho_2^{\beta})$ satisfacen la condición,

$$\beta \bar{\mu}_1^{\alpha} = \ln \frac{\rho_1^{\alpha}}{1-\rho_1^{\alpha}-\rho_2^{\alpha}} - 2\beta q b \rho_1^{\alpha} - \beta q (a+b-c) \rho_2^{\alpha} = \ln \frac{\rho_1^{\beta}}{1-\rho_1^{\beta}-\rho_2^{\beta}} - 2\beta q b \rho_1^{\beta} - \beta q (a+b-c) \rho_2^{\beta} \quad \dots (A.1)$$

$$\beta \bar{\mu}_2^{\alpha} = \ln \frac{\rho_2^{\alpha}}{1-\rho_1^{\alpha}-\rho_2^{\alpha}} - 2\beta q a \rho_1^{\alpha} - \beta q (a+b-c) \rho_2^{\alpha} = \ln \frac{\rho_2^{\beta}}{1-\rho_1^{\beta}-\rho_2^{\beta}} - 2\beta q a \rho_1^{\beta} - \beta q (a+b-c) \rho_2^{\beta}$$

con $\beta \omega^{\alpha} = \beta \omega^{\beta}$, para $\beta \omega$ determinada por la expresión (3.12).

En la región simétrica del triángulo principal definida por la condición $a=b$, algunos de los estados de equilibrio a lo largo de la línea de coexistencia $\beta \bar{\mu}_1^{\alpha} = \beta \bar{\mu}_2^{\alpha}$ satisfacen las relaciones

$$\rho_1^{\alpha} = \rho_2^{\alpha} \quad \rho_1^{\beta} = \rho_2^{\beta} \quad \dots (A.2)$$

y para ellos las ecuaciones (A.1) pueden reescribirse como :

$$\beta \bar{\mu}_1^{\alpha} = \ln \frac{\rho_1^{\alpha}}{1-\rho_1^{\alpha}-\rho_1^{\alpha}} - \beta q (2b-c) \rho_1^{\alpha} - 2\beta q b \rho_1^{\alpha} = \ln \frac{\rho_1^{\beta}}{1-\rho_1^{\beta}-\rho_1^{\beta}} - \beta q (2b-c) \rho_1^{\beta} - 2\beta q b \rho_1^{\beta} \quad \dots (A.3)$$

$$\beta \bar{\mu}_2^{\alpha} = \ln \frac{\rho_2^{\alpha}}{1-\rho_1^{\alpha}-\rho_2^{\alpha}} - \beta q (2b-c) \rho_1^{\alpha} - 2\beta q b \rho_1^{\alpha} = \ln \frac{\rho_2^{\beta}}{1-\rho_1^{\beta}-\rho_2^{\beta}} - \beta q (2b-c) \rho_1^{\beta} - 2\beta q b \rho_1^{\beta}$$

Estas relaciones pueden llevarse a las expresiones (3.20) que definen los estados ordenados de equilibrio para un sistema caracterizado por los parámetros a' , b' y c' , si y solo si se satisface que :

$$\begin{aligned} \mu &= \mu' & \beta \bar{\mu}_1 &= \beta \bar{\mu}'_1 = \beta \bar{\mu}_1^{ef} \\ 2b' &= 2b - c & 2b &= a' + b' - c' & 2a' &= 2b - c \quad \dots \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

lo cual implica necesariamente que $a' = b' = (2b - c)/2$ y $c' = -c$, y por tanto para sistemas caracterizados por los parámetros a' , b' , c' , que satisfacen las relaciones (A.4), existen soluciones tales que las ocupaciones en la submalla α ($\rho_\alpha^a, \rho_\alpha^b$) y β ($\rho_\beta^a, \rho_\beta^b$) cumplen las condiciones (A.2).

Como al imponer las condiciones de transformación (A.2) y (A.4) sobre la expresión para la densidad de potencial gran canónico (3.18)

$$\begin{aligned} \beta \omega &= \frac{1}{2} \left[\rho_1^a \ln \rho_1^a + \rho_2^a \ln \rho_2^a + (1 - \rho_1^a - \rho_2^a) \ln (1 - \rho_1^a - \rho_2^a) + \rho_1^b \ln \rho_1^b + \rho_2^b \ln \rho_2^b \right. \\ &+ (1 - \rho_1^b - \rho_2^b) \ln (1 - \rho_1^b - \rho_2^b) - \beta q \left(2b' \rho_1^a \rho_2^a + 2a' \rho_1^b \rho_2^b + (a' + b' - c') (\rho_1^a \rho_2^a + \rho_1^b \rho_2^b) \right) - \beta \bar{\mu}'_1 (\rho_1^a + \rho_2^a) \\ &\quad \left. - \beta \bar{\mu}'_2 (\rho_1^b + \rho_2^b) \right] \end{aligned}$$

esta se transforma en la relación (3.12) para el potencial gran-canónico por partícula asociado a los estados uniformes del sistema definido por los parámetros a , b y c , un estado de equilibrio de tres fases uniformes en este último, tales que dos de ellas satisfacen las relaciones (A.2) y en la otra $\rho_1^a = \rho_2^a$, implicará un estado de coexistencia de una fase ordenada y una homogénea (AE) en el sistema caracterizado por a' , b' y c' . De igual forma, un cuádruple tipo I dará lugar a un triple tipo $\Lambda^2 E$, y un estado de

coexistencia de cuatro fases tipo II, a un doble E^2 entre fases ordenadas.

Este análisis permite delimitar con precisión las fronteras de diversos tipos de comportamientos en las regiones simétricas de aquellos triángulos en los que los estados de equilibrio uniformes y ordenados pueden relacionarse a través de transformaciones de simetría semejantes a la descrita.

BIBLIOGRAFIA

1. Brush, S.G., *Reviews of Modern Physics*. 39 (4) 883 (1967).
2. Pathria, R.K. *Statistical Mechanics*. Chap. 12. Pag. 374-442. Pergamon Press; Great Britain (1980).
3. Huang, K. *Statistical Mechanics*. Chap. 15 & 16. Pag. 313-348. John Wiley and Sons, Inc; U.S.A. (1963).
4. Wheeler, J.C. and Widom, B., *J. Am. Chem. Soc.* 90 (12) 3064 (1968).
5. Wheeler, J.C., *J. Chem. Phys.* 62 (2) 433 (1975).
6. Wheeler, J.C., *Ann. Rev. Phys. Chem.* 28, 411 (1977).
7. Talmon, Y. and Prager, S., *J. Chem. Phys.* 69 (7) 2984 (1978)
8. Talmon, Y. and Prager, S., *J. Chem. Phys.* 76 (3) 1535 (1982)
9. Widom, B., *J. Phys. Chem.* 88 (26) 6508 (1984)
10. Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Chap. XII. Pag. 495-540. Cornell University Press; U.S.A. (1964)
11. Kubo, R. *Statistical Mechanics*. Chap. 5. Pag. 302-360. North Holland P. C.; Amsterdam (1974)
12. Domb, C., *Adv. Phys.* 9, 149 (1960)
13. Landau, L.D. and Lifshitz, E.M. *Statistical Physics*. Part. 1 Chap. XIV. Pag. 446-516. Pergamon Press; Third Edition, Hungary (1980)
14. Zemansky, M.W. and Dittman, R.H. *Heat and Thermodynamics*. Chap. 13. Pag. 324-356. McGraw-Hill, Inc; Tokyo (1981)
15. Eyring, H., Henderson, D., Jones, S.B., and Eyring, E.M. *Statistical Mechanics and Dynamics*. Chap. 10. Pag. 292-318. John Wiley & Sons, Inc.; U.S.A. (1964)
16. ter Haar, D. *Elements of Statistical Mechanics*. Chap. XII.

- Holt, Rinehart and Winston; U.S.A. (1964)
17. Kikuchi, R., Phys. Rev. 81, 988 (1951)
 18. Robledo, A. and Varea, C., Phys. Rev. B, 25 (7) 4711 (1982)
 19. Griffiths, R.B. and Wheeler, J.C., Phys. Rev. A, 2 (3) (1970)
 20. Binder, K., Phys. Rev. Lett. 45 (10) 811 (1980)
 21. Hansen, M. Constitution of Binary Alloys. MacGraw-Hill, P.C. Second Edition; U.S.A. (1958)
 22. Li, Y., J. Chem. Phys. 17, 447 (1949)
 23. Kikuchi, R., J. Chem. Phys. 60, 1071 (1974)
 24. Blume, M., Phys. Rev. 141, 517 (1966)
 25. Capel, H.W., Physica 32, 966 (1966)
 26. Blume, M., Emery, V.J. and Griffiths, R.B., Phys. Rev. A, 4 (3) 1071 (1971)
 27. Mukamel, D. and Blume, M., Phys. Rev. A, 10 (2) 610 (1974)
 28. Lajzerowicz, J. and Sirvadiere, J., Phys. Rev. A, 11 (6) 2079 (1975)
 29. Lajzerowicz, J. and Sirvadiere, J., Phys. Rev. A, 11 (6) 2090 (1975)
 30. Lajzerowicz, J. and Sirvadiere, J., Phys. Rev. A, 11 (6) 2101 (1975)
 31. Furman, D., Dattagupta, S. and Griffiths, R.B., Phys. Rev. B, 15 (1) 441 (1977)
 32. Sánchez, J.M. and de Fontaine, D. Phys. Rev. B, 17 (7) 2926 (1978)
 33. Sánchez, J.M. and de Fontaine, D. Phys. Rev. B, 21 (1) 216 (1980)

34. Kikuchi, R., Sánchez, J.M., de Fontaine, D. and Yamuchi, H.
Acta Metall. 28. 651 (1980)
35. Sánchez, J.M., de Fontaine, D. Phys. Rev. B. 25 (3) 1759
(1982)
36. Sánchez, J.M., de Fontaine, D. and Teitler, W. Phys. Rev. B.
26 (3) 1465 (1982)
37. Bell, J.M., and Oitmaa, J. Physica 129A 17 (1984)
38. Varea, C. and Robledo, A., Phys. Rev. A, 33 (4) 2760 (1986)
39. Robledo, A., Europhys. Lett., 1 (6) 303 (1986)
40. Robledo, A., Phys. Rev. A (en prensa)
41. Griffiths, R.B., Phys. Rev. Lett., 24 (13) 715 (1970)
42. Blume, M., et al., Phys. Rev. Lett., 32 (10) 544 (1974)
43. White, R.M. and Geballe, T.H. Long Range Order in Solids.
Academic Press; USA, 1979.