



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio de las propiedades críticas de sistemas
magnéticos y soluciones poliméricas por medio
de relaciones de autoconsistencia.

T E S I S

Que para obtener el Título de:

F I S I C O

P r e s e n t a:

Bladimir Domínguez Villaseñor



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

CAPITULO 1.

INTRODUCCION pag. 1.

CAPITULO 2.

Modelo del Campo Autoconsistente de Weiss pag. 5.

CAPITULO 3.

3.1 Aproximación del campo autoconsistente de Bragg y Williams
pag. 13.

3.2 Aproximación de Bathe - Peierls pag.24.

3.3 Aproximación de Largo Alcance pag.32.

CAPITULO 4.

Aproximación de autoconsistencia de Marittan, Livi y Ruffo.
pag.37.

CAPITULO 5.

Aproximación de autoconsistencia en soluciones poliméricas
pag.47.

5.1 Propiedades térmicas de una cadena polimérica ideal	pag.49.
5.2 Cadena real de un polímero	pag.51.
5.3 Cálculo del exponente ν , mediante la aproximación de autoconsistencia de Flory.	pag.52.
5.4 Relación entre la estadística de los polímeros y los fenómenos críticos.	pag.55.
5.5 Aplicación del modelo de autoconsistencia de Marittan, Livi y Ruffo al método de las CAE's.	pag.64.
5.6 Aproximación de campo autoconsistente en soluciones poliméricas.	pag.68.

CAPITULO 6.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.	pag.75.
APENDICE A.	pag.81.
APENDICE B.	pag.83.
REFERENCIAS.	pag.85.

CAPITULO I

INTRODUCCION

En esta tesis nos centramos en el estudio de las propiedades termodinámicas de los sistemas magnéticos y de la estadística de las soluciones poliméricas. El análisis realizado aquí es en la descripción de un problema de muchos cuerpos con acoplamiento fuerte. La investigación de las propiedades termodinámicas de estos sistemas, se lleva a cabo por medio de la mecánica estadística, la cual es válida para sistemas en equilibrio termodinámico.

En este trabajo también se recopilaron los antecedentes de algunas teorías de tipo *autocoistente* que nos ayudaron a entender mejor las propiedades térmicas de esos 2 sistemas. Con esta filosofía se presentan los capítulos 2, 3, 4 y las secciones 5.4 y 5.6 del capítulo 5. Por ejemplo, en el apartado 2 discutimos los conceptos e hipótesis que se tenían en el siglo pasado para estudiar los fenómenos del *paramagnetismo* y del *ferromagnetismo*, por medio de la termodinámica clásica. En ese capítulo sobresale la hipótesis fenomenológica de Weiss, la cual señala que la interacción de todos los espines de los átomos que componen un material ferromagnético en presencia de un campo magnético externo H , es sustituida por un campo molecular H_m , el cual es proporcional a la magnetización M del material. Este problema abrió el camino para que se pudiera describir el comportamiento de algunos sistemas químicos, por ejemplo, la red de UIn₂, presenta desorden a una temperatura crítica T_c .

En el capítulo 3 la idea principal recae en la definición de los parámetros de *orden de largo alcance* y los de *orden de corto alcance*. Para ello se discute 3 tipos de aproximaciones de autoconsistencia, por ejemplo, en la sección 3.1 describimos la aproximación de Bragg y Williams para estudiar las propiedades termodinámicas de un sistema ferromagnético que es similar al de un sistema de mezclas ideales, por medio de las nociones de orden de largo y los de orden de corto alcance y con la ayuda del modelo de Ising bidimensional. La hipótesis central de esta aproximación es que la magnetización es una *invariante traslacional*. En la sección 3.2 describimos la aproximación de Bethe y Peierls, la cual es otro tipo de aproximaciones de autoconsistencia más elaborada, en ella se resalta la siguiente conjetura: la magnetización sobre un espín centrado en un cúmulo de espines, es la misma que para los espines lo que rodean. En otras palabras la aproximación de Bethe y Peierls considera en su formulación correlaciones de corto alcance mientras que la aproximación de Bragg y Williams supone correlaciones de corto alcance a partir de las de largo alcance. En la sección 3.3, estudiamos la aproximación de *largo alcance* y en el apéndice B explicamos la similitud que existe entre esta aproximación y la aproximación de Bragg y Williams.

En el capítulo 4 tratamos de reproducir los resultados reportados por Livi, Maritan y Ruffo (Artículo). El objetivo de ese apartado es la de exponer otro tipo de aproximaciones de autoconsistencia que no involucran un parámetro de orden. Para ello los autores consideraron un cúmulo de Bethe y supusieron válida la invariante traslacional en la densidad de energía en el

cúmulo, es decir, hicieron simular un límite termodinámico. Al estudiar el comportamiento de la capacidad calorífica C invocando la invariancia traslacional de la energía, obtienen un valor de la temperatura crítica T_c que posteriormente se ve modificada al introducir en el cúmulo un campo promedio a la Bethe Peierls, obteniéndose así un valor para T_c muy cercano al exacto en dos dimensiones. El aprovechamiento que se obtuvo de la descripción, es que ella puede utilizarse para estudiar el comportamiento de las caminatas autosvitantes (CAE's), descritas en el capítulo 5 referente a la estadística de los polímeros.

En el capítulo 5 y en particular las secciones 5.4, y 5.6, se utilizaron los conceptos de autoconsistencia para describir el comportamiento de una cadena polimérica real por medio del modelo de las CAE's, por ejemplo, se estudia el cálculo realizado por Flory para obtener el exponente ν que describe el tamaño promedio del polímero, por medio de la hipótesis de que la concentración c entre mero y mero del polímero es el cuadrado de la concentración interna de la cadena polimérica, es decir, $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = c_{int}^2$. Esta aproximación es similar a la de la teoría de campo promedio a la Weiss como se muestra en el apéndice A. Al final de este capítulo se discute la presentación de autoconsistencia en una cadena polimérica, por medio del análisis de las funciones de Green, las cuales están relacionadas con el número de CAE's.

Esta tesis es esencialmente un trabajo de revisión crítica de algunos de los conceptos y técnicas utilizados en el estudio de las propiedades estadísticas de soluciones poliméricas y térmicas de sistemas magnéticos. Los conceptos que se enfatizan son los de

campo autoconsistente y la analogía entre los dos sistemas. En algunos casos se presenta el detalle de los cálculos lógicos en textos y artículos como por ejemplo el capítulo 4. En otras la contribución original de la tesis consiste en la presentación del material su desarrollo y discusión de algunos puntos conceptuales. Tal es el caso de los apéndices A, B, el capítulo 4 y las secciones 5.4 y 5.6 . En particular en el capítulo de las conclusiones se plantea el esquema global de las interrelaciones del material presentado en la tesis resaltando tanto semejanzas como diferencias. Además se procura poner en una perspectiva general el tipo de técnicas de autoconsistencia planteadas, indicando algunos desarrollos futuros y posibles aplicaciones.

CAPÍTULO 2

Modelo del Campo Autoconsistente de Weiss

Las propiedades térmicas de un material magnético como el hierro, el níquel, el aluminio, etc. en presencia de un campo magnético externo E y de una temperatura T fueron investigadas en forma experimental por P. Curie (ver Mattis 1965). Las que más interesaron a Curie fueron aquellas que tenían que ver con los fenómenos del ferromagnetismo y del paramagnetismo cuyas apariciones se manifestaban por la existencia de un campo magnético externo E o por la presencia de cambios de fase. El ferromagnetismo es aquel fenómeno que se manifiesta en los materiales ferrosos mediante la aparición de una magnetización espontánea entendiéndose esta como la alineación de todos los momentos magnéticos o espines de los átomos, cuando el campo magnético externo del material es cero y la temperatura es menor que la temperatura de Curie T_c . El paramagnetismo fue explicado por P. Langevin como el resultado de la polarización permanente de los espines de los átomos cuando existe un campo magnético externo en el material. Las observaciones hechas por Curie referentes al ferromagnetismo y al paramagnetismo, estuvieron respaldadas por datos experimentales referentes al comportamiento térmico del sistema magnético, comprendidos este último a través del análisis de la susceptibilidad magnética, donde esta se entiende como la variación de la magnetización M (alineación total

de todos los momentos magnéticos de los átomos por unidad de volumen) con campo magnético externo B . Curie notó que las propiedades térmicas del ferromagnetismo y del paramagnetismo cerca de la temperatura crítica T_c son similares a las propiedades térmicas de los estados líquido y gaseoso de un fluido. Para ello sugirió que la magnetización M fuese análoga a la densidad ρ , la presión p fuese similar al campo magnético B , y la susceptibilidad magnética χ fuese semejante a la compresibilidad isotérmica del gas.

Las observaciones hechas por Curie en aquellos materiales magnéticos que presentan paramagnetismo se resume de la siguiente manera: este fenómeno no aparece cuando el campo magnético creado por la polarización de los espines es menor que aquel que proviene de la agitación térmica, además notó que la susceptibilidad χ para el sólido paramagnético decae cuando la temperatura T del material crece, pero si la temperatura se acerca al cero absoluto, entonces la susceptibilidad crece indefinidamente como se muestra en la figura 1. El análisis anterior de la susceptibilidad magnética del sólido paramagnético ayudo a Curie a proponer la relación de la susceptibilidad χ como función de la temperatura T que viene dada por:

$$\chi_M = \lim \frac{M}{B} = \frac{C}{T} \quad 2.1,$$

donde C es la constante de Curie que depende del material.

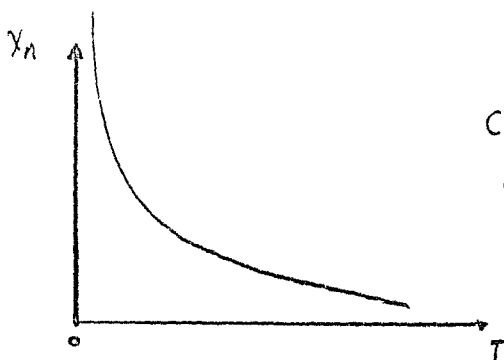


Fig. 1
Comportamiento
de χ_M vs T

P. Langevin desarrollo una teoría para el paramagnetismo, donde se señalaba que si los momentos magnéticos o espines de los átomos interactuaban con un campo magnético externo B , entonces ellos se alinearían según la dirección del campo, es decir, tenderían a polarizarse, sin embargo este comportamiento de los espines se veía contrarrestado por las fluctuaciones térmicas de los átomos lo cual implicaba que la polarización de los espines dependía tanto del campo magnético externo como de la temperatura. Para explicar esto, Langevin utilizó argumentos termodinámicos (ver Rocard 1952, Sommerfel 1964) y mostró que la magnetización M viene representada como una función dependiente del cociente B/T , es decir:

$$M = f \left(\frac{CB}{T} \right) \quad 2.2,$$

donde C es la constante que depende del material. La ecuación 2.2 fue obtenida mediante los siguientes argumentos supongase que se tiene un material magnético en presencia de un campo magnético B y temperatura T . La primera ley de la termodinámica para un sistema magnético viene dada en forma diferencial, como:

$$dU = dQ + B dM \quad 2.3,$$

donde U es la energía interna. Por otra parte, al combinar la primera ley con la segunda ley de la termodinámica obtenemos una expresión para la diferencial de la entropía S que viene dada por:

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{B dM}{T} \quad 2.3a.$$

La hipótesis termodinámica que propuso Langevin con relación a la ec. 3.a, fue de que ambos términos de la diferencial de la entropía S son diferenciales exactas; de donde dedujo que la razón B/T es una función independiente de la temperatura y por consiguiente sólo sería función de la magnetización M . Lo anterior equivalía proponer que la magnetización fuese función sólo de B/T , es decir:

$$M = f\left(\frac{CB}{T}\right)$$

Desarrollando en serie de Taylor la función de arriba a primer orden se obtiene:

$$M = \frac{CB}{T} \quad 2.4.$$

Este resultado es debido a la simetría del campo magnético B y las altas temperatura del sistema. Al derivar la ecuación 2.4 con respecto al campo magnético B se obtiene la relación de Curie, que fue obtenida empíricamente:

Para finalizar con este capítulo discutiremos las propiedades térmicas del ferromagnetismo. Para ello recordaremos que fue Curie quien observó la aparición de una magnetización espontánea M_0 dentro de los materiales ferromagnéticos como el hierro y el níquel. Este hecho fue observado mediante el comportamiento de la susceptibilidad magnética χ_M del material. Además de lo

observado anteriormente analizó la existencia de un cambio de fase del estado ferromagnético al estado paramagnético del ferromagnetismo, cuando la temperatura T del sistema estaba muy cerca de la temperatura crítica T_c . Lo anterior semejaba al cambio de fase del estado líquido al gaseoso de un fluido.

De los datos experimentales correspondientes al comportamiento térmico de la susceptibilidad magnética χ_M del ferromagnetismo cerca de la temperatura crítica T_c , Curie dedujo (ver Mattis 1965) una expresión para la susceptibilidad χ_M :

$$\chi_M = \frac{C'}{T - T_c} \quad 2.5,$$

donde C' es una constante que depende del material. El comportamiento gráfico de la relación 2.5 viene dado según la fig.2 donde se puede apreciar el comportamiento asintótico de la susceptibilidad χ_M ; cuando la temperatura T del sistema es mayor o menor que la temperatura crítica T_c , por ejemplo si la temperatura del sistema es menor que la temperatura crítica ($T < T_c$) se observa en la gráfica la aparición de una magnetización espontánea M_c , mientras que si $T \geq T_c$ se observa la inexistencia de una magnetización espontánea y la aparición del fenómeno del paramagnetismo en el ferromagnetismo, es decir, aparece el mismo comportamiento gráfico de la figura 1, nada más que la temperatura del paramagnetismo del ferromagnetismo no es cero, si no que es la temperatura crítica T_c .

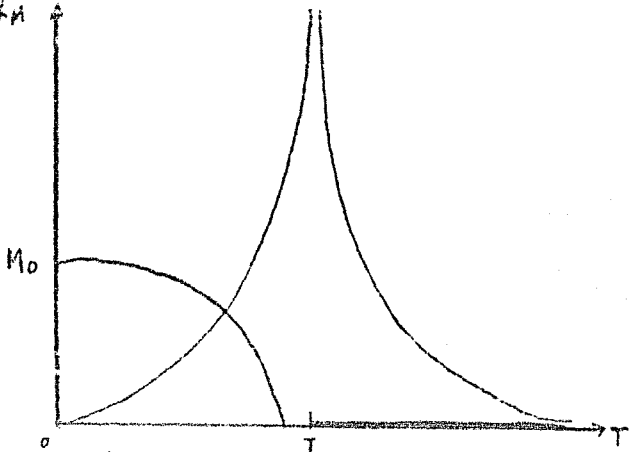


Fig. 2° Comportamiento de χ_M y M_0 cerca de T_c

P. Weiss desarrolló una teoría fenomenológica del ferromagnetismo [ver Mattis 1965, Eyring *et al* 1964, Reif 1965 la cual ayuda a describir el comportamiento térmico de ese sistema. Para ello supuso que las interacciones de todos los espines de los átomos del sistema en presencia de un campo magnético externo B y de una temperatura T , podían ser sustituidas por un " campo molecular" autoconsistente B_M , el cual es el causante de las alineaciones aleatorias de los espines cuando el sistema ferroso es enfriado por debajo de la temperatura crítica T_c y el campo magnético externo no existe. Debido al hecho anterior Weiss supuso en forma consistente que este campo molecular debía de ser proporcional a la magnetización M del sistema, es decir:

$$B_M = \lambda M \quad 2.6,$$

donde λ es una propiedad relacionada con el material. La existencia de un campo molecular B_M y de un campo magnético externo B en el material modifica la ec. 2.2 de la siguiente manera, $M = f (C (B + B_M) / k T)$ donde k es la constante de Boltzmann. Si se sustituye la condición de consistencia en la expresión anterior, se obtiene que

la magnetización M , viene dada por:

$$M = f \left(\frac{C' (\lambda M + B)}{kT} \right) \quad 2.7.$$

Al desarrollar en serie de Taylor a primer orden cuando $T \gg 1$ se obtiene que la magnetización viene dada por:

$$M = \frac{C' (\lambda M + B)}{kT} \quad 2.8$$

Despejando la magnetización M de la relación anterior se obtiene:

$$M = \frac{C' B}{T - C\lambda} \quad 2.8a$$

donde $C = C'/k$. Al derivar la magnetización M con respecto al campo magnético externo B , se obtiene la expresión correspondiente a la susceptibilidad magnética χ_M del ferromagnetismo, es decir:

$$\chi_M = \frac{C}{T - T_c},$$

donde $T_c = C\lambda$ es la temperatura crítica del ferromagnetismo, y es en esta temperatura donde la susceptibilidad presenta una fuerte divergencia (ver figura 2), interpretándose esto como un cambio de fase del estado ferromagnético al estado paramagnético del ferromagnetismo. Sin embargo, esta descripción fenomenológica es tan débil que ni siquiera puede explicar el porqué de la aparición de las fluctuaciones térmicas sucedidas alrededor de la temperatura crítica T_c .

En el siguiente capítulo discutiremos las propiedades térmicas de un sistema magnético, por medio de una aproximación

de autoconsistencia tipo Weiss, y mostraremos la expresión explícita de la función $f(M/T)$.

CAPÍTULO 3

3.1. Aproximación del campo autoconsistente de Bragg y Williams

A principios del siglo XX se dio un gran desarrollo en las técnicas de difracción de los rayos X, que en buena medida se debieron al estudio de las estructuras cristalinas, similares a una red de mezclas binarias, por ejemplo el cloruro de sodio NaCl . Con la ayuda de estas técnicas se pudo observar el ordenamiento y desordenamiento de los átomos sucedido en el interior de la red, cuando el material estaba sujeto a cambios en la temperatura. Fueron Bragg y Williams quienes propusieron un modelo estadístico para explicar el comportamiento térmico del orden y desorden de los átomos (ver Huang 1963). Para esto definieron 2 parámetros físicos cuyas cualidades eran la de describir el orden y desorden de los átomos en el interior de la red, es decir, definieron el parámetro de " orden de largo alcance " L , como aquella cantidad que mide la correlación local que siente un átomo, debido a la presencia de los demás átomos alejados en la red cristalina de la mezcla, y llamaron a la medida de la correlación local entre un átomo y sus vecinos cercanos, el parámetro de " orden de corto alcance ", R . Ellos comprendieron que el parámetro de orden de largo alcance es nulo siempre y cuando la temperatura T del material sea mayor que su temperatura crítica o de Curie T_c .

Además de lo anterior, comprobaron de los datos experimentales que el comportamiento del calor específico C presenta una discontinuidad cerca de la temperatura crítica T_c . Esto manifestaba la existencia de un cambio de fase similar al cambio de fase del estado ferromagnético al paramagnético.

Para su desarrollo teórico Bragg y Williams introducen como hipótesis de trabajo la aproximación de que la correlación entre dos átomos vecinos cercanos cuyo espín este en el estado $+1$ es el cuadrado de la probabilidad de que un átomo de los muchos que hay en la red tenga un espín en el estado $+1$, en otras palabras si la mezcla se le compara con un sistema magnético, entonces lo expresado anteriormente significa que la magnetización por espín M es la misma en cualquier punto de la red, es decir existe *invariancia traslacional* en la magnetización. Esta aproximación de autoconsistencia es similar a la hipótesis de Weiss, la cual describimos en el capítulo 2.

En esta sección nos proponemos describir las propiedades térmicas de una mezcla binaria mediante la aproximación de Bragg y Williams. Para ello utilizaremos el modelo de Ising empleado en los sistemas ferromagnéticos. El modelo de Ising (ver Huang 1963, Colín 1971, Stanley 1971, Baxter 1982, McCoy 1973) es un modelo matemático que ayuda a describir las transiciones de fase de algún sistema termodinámico, en particular los sistemas ferromagnéticos. Este modelo supone la existencia de una red bidimensional con N sitios bajo la presencia de un campo magnético externo B y de una temperatura T . En cada sitio de la red se coloca un espín o momento magnético, cuyo estado es $+1$ o -1 . La energía

asociada a la configuración de espines colocados en los sitios de la red, viene dada por:

$$H (s_i) = - J \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j - B \sum s_i \quad 3.1,$$

donde el primer término describe las interacciones entre los espines de los átomos i -ésimo y j -ésimo; la suma es sobre todos los espines vecinos cercanos en la red, J , es la constante de interacción de los espines. El segundo término es la interacción de los espines con el campo magnético externo B . La ecuación (1) pueda escribirse en función de 5 variables N_{++} , N_{--} , N_{+-} , N_{-+} , y N_{\pm} , donde las 3 primeras variables representan el número de parejas de espines vecinos cercanos en la red cuyos estados son $++$, $--$, y $+-$, mientras que las restantes definen el número de espines en la red cuyo estado es $+0$ o $-$. Por lo tanto la energía viene dada por:

$$H (N_{++}, N_{--}, N_{+-}, N_{-+}, N_{\pm}) = -J (N_{++} + N_{--} - N_{+-}) - B (N_{+} - N_{-}) \quad 3.2.$$

Esta ecuación puede escribirse solamente en función de las variables N_{++} y N_{+-} . Para ello basta con eliminar 3 variables (N_{--} , N_{-+} , y N_{\pm}) en función de las otras 2 (N_{++} y N_{+-}). Para alguna configuración dada de espines puede verificarse las siguientes igualdades, es decir:

$$q N_{+} = 2 N_{++} + N_{+-}$$

$$q N_{-} = 2 N_{--} + N_{-+}$$

$$N = N_+ + N_- \quad 3.3,$$

donde q es el número de coordinación de la red.

Así pues, al utilizar la ec. 3.3 para despejar las variables N_+ , N_- , y N_{++} en términos de las otras 2 restantes se obtiene:

$$N_+ = q N_{++} - 2 N_{+-}$$

$$N_- = \frac{q N}{2} + N_{++} - q N_+$$

$$N_{+-} = N - N_+ \quad 3.4.$$

Al sustituir las expresiones anteriores en la ec.3.2, se obtiene la relación de la energía en función de las variables N_+ y N_{++} , es decir:

$$H(N_+, N_{++}) = \frac{-J q N}{2} \left[\frac{8 N}{q N_{++}} - \frac{4 N}{N_{++} + 1} \right] - B N \left[\frac{2 N_+}{N} - 1 \right] \quad 3.5.$$

La finalidad de haber construido el hamiltoniano de esta forma es porque mediante las variables N_{++} y N_+ se definen los parámetros de orden de largo y corto alcance, que en breve discutiremos.

La función de partición asociada a la relación 3.5, viene dada por:

$$Z = \exp(-\beta F(B, T)) = \exp\left(\beta N \left[\frac{q J}{2} - B \right]\right) \sum_{N_+}^N \exp[-2\beta (Jq - B) N_+] \sum_{N_{++}} g(N_{++}, N_+) \exp(4\beta J N_{++}) \quad 3.6,$$

donde $\beta = 1/k T$, F es la energía libre de Helmholtz por espín,

$g(N_+, N_{++})$ es el número de configuraciones de espines en la red que poseen un conjunto de valores N_+ y N_{++} . La suma \sum es sobre todos los valores que puede tomar N_{++} .

Bragg y Williams definen el parámetro de orden de largo L en términos de la fracción N_+/N y el parámetro de orden de corto alcance R en función de la fracción $2 N_{++}/q N_+$, de la siguiente forma:

$$L = \frac{2 N_+}{N} - 1, \text{ para } -1 \leq L \leq 1 \quad 3.7$$

y

$$R = \frac{4 N_{++}}{q N_+} - 1, \text{ para } -1 \leq R \leq 1 \quad 3.8$$

De las ecuaciones anteriores se desprende que L viene dada por:

$$L = \frac{N_+ - N}{N} = \frac{\sum s_i}{N} \quad 3.9$$

de donde se observa que L es precisamente la "magnetización".

La hipótesis de consistencia propuesta por Bragg y Williams para calcular la medida de orden de largo alcance L viene dada por:

$$\frac{2 N_{++}}{q N_+} = \left(\frac{N_+}{N} \right)^2 \quad 3.10,$$

la cual manifiesta que la probabilidad de que una pareja de espines vecinos cercanos se encuentre en el estado $++$ es igual al cuadrado de la probabilidad de que un espín se localice en el estado $+$. En otras palabras esto significa que la magnetización es la misma para todo los espines colocados en los sitios de la red y que las correla-

laciones locales entre los espines vecinos cercanos no existe. A continuación mostraremos que la aproximación de consistencia de Bragg y Williams describe implícitamente la hipótesis del campo molecular de Wales discutido en el capítulo 2. Este último puede verse, sustituyendo la eq. 3.10 en la relación 3.5, de donde se obtiene:

$$H(N_+) = \frac{JqN}{2} \left[4 \left(\frac{N_+}{N} \right)^2 - \frac{4N_+}{N} + 1 \right] - BN \left(\frac{2N_+}{N} - 1 \right) \quad 3.11.$$

Al introducir la ecuación 3.9 en la relación anterior se obtiene la siguiente expresión para el hamiltoniano:

$$H(L) = \frac{Jq}{2} (L)^2 - BL \quad 3.12.$$

Factorizando el término que contiene al parámetro de orden de largo alcance L se obtiene que la energía por espín, viene dada por:

$$\frac{H(L)}{N} = -L (B_M + B) \quad 3.13,$$

donde $B_M = JqL/2$, y $L = \sum s_i/N$ es una condición de consistencia para calcular el campo molecular B_M , similar a la hipótesis de Weiss. Notese que esta relación se refiere a variables "microscópicas", mientras que en el análisis de Weiss estas variables son termodinámicas.

Para obtener las propiedades termodinámicas del sistema se procede a calcular la función de partición que para dicho sistema viene dada por (Huang 1963):

$$Z = \sum_L \frac{N! \exp \{ \beta N (J q \langle L \rangle^2 / 2 + B L) \}}{\frac{N!}{2} (1+L) (1-L) \frac{N!}{2}} \quad 3.14.$$

Tomando el logaritmo a la relación 3.14 y utilizando la aproximación de Stirling cuando $N \Rightarrow \infty$, más el método del punto silla, se obtiene que la energía libre por espín F , viene dada por:

$$\frac{F(B, T)}{N} = \beta \left(\frac{J q \langle L \rangle^2}{2} + B \langle L \rangle - \frac{1 + \langle L \rangle}{2} \text{Log} \left(\frac{1 + \langle L \rangle}{2} \right) - \frac{1 - \langle L \rangle}{2} \text{Log} \left(\frac{1 - \langle L \rangle}{2} \right) \right) \quad 3.15,$$

donde $\langle L \rangle$ es el valor que maximiza al integrando de la función 3.15. Es importante recalcar que $\langle L \rangle$ es ya una variable termodinámica asociada con la magnetización M del sistema ferromagnético. Al maximizar la energía libre por espín F con respecto a $\langle L \rangle$ se obtiene:

$$\text{Log} \left(\frac{1 + \langle L \rangle}{1 - \langle L \rangle} \right) = 2 \beta (B + q J \langle L \rangle),$$

es decir:

$$\langle L \rangle = \text{Tanh} \{ \beta (J q \langle L \rangle + B) \} \quad 3.16,$$

donde esta ecuación, es la expresión explícita de la relación de autoconsistencia propuesta por Wales, ec. 2.7 del capítulo 2

Si el campo magnético externo es nulo, entonces la ec. 3.16 vendrá dada por:

$$\langle L \rangle = \tanh(\beta q J \langle L \rangle) \quad 3.17.$$

Esta ecuación se resuelve gráficamente como se ilustra en la figura 1. Los razonamientos principales de la solución son que el parámetro de orden, es $\langle L \rangle = 0$, si la pendiente de la curva de relación 3.17 es menor que la unidad, esto es $q J / k T < 1$, pero poseera 3 soluciones si la pendiente de la curva es mayor que la unidad y ellas vendrán representadas por:

$$\langle L \rangle = \begin{cases} L_0 \\ 0 \\ -L_0 \end{cases} \quad \text{para } q J \beta > 1 \quad 3.18.$$

Si la pendiente de la curva es la unidad, entonces la temperatura crítica viene dada por:

$$T_c = \beta q J \quad 3.19.$$

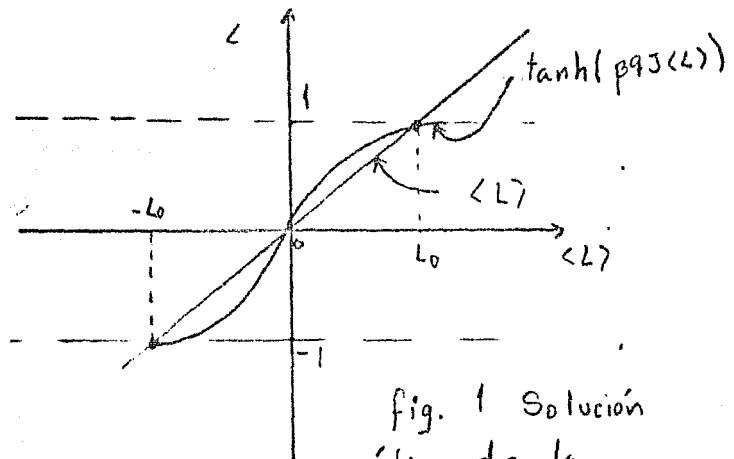


fig. 1 Solución gráfica de la ec. 3.17.

Cada que $\langle L \rangle$ es la magnetización por partícula se ve inmediatamente que en $T < T_0$ el sistema presenta una magnetización espontánea L_0 diferente de cero, mientras que si $T \geq T_0$ entonces el sistema no posee magnetización espontánea, ya que es el estado paramagnético del ferromagnetismo. La expresión para la magnetización espontánea puede calcularse mediante un desarrollo de Taylor de la ecuación 3.17 alrededor de la temperatura crítica T_0 , resultando (ver Hoang 1983, Ratchi 1986):

$$L_0 = 1 - 2 \exp(-2 T_0/T), \text{ para } T_0/T \ll 1$$

$$L_0 = (3 (1 - T/T_0))^{1/2} \quad 3.20$$

En la gráfica 2 se muestra el comportamiento de la magnetización espontánea, L_0 , observándose que es nula cuando la temperatura T del sistema es la temperatura crítica T_0 , mientras que es diferente de cero si $T < T_0$ y llega a la saturación máxima cuando la temperatura es el cero absoluto.

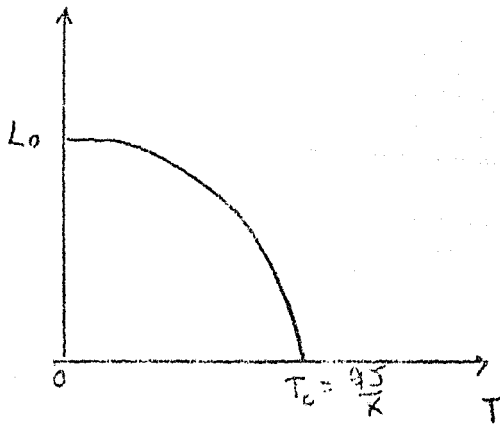


fig. 2 gráfica de L_0 vs T

Las funciones termodinámicas calculadas para un campo magnético externo nulo, se resumen como sigue:

$$\frac{M(O, T)}{N} = \begin{cases} 0 & \text{si } T \geq T_c \\ \pm L_c & \text{si } T < T_c \end{cases}$$

$$\frac{U(O, T)}{N} = \begin{cases} 0 & \text{si } T_c < T \\ -g J L_c^2 / 2 & \text{si } T < T_c \end{cases}$$

$$\frac{C(O, T)}{N} = \begin{cases} 0 & \text{si } T_c < T \\ \left[-\frac{g J}{2} \frac{dL_c^2}{dT} \right] & \text{si } T < T_c, \end{cases}$$

donde M es la magnetización por espín, U es la energía interna por espín, y C es el calor específico por partícula. Usando la relación 3.20 se obtiene la ecuación para el calor específico del sistema, alrededor de la temperatura crítica T_c , es decir:

$$\frac{C(O, T_c)}{kN} = \frac{3}{2}.$$

La gráfica 3 muestra el comportamiento del calor específico como función de la temperatura, donde arriba de la temperatura crítica el calor específico es nulo. Esto como consecuencia del hecho de que el orden de largo alcance desaparece en esa región arriba de T_c y que el orden de corto alcance no contribuye al calor específico bajo la aproximación de Bragg y Williams. Además la gráfica presenta una

discontinuidad cerca de T_c . Esto manifiesta el cambio de fase del estado ferromagnético al estado paramagnético del ferromagnetismo.

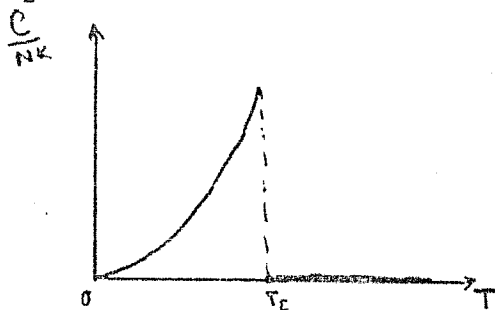


fig. 3 Comportamiento de C vs T

En la siguiente sección estudiaremos otra aproximación de autoconsistencia más sofisticada que la de Bragg y Williams, llamada aproximación de Bethe - Peierls.

3.2. Aproximación de Bethe y Peteris.

La aproximación de Bethe y Peteris de tipo "campo promedio o autoconsistente es una mejora a la aproximación de Bragg y Williams. Su metodología se centra en la suposición de la existencia de una correlación local entre los espines vecinos cercanos que forman un cúmulo dentro de la red de Ising, tal como se observa en la figura 1. Para ello calculan una expresión exacta de las variables N_+ y N_{++} , tomando en consideración la interacción entre los espines del cúmulo y la interacción entre el cúmulo y el resto de la red. Este último se lleva a cabo mediante el parámetro que semeja a la fugacidad z de la teoría de los líquidos (ver Huang 1963, Baxter 1982, Feynman 1972, y Domb 1960).

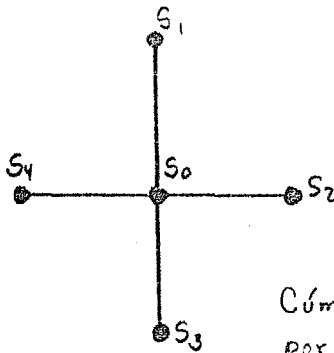


Fig. 1
Cúmulo de Ising, formado por 5 espines.

Para describir las propiedades termodinámicas mediante esta aproximación suponemos que se tiene un cúmulo sin la presencia de

un campo magnético externo H , así como se muestra en la fig. 1, que esta formado por $q + 1$ espines vecinos cercanos, dando uno de ellos se coloca en el centro del cúmulo. Sea $P (s, n)$ la probabilidad de que los q vecinos cercanos al espín del centro, n de ellos estén en el estado $+1$, cuando el del centro se encuentre en el estado s . Si $s = +1$ entonces $P (s, n)$ representará las configuraciones del cúmulo que poseen n pares de espines vecinos cercanos en el estado $++$ y $(q - n)$ pares de espines cuyo estado es \pm . Si por el contrario el espín del centro se encuentra en el estado $s = -1$, entonces la probabilidad $P (s, n)$ representará las configuraciones del cúmulo que poseen n pares de espines vecinos cercanos en el estado \pm y los $(n - q)$ restantes pares de espines vecinos en el estado $--$. Dado un número n de pares de espines vecinos cercanos en la configuración del cúmulo, existen $\binom{q}{n}$ formas para decidir cual de los q vecinos cercanos son los n espines en cuestión. Así pues, si se supone válida la estadística de Boltzmann para describir el comportamiento termodinámico del cúmulo, se obtendrán expresiones para las probabilidades de que un espín se encuentre en el estado $+1$ y -1 , es decir:

$$P (+1, n) = \frac{z^n}{r} \binom{q}{n} \exp [\beta J (2n - q)] \quad 3.21$$

$$P (-1, n) = \frac{z^n}{r} \binom{q}{n} \exp [\beta J (q - 2n)] \quad 3.22,$$

donde r es el factor de normalización, z representa al efecto de fondo; formado por el resto de la red entera. Para determinar r se requiere que:

$$\sum_{n=0}^q [P(+1, n) + P(-1, n)] = 1 \quad 3.23.$$

De esta relación junto con las ecuaciones 3.21 y 3.22 se calcula r , es decir:

$$r = (\exp(\beta J) + z \exp(-\beta J))^q + (z \exp(\beta J) + \exp(-\beta J))^q \quad 3.24.$$

Los parámetros de orden de largo y corto alcance (L y R) vienen dadas en función de $P(+1, n)$, de la siguiente manera:

$$\frac{1+L}{2} = \frac{N}{N^+} = \frac{\sum_{n=0}^q P(+1, n)}{r} = \frac{(\exp(-\beta J) + z \exp(\beta J))^q}{r} \quad 3.25.a,$$

$$\frac{1+R}{2} = \frac{2N}{qN^{++}} = \frac{\sum_{n=0}^q n P(+1, n)}{q} = \frac{z(\exp(\beta J) + z \exp(\beta J))^{q-1}}{r} \quad 3.25.b.$$

La condición de consistencia que se impone en la aproximación de Bethe y Peierls para calcular el valor de la fugacidad z , que implícitamente representa el efecto del fondo sobre el cúmulo, viene dada por:

$$\sum_{n=0}^q P(+1, n) = \frac{\sum_{n=0}^q n (P(+1, n) + P(-1, n))}{q} \quad 3.26.$$

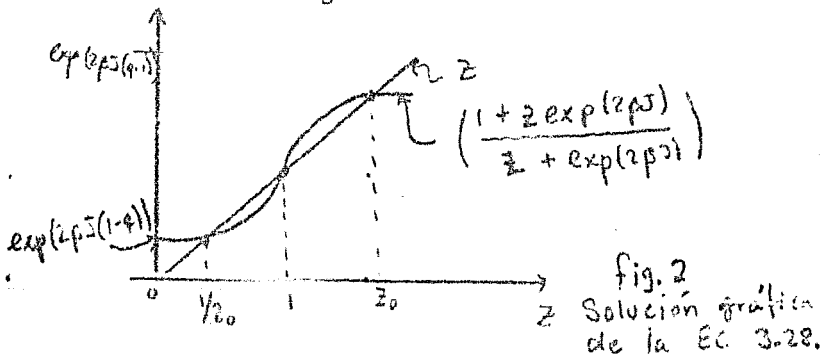
Esta ecuación manifiesta que la magnetización que presenta el espín centrado en el cúmulo de la fig. 1 es la misma magnetización que actúa sobre los espines del borde del cúmulo. Otra representación de la relación 3.26 viene dada por:

$$(\exp(\beta J) + z \exp(-\beta J))^q = \frac{z}{q} \frac{\partial r}{\partial z} \quad 3.27.$$

Al derivar la relación 3.24 con respecto a z y al sustituir el resultado en la ecuación 3.27, se obtiene una relación para z , esto es:

$$z = \left(\frac{1 + z \exp(2\beta J)}{z + \exp(2\beta J)} \right)^{q-1} \quad 3.28.$$

La solución de esta ecuación puede ser analizada gráficamente, tal como se muestra en la fig. 2.



La pendiente del lado derecho de la ec. 3.28, esto es la derivación de la relación 3.28 con respecto a z , en $z = 1$ viene dada por:

$$c = \frac{(q-1)(\exp(4\beta J) - 1)}{(1 + \exp(2\beta J))} \quad 3.29.$$

Se ha encontrado que si $c < 1$, entonces la única solución de z es igual a la unidad (Huang 1963) y si $c > 1$, entonces existen 3 soluciones para z , estas son $z = 1$, $z = z_0$, y $z = 1/z_0$, de las cuales

se descartan a $z = 1$ por comparación con la solución de la aproximación de Bragg y Williams y a $z = 1/z_0$ por la medida de intercambio del espín.

La temperatura crítica T_0 es definida cuando q de la ecuación 9 es igual a uno. Esto implica que T_0 viene dado por:

$$k T_0 = \frac{2J}{\log(q/q - 2)} \quad 3.30.$$

La relación 3.29 puede transformarse a la siguiente ecuación:

$$\tanh(J\beta) = \frac{(z^x - 1)(1+z)}{(z^x + 1)(1-z)} \quad 3.31,$$

donde $x = q/q - 1$.

Así pues, para calcular las propiedades termodinámicas del cúmulo, se procede primero a obtener una expresión explícita del campo molecular E_{M_i} relacionado con la fugacidad z de la teoría de líquidos, donde esta viene definida por:

$$z = \exp(-\beta \mu) \quad 3.32,$$

donde μ es el potencial químico del líquido. Dado que suponemos de que no exista un campo magnético externo en el cúmulo, entonces podemos señalar que la equivalencia entre un líquido y el cúmulo se realiza cuando el potencial químico viene expresado en términos del campo magnético molecular E_M generado por la solución, es decir, $\mu = 2 E_M$, la cual al sustituirse en la ec.3.32 implicaría que:

$$z = \exp(-\beta E_M).$$

Si se sustituye esta expresión en la relación 3.31 y después de una simplificación algebraica, se obtiene la ecuación para el campo molecular E_M , es decir:

$$\beta E_M = \frac{(q-1)}{2} \ln \left(\frac{\cosh(\beta(J + E_M))}{\cosh(\beta(E_M - J))} \right) \quad 3.33.$$

En ausencia de interacciones, $J = 0$, el campo molecular es igual a cero. En presencia de interacciones, el campo molecular puede ser diferente de cero, cuando el sistema se encuentre a una temperatura $T < T_c$. Para calcular dicho campo se procede a desarrollar en serie de Taylor la ec. 3.33 alrededor de $E_M = 0$, obteniéndose:

$$\beta E_M = (q-1) \operatorname{Tanh}(\beta J) \left\{ (\beta E_M) - \frac{(\beta E_M)^3}{3!} \operatorname{sech}^2(\beta J) + \dots \right\}. \quad 3.34$$

Esta expresión cerca de la temperatura crítica T_c viene expresada por:

$$(\beta E_M)^2 = \left\{ \frac{3(q-1)}{2} \ln(q/q-2) (1 - T/T_c) \right\} \quad 3.35.$$

Esta ecuación fue obtenida mediante un desarrollo de Taylor de la 3.34 alrededor de $E_M = 0$ cuando $T \Rightarrow T_c$.

Para obtener las ecuaciones de los parámetros de orden de largo y corto alcance (L y R) se procede primero a calcular las fracciones N_+/N y $2 N_{++}/q N$, las cuales vienen dadas por

las relaciones 3.25.a y 3.25.b, es decir:

$$L = \frac{2 N_1}{N_1 + 1} - 1 = \frac{1 - \exp(-4 \beta B_M)}{1 + \exp(-4 \beta B_M) + M^2} - \frac{2 \exp(-2 \beta B_M)}{1 + \exp(-2 \beta B_M) + J} \quad 3.36.$$

Se puede observar que cuando $B_M = 0$, para $T \geq T_c$, entonces el parámetro de orden de largo alcance es nulo y el de corto alcance viene dado por:

$$R = \frac{\exp(-2 \beta J)}{1 + \exp(-2 \beta J)} \quad 3.37$$

Para calcular el valor de la magnetización espontánea M_0 , se utiliza la primera ecuación de la relación 3.36 y se toma el límite cuando el campo magnético externo es nulo y la temperatura se acerca a la temperatura crítica, esto es:

$$M_0 = \lim_{\substack{B \rightarrow 0 \\ T = T_c}} L = \frac{2 \beta B_M}{1 + \exp(-2 J \beta_c)} \quad 3.38.$$

Al utilizar la expresión de la temperatura crítica T_c , ec. 3.30, se obtiene que la magnetización espontánea M_0 , la cual viene dada por:

$$M_0 = \frac{q B_M}{q - 1} M = \left[\frac{3 q^2}{2} \ln(q/q - 2) \left(1 - T/T_c \right) \right]^{1/2} \quad 3.39.$$

Si q aumenta, entonces se obtiene la relación resultante de la aproximación de Bragg y Williams.

La energía interna por espín U sin campo magnético, viene dada por:

$$U(0, T) = \frac{-JgN}{2} (2R - 2M + 1) \quad 3.40,$$

en otras palabras esta ecuación se representa por:

$$U(0, T) = \frac{-JgN}{2} \left(\frac{\exp(-4\beta E_M) - 2 \exp(-2\beta(E_M + J))}{\exp(-4\beta E_M) + 2 \exp(-2\beta(E_M + J)) + 1} \right) \quad 3.41.$$

El calor específico viene dado por:

$$C(T) = \frac{dU(0, T)}{dT} = -JgNk \left(\frac{dR}{dT} - \frac{dL}{dT} \right). \quad 3.42.$$

Si la temperatura del sistema es mayor que la temperatura crítica y el campo molecular es cero, entonces el calor específico viene dado por:

$$\frac{C}{Nk} = \frac{2gJ^2}{kT^2} \frac{\exp(-2\beta J)}{1 + \exp(-2\beta J)}, \text{ para } T > T_c \quad 3.43.$$

Este resultado está en clara contradicción con el resultado obtenido por Bragg y Williams, ya que ellos obtuvieron que el calor específico es nulo a esa temperatura.

3.3. Aproximación de Largo Alcance.

Existe otra interpretación referente a la aproximación de "campo promedio", llamada de largo alcance, que ayuda a describir las propiedades termodinámicas de un sistema ferromagnético. Esta aproximación, fue propuesta por Kao en 1968, quien supuso que las interacciones entre los espines colocados en los sitios de una red de Ising en presencia de un campo magnético externo H , vienen dadas por el promedio de todas las interacciones (ver Collin 1971, Baxter 1982, Stanley 1971) de los espines, es decir:

$$\langle s_i s_j \rangle \Rightarrow (q/N) \sum_{i=j} s_i s_j$$

donde N es el número de sitios de la red. La energía asociada a la configuración de espines en la red bajo la aproximación de largo alcance viene dada entonces por:

$$H(s_i) = -\frac{Jq}{N} \sum_{i=j} s_i s_j - B \sum_{i=1}^N s_i \quad 3.44,$$

donde el primer término describe la interacción promedio entre los espines vecinos cercanos, y el segundo término determina la interacción entre el campo magnético externo B y todas las espines de la red. La primer suma de la ecuación anterior solamente se refiere a los pares de espines (i, j) distintos, es decir, los $N(N-1)/2$ pares de espines.

Debido a que $s_i^2 = 1$, entonces se pueda simetrizar el

término de interacción de la ec. 3.44, como sigue:

$$\frac{-Jq}{N} \sum s_i s_j = \frac{-Jq}{2N} \left(\sum_{i=1}^N s_i \right)^2 + \frac{Jq}{2} \quad 3.45.$$

Sustituyendo esta ecuación en la relación 3.44, obtenemos:

$$H(s_i) = \frac{-Jq}{2N} \left(\sum_{i=1}^N s_i \right)^2 + \frac{Jq}{2} - B \sum_{i=1}^N s_i \quad 3.46$$

La función de partición correspondiente al hamiltoniano de la ec. 3.46, viene dada por:

$$Z = \exp(-\beta Jq/2) \sum_{\{s_i\}} \exp\left(\beta Jq/2N\right) \left(\sum_{i=1}^N s_i \right)^2 + \beta B \sum_{i=1}^N s_i \quad 3.47.$$

Para obtener el parámetro de orden L , es decir, "la magnetización" M , y las funciones termodinámicas como la energía libre, etc., sigamos el siguiente camino. Introduzcamos en la ec. 3.47 la siguiente identidad:

$$\exp(a/2) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-x^2/2 + a^{1/2} x\right) dx \quad 3.48.$$

Si $a^{1/2} = (\beta q J/N)$, en la ec. 3.47, entonces esa relación quedara modificada de la siguiente forma:

$$Z = \exp(-\beta Jq/2) \sum_{\{s_i\}} (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-x^2/2 + ix(\beta q J/N)^{1/2} + \beta B \sum_{i=1}^N s_i\right) dx \quad 3.49.$$

Notese que en la ec. 3.49, se desaceptan los espines a expensas de la simplificación de una nueva variable de integración x . Puesto que

el espín colocado en un sitio arbitrario de la red toma los valores $s = \pm 1$, entonces:

$$\sum_{s=\pm 1} \exp(Ks) = 2 \cosh(K).$$

Al sustituir esta relación en la ec. 3.48, se observa que la ecuación para la función de partición se modifica por:

$$Z = \exp(-\beta Jq/2) (2\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2/2) \cosh [x (\beta q J / N)^{1/2} + \beta B] d x \quad 3.50.$$

Introduciendo un cambio de variable en la ecuación anterior, que viene dada por $\eta = x (1/NqJ\beta)^{1/2}$, se obtiene:

$$Z = \exp(-\beta Jq/2) (NqJ\beta/2\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-qJ\beta\eta^2/2) \cosh (qJ\beta\eta + \beta B) d \eta \quad 3.51.$$

La integral anterior es de la forma:

$$I(N) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(N f(\eta)) d \eta$$

donde la función $f(\eta)$ viene dada por:

$$f(\eta) = \frac{-qJ\beta\eta^2}{2} + \ln(\cosh[qJ\beta\eta + \beta B]) \quad 3.52.$$

En el límite termodinámico, cuando $N \Rightarrow \infty$, se puede resolver la

Integral de la ec. 3.51 mediante el método del punto silla, es decir:

$$I(N) \sim C_N \exp(N f(\eta) \Big|_{\max}), \text{ cuando } N \rightarrow \infty,$$

donde C_N es tal que $\lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} \ln C_N = 0$.

La energía libre F por espín, en el límite termodinámico viene dada por:

$$-\beta F = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln Z(N, T)}{N} = \ln 2 + \max f(\eta) \quad 3.53.$$

La relación que determina el máximo de la función $f(\eta)$ es tal que:

$$\frac{df(\eta)}{d\eta} = 0, \text{ y el valor que satisface esta condición viene dada}$$

por:

$$\eta^* = \tanh(q J \beta \eta^* + B) \quad 3.54.$$

Siendo esta ecuación similar a la ecuación obtenida por el método de Bragg y Williams.

La magnetización por espín $m(B, T)$ en el límite termodinámico, viene dada por:

$$m(B, T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{M(B, T)}{N} = - \frac{\partial \beta F}{\partial B} \quad 3.55,$$

donde M es la magnetización. Se puede demostrar que la magnetización por espín $m(B, T)$ es igual a η^* . Para demostrar este resultado, sustituyamos en la expresión 3.55 la ecuación 3.53, es decir:

$$m(B, T) = \frac{\partial}{\partial B} (\ln Z + \max_{\eta} f(\eta)).$$

Ahora, sustituyase en esta ecuación, la función $f(\eta)$ maximizada en el valor η^* , esto es:

$$m(B, T) = \frac{\partial}{\partial B} \left[-\alpha J \beta \eta^{*2} / 2 + \ln (\cosh (\alpha J \beta \eta^* + B)) \right].$$

Al introducir en esta ecuación el valor del parámetro η^* , se obtiene la siguiente expresión:

$$m(B, T) = \tanh (\beta \alpha J \eta^* + B) = \eta^*.$$

Dada esta ecuación, se puede concluir que la magnetización por espín $m(B, T)$ es igual al parámetro de orden η^* .

Las cantidades termodinámicas obtenidas mediante este modelo son parecidas a las que resultaron, mediante el modelo de autoconsistencia de Bragg y Williams, para ello se realizó en el apéndice B una descripción sobre este resultado, remarcando la similitud entre las dos aproximaciones.

CAPITULO 4

Aproximación de autoconsistencia de Maritzan, Livi y Ruffo.

En el capítulo anterior discutimos algunas aproximaciones de autoconsistencia (Aproximación de Bragg y Williams, de Largo Alcanza y aproximación de Bethe y Peierls), con el fin de describir el fenómeno de ordenamiento de los espines de los átomos sucedido en el interior de la red, así como el análisis del cambio de fase que sucede en el sistema ferromagnético cuando la temperatura del sistema se acerca a la temperatura crítica T_c y el campo magnético externo E es nulo. Estas aproximaciones de autoconsistencia se basaron en la hipótesis fundamental referente a la existencia de un campo " molecular " propuesto por Weiss, para describir las propiedades térmicas de un sistema ferromagnético cerca de la temperatura crítica. Estos modelos de campo autoconsistente son similares al modelo de campo promedio de Hartree y Fock, utilizado en la mecánica cuántica, donde la filosofía central es suponer que cada electrón del átomo puede moverse en un campo autoconsistente creado por el núcleo del átomo y los demás electrones del átomo. Este formalismo resulta ser también útil para describir las propiedades térmicas de un polímero en presencia de un campo externo, que en el capítulo siguiente discutiremos ampliamente.

El propósito de este capítulo es mostrar una versión más elaborada

de la aproximación de autoconsistencia, estudiada a principios de 1980 por Livl, Maritan y Ruffa (ver artículo sin publicar). Este modelo se sustenta en la hipótesis de la invariancia traslacional de la densidad de energía interna de una red de Ising, esto es que la energía interna proveniente de las interacciones entre los espines vecinos cercanos en el interior del sistema es igual a la de los espines vecinos cercanos en la frontera de la red. Lo que se busca con esto es recuperar una propiedad del sistema que esta presente en el límite termodinámico. Para intelar esta descripción, supongase que se tiene una subred de Ising tal como se muestra en la fig. 1 , sin la presencia de un campo magnético externo B . Al considerar a este sistema de esta forma se mantiene una relación aproximada con el cúmulo de Bethe analizado en el capítulo anterior

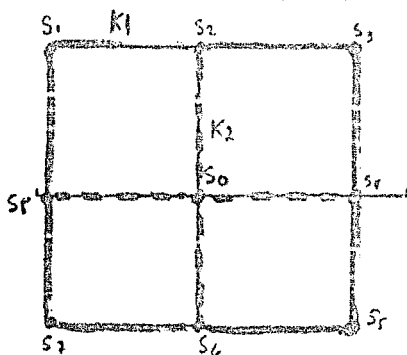


fig. 1

Subred de Ising formada por 9 espines, todos ellos acoplados por 2 constantes de acoplamiento.

La figura 1 representa una subred de Ising Inmersa en la red entera, cuyo hamiltoniano viene dado por la ecuación 3.1 del capítulo 3, sin campo magnético externo B . En esta figura se observan enlaces internos y externos entre los espines de la subred (líneas punteadas y continuas), estos enlaces son caracterizados por 2 constantes de acoplamiento k_1 y k_2 , donde $k_1 = J_1 / k T$ y J_1 es

la energía de acoplamiento entre los espines de adentro de la subred; J_2 se asocia a la energía de acoplamiento entre los espines de la frontera de la subred. El hamiltoniano asociado a la configuración de la fig. 1, viene dada por:

$$H_0 = k_1 \sum s_0 s_{2l} + k_2 \sum s_l s_{l+1} \quad 1,$$

donde $s_l = s_{2l}$. Las constantes de acoplamiento k_1 y k_2 entre los espines de la configuración de la subred, vienen relacionadas con la constante de acoplamiento de la red infinita de la siguiente manera:

$$K = \frac{k_1 + 2k_2}{J} \quad 2,$$

donde $K = J/k T$.

La idea fundamental de esta aproximación de campo promedio es acerca de la suposición de la existencia de la invariancia traslacional en la densidad de energía interna, esto es, que la energía asociada a la interacción entre 2 espines en el borde de la subred de la fig. 1, es la misma energía para 2 espines vecinos cercanos colocados en la parte interna de la subred, notese que esta idea es similar a la hipótesis de Bethe, cuya suposición consiste en que la magnetización de un spin centrado en un cúmulo que posee q -vecinos cercanos es la misma para los q vecinos que rodean al spin. En otras palabras si asociamos la diferencia en los k 's a temperaturas diferentes, esto es que la frontera de la subred este a una temperatura distinta del interior, entonces la invariancia traslacional de la energía interna U implica que $\langle s_1 s_2 \rangle = \langle s_1 s_0 \rangle$. Si por otro lado consideramos al sistema

a la misma temperatura, entonces la diferencia de las k 's se debiera a una diferencia en los espines de interacción, en tal caso la invariancia traslacional de U implicaría que $J_1 \langle s_2 s_0 \rangle = J_2 \langle s_1 s_2 \rangle$ sin embargo en el modelo de Livl y Ruffo se supuso que la invariancia traslacional implica:

$$\langle s_1 s_2 \rangle = \langle s_2 s_0 \rangle \quad 3.$$

Para calcular las funciones de correlación de la ecuación 3, que describen las interacciones entre los espines de la parte interna de la red y los del borde, se hizo uso de la definición de la función de correlación par, que viene expresada por:

$$\langle s_n s_m \rangle = \frac{\sum s_n s_m \exp(K \sum s_i s_j)}{Z} \quad 4,$$

donde Z es la función de partición, la primer suma fuera de la exponencial es sobre todos los espines de la configuración de la red de Ising sin campo magnético externo, y la suma de la exponencial es sobre todos los espines vecinos cercanos. En la aproximación de altas temperaturas se puede formular a la función $\langle s_n s_m \rangle$ como un problema de conteo de gráficas. Para ello hay que desarrollar la exponencial de la eq. 4 en forma de producto, quedando entonces, la función de correlación par, transformada de la siguiente manera:

$$\langle s_n s_m \rangle = \sum s_n s_m \prod_{i,j} \exp(K s_i s_j) / Z \quad 5.$$

Sustituyendo en esta ecuación la siguiente identidad:

$$\exp (K s_i s_j) = \cosh (K) + s_i s_j \sinh (K) = \cosh (K) (1 + s_i s_j x) \quad 6,$$

donde $x = \tanh (K)$. Se obtiene que la expresión 5 se transforma en:

$$\langle s_n s_m \rangle = \frac{\cosh^{N q/2} (K) \sum s_n s_m \prod (1 + s_i s_j x)}{Z} \quad 7,$$

donde $N q/2$ es el número total de enlaces vecinos cercanos. Así pues, la ecuación 7 describe el número de gráficas que se pueden dibujar sobre una red, tal como se muestran en las figuras (2.a) y (2.b). Además se puede analizar de que todas las gráficas cerradas contribuyen en potencias de la $\tanh (K)$ (ver Collin 1971, Stanley 1971 y McCoy 1973) lo cual no discutiremos aquí. Típicamente las gráficas que se obtienen mediante esto desarrollo de altas temperaturas son mostrados en la figura de abajo de esta hoja. Una gráfica como los de la figura (2.a) cuyos extremos son libres y sin cruzamientos, representan una caminata autoevitante, la cual describe el camino que sigue un caminante para ir del sitio n al sitio m en cierto número de pasos. Con ayuda de esta descripción es posible interpretar en forma aproximada el comportamiento térmico de un polímero dentro de una solución, que en el capítulo siguiente lo discutiremos en detalle. En la fig. (2.b) los cruces no pueden ocurrir más de una sola vez en una gráfica debido a la autointersección de la gráfica.

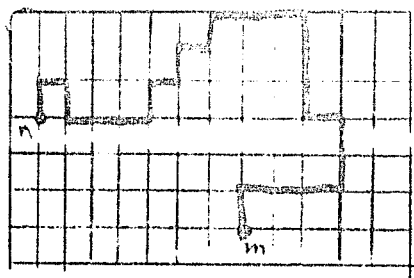


fig. 2.a

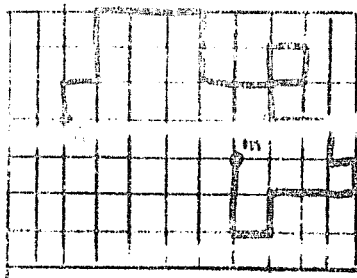


fig. 2.b

Las ecuaciones correspondientes a las funciones de correlación par $\langle s_1 s_2 \rangle$ y $\langle s_2 s_0 \rangle$ pueden obtenerse siguiendo el mismo camino que el seguido para obtener la ecuación 7. Para ello se desarrolla la exponencial del hamiltoniano H_D (dado por la relación 1), en forma de producto, es decir:

$$\exp (H_D) = \prod_{i=1}^N \exp (k_1 s_0 s_{2i}) \prod_{i=1}^N \exp (k_2 s_i s_{i+1}) \quad 8.$$

Luego se utiliza la identidad 6, en la ecuación anterior, para obtener una similitud con esa relación, es decir:

$$\exp (k_1 s_0 s_{2i}) = \cosh (k_1) (1 + s_0 s_{2i} x),$$

$$\exp (k_2 s_i s_{i+1}) = \cosh (k_2) (1 + s_i s_{i+1} y) \quad 9,$$

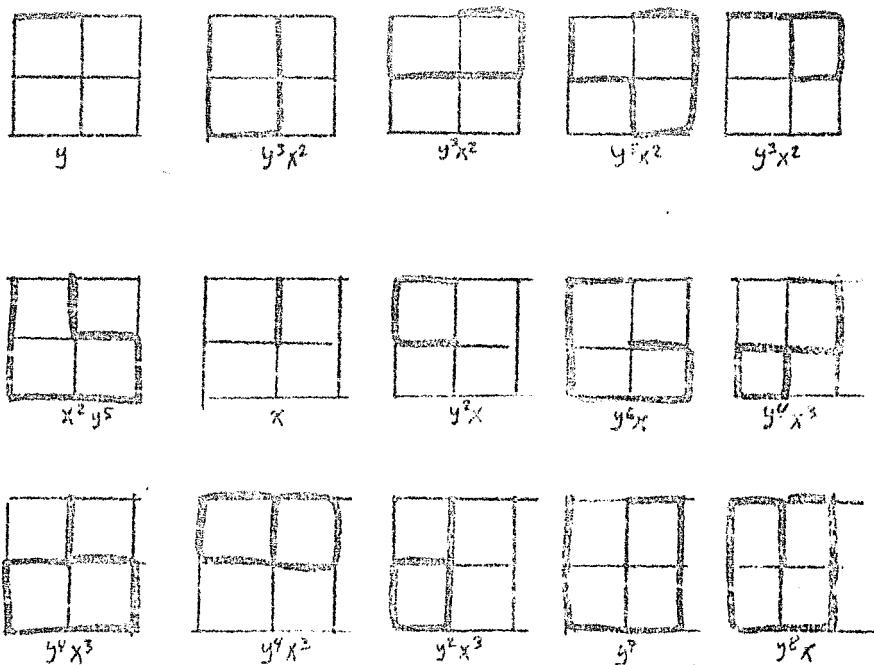
donde $x = \text{Tangh} (k_1)$ y, $y = \text{Tangh} (k_2)$. Después de haber obtenido una expresión análoga a la ecuación 6, se procede a identificar a los subíndices n y m de la función de correlación par con los índices 1, 2, y 0 de las funciones de correlación par de la ecuación 3. Para así obtener expresiones análogas a la ecuación 7 que correspondían a las funciones $\langle s_1 s_2 \rangle$ y $\langle s_2 s_0 \rangle$, es decir:

$$Z \langle s_1 s_2 \rangle = \cosh^4 (k_1) \cosh^6 (k_2) \sum s_1 s_2 \prod (1 + s_0 s_{2i} x) \prod (1 + s_i s_{i+1} y)$$

$$Z \langle s_2 s_0 \rangle = \cosh^4 (k_1) \cosh^6 (k_2) \sum s_0 s_2 \prod (1 + s_0 s_{2i} x) \prod (1 + s_i s_{i+1} y) \quad 10.$$

Por último se puede notar que las relaciones obtenidas para las

funciones de correlación par, ecuación 10, posee una similitud con la expresión 7 y por lo tanto las gráficas que contribuyen al desarrollo de esas funciones, vendrán expresadas en términos de la $Tanh (k_1)$ y $Tanh (k_2)$, donde la primera representara a las gráficas que se puedan dibujar en la parte interna de la subred de la figura 1, mientras que el segundo término caracterizara aquellas gráficas que se dibujen en el borde de la subred. Para esa subred se obtuvieron las siguientes gráficas:



Las reglas que se utilizaron para dibujar esas gráficas fueron las siguientes:

1.- No es válido entrecruzar una gráfica con otra.

2.- Una gráfica puede cruzarse por el mismo sitio solamente una vez.

3.- En algunos gráficos se dejan libres los sitios 1, 2 y 0, por ejemplo:



Esto tiene una relación directa de como se quiera dibujar la gráfica por ejemplo, para dibujar la gráfica que vaya del sitio 1 al sitio 2, se debe terminar el dibujo en sitios pares.

4.- Las gráficas que pasan por cada sitio de la subred se les asocia el factor de 2, esto debido al estado +1 o -1 del espín colocado en cada sitio de la subred.

Al contar el número de gráficas dibujadas sobre la figura 1 se pudo obtener las expresiones correspondientes para las funciones de correlación, dadas por la ecuación (6), esta es:

$$\langle S_1 S_2 \rangle = 4y + 16y^2x^2 + 160x^4y^3 + 896y^5x^2 + 256x^4y^2 + 256y^7$$

$$+ 128y^3x^4 + 512y^7x^2.$$

$$\langle S_0 S_2 \rangle = 4x + 32y^2x + 512x^5y^6 + 128y^4x + 64x^3y^2 + 448x^3y^4$$

$$+ 512y^6x^3 + 512x^5y^8.$$

Con estas expresiones, los autores de este modelo, impusieron la invariante traslacional de la energía U , dada por la ecuación 3, y mediante el análisis del comportamiento de la capacidad calorífica, cuya expresión viene dada por:

$$\frac{C}{gk} = \frac{8k^2}{9} \frac{\partial U(K)}{\partial k} \quad 12,$$

donde los factores de 8 y de 9 corresponden al número de enlaces en

la red y el número de sitios en la subred; $U(K)$ viene dado por:

$$U(K) = \frac{J_1 \langle s_1 s_0 \rangle + 2 J_2 \langle s_1 s_2 \rangle}{3}, \text{ y } \frac{\partial}{\partial K} = \frac{\partial}{\partial k_1} + \frac{\partial}{\partial k_2} \quad 13.$$

Obtuvieron un resultado para la temperatura crítica $K_c = .47$, cuando la raíz de la ecuación 3 era $k_1 = .387$, donde este valor arrojaba una clara discontinuidad en la expresión del calor específico, para una k_2 fija. El resultado obtenido para la temperatura crítica es muy bueno si es comparado con el resultado de .4407, obtenido por (Fisher 1969) para una red de 64×64 .

El análisis anterior no calcula un parámetro de orden como las otras aproximaciones de autoconsistencia y es una ventaja por que mediante este modelo se pueden describir las variaciones autoavitantes que simulan aproximadamente la configuración de una cadena polimérica en un régimen diluido, que próximamente discutiremos en detalle.

La segunda parte de este modelo autoconsistente es con la suposición de la existencia de un campo magnético externo H que actúa sobre los sitios del borde la subred de la figura 1. Esto con el fin de obtener una similitud con la aproximación de Bethe, pero con la invariancia traslacional. Para lograr lo anterior se procede a redefinir al hamiltoniano de la configuración de la fig. 1 como:

$$H_1 = H_0 + B \sum (s_{2i} + 2 s_{2i-1}) \quad 14.$$

En este análisis, de entrada se supone la existencia del parámetro de orden.

Las ecuaciones de consistencia para el siguiente análisis

vienen dadas por:

$$U(K) = \langle s_1 s_2 \rangle_{k_1, k_2}, B = \langle s_0 s_2 \rangle_{k_1, k_2, B},$$

y

$$M(K) = \langle s_0 \rangle = \frac{\langle s_1 \rangle + \langle s_2 \rangle}{2} \quad 15,$$

donde $M(K)$ es la magnetización. Los autores manifiestan que si se introduce la ecuación anterior en el análisis de las transiciones de fase de los sistemas ferromagnéticos, entonces esta modifica significativamente los resultados obtenidos previamente para el calor específico y por lo tanto eso permite calcular la magnetización. Sobre este análisis, los autores reportan un resultado gráfico acerca del comportamiento del calor específico, que es comparado con la gráfica obtenida para la aproximación de Bethe y la obtenida por Onsager, para ello ver la fig. 4.

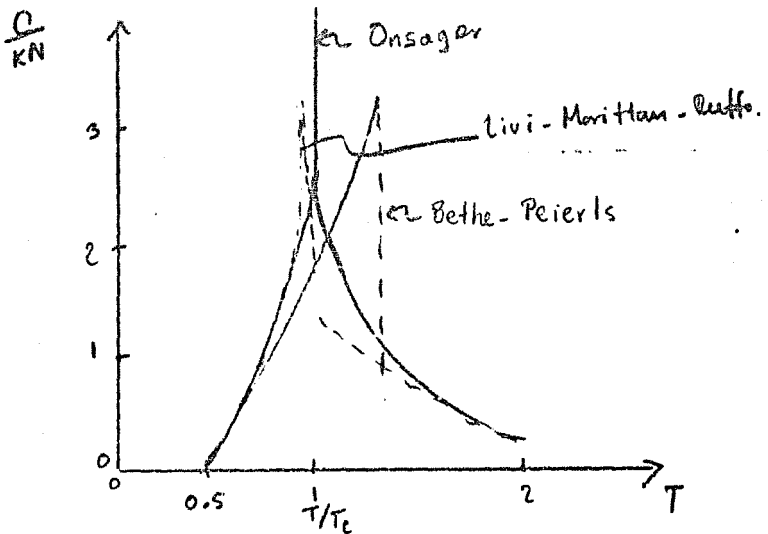
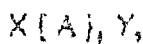


Fig. 4 Comportamiento de C vs T

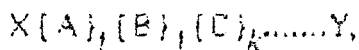
CAPITULO 5.

Aproximación autoconsistente en soluciones poliméricas.

Un polímero es una molécula grande constituida por pequeñas estructuras o unidades llamadas meros, los cuales están unidos mediante enlaces covalentes. Existen varias clases de polímeros de los cuales destacan 2 tipos, los homopolímeros y los copolímeros. Los homopolímeros son aquellos polímeros formados por una sola clase de meros y son siempre de la forma:



donde el índice l caracteriza al número de unidades de un solo mero o monomero A , X y Y representan a los grupos de algunas moléculas presentes al principio y al final de la cadena, A representa la fórmula química del mero. Existen 2 tipos de homopolímeros, por ejemplo, los homopolímeros ramificados que son aquellos polímeros como el diamante en el que cada átomo de carbono está unido a 4 átomos y los homopolímeros lineales. Por otro lado están los copolímeros cuya estructura es de más de una sola clase de unidades de meros. La fórmula que los representa viene dada por:



donde A , B , C , etc., representan a los diferentes meros

Incorporados en el copolímero, $i, j, k, \text{etc.}$, representan las frecuencias de los diferentes meros dentro de la cadena polimérica. Existen varios tipos de copolímeros, por ejemplo, los copolímeros al azar en donde los meros que componen a la cadena están distribuidos al azar, los copolímeros en bloques, en donde la cadena polimérica se constituye por una secuencia en bloques. Los copolímeros también pueden formar estructuras ramificadas y lineales (ver Flory 1971).

La descripción térmica de una solución polimérica en un régimen diluido (solución formada de pocas cadenas poliméricas, las cuales interactúan poco y cuyo concentración es casi nula) se puede realizar mediante sus propiedades locales y globales. Las propiedades locales son aquellas que describen el comportamiento de una cadena polimérica a escalas pequeñas con respecto al tamaño de la molécula. Frecuentemente este estudio se realiza con ayuda del método de dinámica molecular y del método de montecarlo. Las propiedades globales son aquellas que explican el comportamiento de todo de la cadena, omitiendo los detalles de la estructura, todo esto a escalas grandes.

El objetivo central de este capítulo es el de describir globalmente las propiedades térmicas de una cadena polimérica inmersa en una solución diluida de polímeros, esto mediante el modelo del caminante errante y de la aproximación de autoconsistencia o de campo promedio.

5.1. Propiedades térmicas de una cadena polimérica ideal.

El estudio de las propiedades térmicas de una cadena polimérica en presencia de pocas cadenas, es decir, dentro de un régimen diluido, se puede llevar a cabo mediante el modelo del caminante errante (ver De Gennes 1979) cuya descripción se realiza sobre una red, tal como se muestra en la figura 1 .

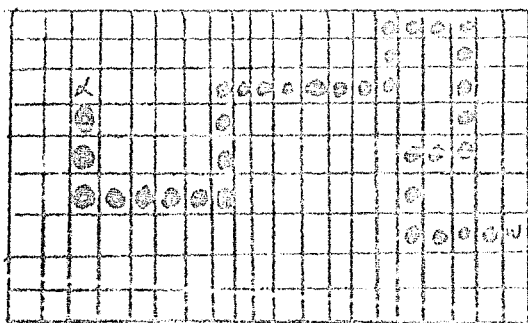


fig. 1

Aquí se muestra un caminante errante con posición inicial a y posición final b .

El caminante errante es un proceso que describe una trayectoria al azar, la cual posee una posición inicial y una final. Esta trayectoria puede recorrerse a través de N pasos aleatorios descritos por círculos oscuros en los sitios de una red, para ello ver la fig. 1 . En la analogía polimero-caminante los sitios llenos denotan los meros o subunidades del polímero. Si los pasos del caminante son sucesivos y provienen de un sitio vecino, entonces el peso estadístico asociado a la probabilidad de cada paso será el mismo. Bajo estas condiciones se establece la descripción de una cadena ideal para un polímero.

La entropía, $S(r)$ relacionada con la conformación de la cadena polimérica viene dada como función de $\eta_N(r)$, que es el

número de caminantes errantes que van de la posición 0 a la posición r en N pasos, es decir:

$$s(r) = \text{Ln } \eta_N(r) \quad 5.1.$$

La longitud cuadrada promedio de la cadena de N subunidades, $\langle r^2 \rangle$, corresponde al cuadrado de la distancia promedio R_0 recorrida por el caminante en N pasos, la cual por ser al azar viene dada por (ver Yamakawa 1971 y Flory 1971):

$$\langle r^2 \rangle = N b^2 (= R_0^2),$$

donde b es el tamaño de cada paso.

La función de distribución de las configuraciones del polímero es dependiente de la posición r y viene definida por (ver McKenzie 1976 y De Gennes 1979):

$$p(r) = \eta_N(r) / \sum_r \eta_N(r) \quad 5.2.$$

Esta ecuación es la probabilidad de que de un total de caminantes de N pasos solo uno de ellos vaya del origen 0 al punto r en N pasos. Esta función de distribución presenta un comportamiento gaussiano (Yamakawa 1971) cuando el número $N \gg 1$, por ejemplo, en 3 dimensiones la función de distribución, $p(r)$, viene dada por:

$$p(r) = N^{-3/2} \exp(-3 r^2 / 2 N b^2) \quad 5.3.$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la relación 5.1 se

obtiene una expresión para la entropía, que viene dada por:

$$S(r) = S(0) - 3r^2/2R_g^2.$$

Dado que la entropía se asocia con la energía libre de Helmholtz, F , mediante una transformación de Legendre, entonces la energía libre viene dada por:

$$F(r) = F(0) + 3Tr^2/2R_g^2.$$

La expresión anterior es similar a la ecuación para la energía potencial de un resorte, siendo la constante de elasticidad $3T/2R_g^2$.

5.2. Cadena real de un polímero.

Un polímero presenta interacciones entre sus componentes, cuando estas son tomadas se establece la descripción de cadena real. Para explicar las propiedades térmicas de este tipo de cadenas dentro de un solvente se han utilizado frecuentemente los métodos numéricos, por ejemplo, se ha calculado la longitud promedio de una cadena real mediante la enumeración directa con extrapolación de las caminatas autocorrelacionadas, CAE, es decir, caminatas que consideran a un caminante errante que no cruza su recorrido. Otro método numérico empleado para describir el comportamiento térmico de la cadena es el de Montecarlo. En los últimos años se ha utilizado la teoría de los fenómenos críticos (De Gennes 1979) para estudiar las propiedades térmicas de una cadena real, por ejemplo, mediante esta formulación se ha calculado

que el número total de CAE's de N pasos viene dado por:

$$\eta_N (\text{tot.}) = \bar{q}^{-N} N^{\nu-1} \quad 5.4,$$

donde \bar{q} es el número de coordinación efectivo de la red (en el caso de un caminante errante en una red cuadrada \bar{q} es 4) y ν es un exponente crítico asociado al comportamiento de la susceptibilidad χ de un ferromagneto cerca de la temperatura crítica T_c . El cálculo numérico del tamaño promedio de una cadena real puede realizarse mediante su asociación a la longitud de correlación ξ en el problema ferromagnético (ver De Gennes 1979), y viene expresada por:

$$R_m = \xi N^{\nu} \quad 5.5,$$

donde, ν es otro exponente crítico de la función de correlación, del cual hablaremos más adelante. El exponente que caracteriza las propiedades de estiramiento en una cadena viene dado por $\delta = (1 - \nu)^{-1}$, el cual se obtiene mediante el comportamiento asintótico de la función de distribución de una CAE (Sarma III Condensed Matter).

5.3 Cálculo del exponente ν mediante la aproximación de autoconsistencia de Flory.

El cómputo del exponente ν propuesto por Flory (Daoud *et al* 1975) comienza con la suposición de que la longitud de una

cadena polimérica real, R , es desconocida y que la concentración interna, c_{int} de un monómero, viene dada por:

$$c_{int} = N / R^d \quad 5.6,$$

donde, R^d , es el volumen de toda la cadena. Si c fuese la concentración local de los monómeros, entonces la energía repulsiva por cm^3 en un monómero, sería proporcional al número de pares de meros presentes en la interacción, es decir:

$$U_{rep} = T V (T) c^2 \quad 5.7,$$

donde, T , es la temperatura de la solución y V es el parámetro conocido como volumen excluido (ver Ziman 197, Flory 1971, y Yamakawa 1971). El volumen excluido se refiere a la fuerza repulsiva entre un monómero y otro. Flory define este parámetro como $V = (1 - 2 \chi) b^d$, siendo b^d el volumen del monómero y χ el parámetro de interacción. La hipótesis de tipo autoconsistente propuesta por Flory, señala que dentro de la cadena polimérica, el cuadrado de la concentración promedio es sustituida por el cuadrado de la concentración interna del monómero, es decir:

$$\langle c^2 \rangle \Rightarrow \langle c \rangle^2 = c_{int}^2 \quad 5.8 .$$

Esta conjetura, manifiesta la desaparición de correlaciones locales entre los monómeros de la cadena y semeja en este sentido una teoría de campo promedio o de autoconsistencia en el

que las fluctuaciones son cero. De dicha suposición se puede calcular la energía repulsiva total, que viene dada por:

$$U_{\text{rep}} (\text{total}) = \frac{T V N^2}{R^d} .$$

Sin embargo, para que la energía total de la cadena sea congruente con el posible hinchamiento de la cadena cuando R crece, se le suma a la relación anterior la energía elástica del resorte, resultando:

$$F/T = \frac{V N^2}{R^d} + \frac{R^2}{N b^2} \quad 5.9,$$

donde el mínimo de esta energía viene dado cuando la elongación de la cadena es $R = R_m$, y para entonces:

$$R_m^{d+2} = V b^2 N^3,$$

como $R_m = b N^\nu$, entonces el exponente ν vendrá dado por:

$$\nu = \frac{3}{d+2} \quad 5.10,$$

donde d es la dimensionalidad del espacio.

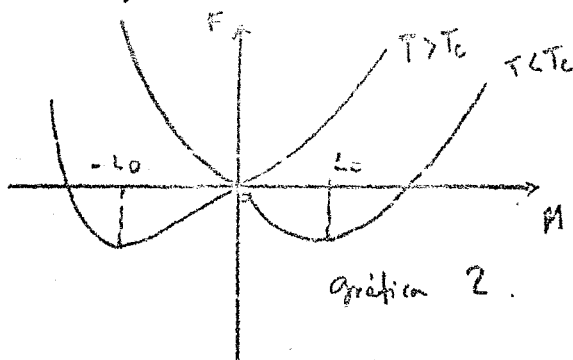
5.4. Relación entre la estadística de los polímeros y los fenómenos críticos.

Existe una analogía entre la estadística de los polímeros y los fenómenos críticos. Esta similitud tiene que ver con el comportamiento de las cantidades termodinámicas del sistema ferromagnético, las cuales pueden interpretarse mediante un exponente. Por ejemplo, a la magnetización espontánea calculada en el capítulo 3 se le asocia el exponente β , dicho exponente interpreta el grado de ordenamiento de los espines en el interior del material¹⁷ cuando al sistema magnético se le enfría por debajo de la temperatura crítica T_c y el campo magnético externo es nulo. Al calor específico C con campo magnético externo nulo se le asocia el exponente α , a la susceptibilidad magnética χ_{M_d} se le asocia con el exponente γ . Un hecho importante respecto al comportamiento de estos exponentes, es que ellos son universales, es decir son independientes del comportamiento detallado de los parámetros del hamiltoniano del sistema termodinámico con tal de que se mantengan propiedades generales de simetría, dimensionalidad "d" del espacio físico y cardinalidad de los espines. Lo anterior permite utilizar el mismo lenguaje en los dos sistemas (polímeros y ferromagnetos). Para describir la analogía entre estos sistemas, discutiremos brevemente los resultados correspondientes de los fenómenos críticos ocurridos en el punto de transición de un sistema ferromagnético, donde las cantidades termodinámicas se pueden expresar en términos de los exponentes críticos. Luego retomaremos algunas definiciones correspondientes a las

propiedades estadísticas de una cadena polimérica, que nos ayudaran a enlazar la semejanza entre los dos sistemas.

Desde un punto de vista macroscópico los ferromagnéticos se pueden caracterizar por medio de una magnetización M , la cual viene definida como un vector, cuyo numero de componentes es n .

En la gráfica 2, se muestra el comportamiento de la energía libre por espín, F , como función de la magnetización, donde la expresión analítica de la energía viene dada por la Ec. 3.17 de la sección 3.1. Esta gráfica presenta 2 valores mínimos, que tienen que ver con la saturación máxima de la magnetización espontánea, M_0 , cuyo valor fue calculado en la sección 3.1,



observase que en la región en la que la temperatura del sistema pase de ser mayor a menor que la temperatura crítica T_c , se presenta el cambio de fase del sistema, esto con referencia a la discusión que se hizo en el capítulo 3 del cambio de fase de un sistema ferromagnético. Si suponemos que en esa región la temperatura del sistema se define como $T = (1 + \epsilon)$, donde ϵ es una cantidad muy pequeña y positiva. En dicha región el alcance

máximo de las correlaciones que se manifiestan por medio de las fluctuaciones térmicas presentes cuando la temperatura del sistema se acerca a la temperatura crítica T_c , determina la longitud de correlación ξ , la cual visto descrita en términos de ϵ como:

$$\xi = b \epsilon^{-\nu} \text{ para } \epsilon \rightarrow 0 \quad 5.12,$$

donde b es la distancia entre los átomos vecinos. Al observar la expresión anterior podemos puntualizar que el sistema ferromagnético presenta una similitud con los polímeros, ya que, la relación análoga a la Ec. 5.12, correspondo a la longitud promedio R_m (ya que R_m es la máxima distancia de correlación del polímero) de un polímero, es decir:

$$R_m = b N^{\nu} \text{ para } N \rightarrow \infty$$

Al comparar esta ecuación con la relación de arriba, se obtiene $N = 1/\epsilon$. Resulta que ϵ es la variable conjugada del grado de polimerización N . De la misma forma en la que se obtuvo la relación entre la longitud de correlación ξ de un ferromagneto, y R_m de un polímero se procedera a obtener algunas relaciones termodinámicas entre los dos sistemas. Para ello, describiremos el comportamiento térmico de los sistemas ferromagnéticos cerca de la temperatura crítica, T_c , con el auxilio correspondiente de los exponentes críticos.

Los exponentes críticos para un sistema ferromagnético pueden definirse de la siguiente forma. Primero supongamos que nuestro análisis se centra en la región de altas temperaturas con

respecto al punto de transición, esto con el fin de determinar los efectos que indican el grado de ordenamiento de los espines del ferromagneto y que influyen en la definición de las variables termodinámicas. Un primer método es aplicar un campo magnético externo, H , al sistema y después de interactuar esto con el sistema se procede a medir la magnetización promedio M inducida por el campo externo. Para campos magnéticos de poca intensidad, se calcula una relación para la susceptibilidad magnética χ_M cuya definición, cuando el campo externo es cero y la temperatura del sistema se acerca a la temperatura crítica es:

$$\chi_M = \chi_0 |\epsilon|^{-\gamma} \quad 5.13,$$

$$\text{con } \gamma > 0, \quad \epsilon = \frac{T - T_0}{T_0}.$$

La divergencia del calor específico C del sistema ferromagnético cerca de T_0 , puede ser representada por:

$$C = C_0 |\epsilon|^{-\alpha}, \text{ con } \alpha > 0, \text{ y } \epsilon \Rightarrow 0 \quad 5.14,$$

donde α y γ son exponentes críticos muy pequeños. Otro exponente de interés que se asocia con la magnetización espontánea con campo magnético nulo, la cual viene dada por:

$$M_0 = |\epsilon|^\beta, \quad 5.15$$

donde β no hay que confundirlo con el término de Boltzmann.

Como se mencionó al principio de esta sección, los exponentes críticos α , β , γ , y ν , describen el comportamiento térmico de las

cantidades termodinámicas calculadas cerca de la temperatura crítica T_c . Además estos exponentes son "universales", esto es, que pueden ser los mismos exponentes en diferentes sistemas termodinámicos que presenten un cambio de fase cerca de alguna temperatura crítica T_c , por ejemplo, en un fluido los exponentes críticos son los mismos que los de un sistema ferromagnético (ver Stanley 1971). Prosiguiendo con la similitud entre los dos sistemas, retomaremos el curso de la se. 7, mencionada en el capítulo 4 esta relación define la función de correlación por un campo magnético nulo, es decir:

$$Z \langle s_n s_m \rangle = \text{coch}^{N/2} (K) \sum s_n s_m \prod (1 + k s_i s_j).$$

Se puede observar que el término del producto sobre los espines vecinos cercanos, puede ser desarrollado en una serie en x .

En el capítulo 4 demostramos que el cálculo de las funciones de correlación, en particular $\langle s_0 s_d \rangle$ para un cubo simple, puede realizarse por medio de la enumeración de los caminos entre los vértices 2 y 0; tales que a lo sumo se cruzan una vez. De Gennes demostró (De Gennes 1979) que si se calcula la función de correlación $\langle s_{1\alpha} s_{m\alpha} \rangle$ del componente α de los vectores de espín $s_i, s_m \in R^n$ en el límite cuando $n \Rightarrow 0$, dicha correlación corresponde a la función generatriz, G , de una caminata autocavitante entre los vértices 1 y m de una red. G es:

$$\lim_{n \Rightarrow 0} \langle s_{1\alpha} s_{m\alpha} \rangle = G(1, m; K) \quad 5.16.$$

En términos de los polímeros K (es igual βJ en el lenguaje

de los magnetos), corresponde a una fugacidad de monómeros.

La definición de la función generatriz $G(l, m; K)$, viene dada en términos del número de caminatas errantes autoevitantes $\eta_N(l, m)$ que parten del sitio l y terminan en m en N pasos, es decir:

$$G(l, m; K) = \sum_N K^N \eta_N(l, m) \quad 5.17.$$

El término $\eta_N(l, m)$ es similar a $\eta(r)$, ya que la distancia del caminante errante entre el sitio $l = 0$ y el sitio m es r . Si tomamos en cuenta este resultado, entonces la función generatriz G se transformara como sigue:

$$G(0, m; K) = \sum_N K^N \eta_N(0, m) = \sum_N K^N \eta_N(r) = \sum_N K^N p(r) \eta_N(\text{tot})$$

ya que:

$$p(r) = \frac{\eta_N(r)}{\eta_N(\text{tot})}$$

Por lo anterior se puede redefinir a la función generatriz en términos de la longitud r de la caminata, de la siguiente forma:

$$G(r, K) = \sum_N K^N \eta_N(\text{tot}) p(r) \quad 5.18.$$

Debido a que el número total de caminatas autoevitantes $\eta_N(\text{tot})$ es $q^N N^{2-1}$, entonces la relación 5.18 se transformara en:

$$G(r, K) = \sum_N K^N q^{-N} N^{2-1} p(r) \quad 5.19.$$

Al sumar esta expresión sobre la variable r , obtendremos:

$$\sum_r G(r, K) = \sum_N (Kq)^N N^{2-1} \quad 5.20.$$

Si se toma el límite para pasar de una suma en N a una

Integral se obtendrá:

$$\sum_r G(r, K) = \int dN (\bar{q} K)^N N^{\gamma-1} \quad 5.21,$$

con $\gamma < 0$. Si $(\bar{q} K) < 1$, entonces la integral converge. Definiremos K_0 como el valor de K a partir del cual 5.21 diverge, o sea $K_0 = 1/\bar{q}$. Si escribimos a $\bar{q} K$ en términos de la variable Ω , entonces la integral de arriba se puede escribir como:

$$\int dN \Omega^N N^{\gamma-1}$$

puesto que $\Omega < 1$, tenemos que cerca de $(\Omega = 1 - \epsilon^2 = \exp(-\epsilon^2))$, donde $\epsilon^2 = (K_0 - K) \bar{q}$. Bajo estas condiciones la integral de arriba resulta ser:

$$\int dN \exp(-\epsilon^2 N) N^{\gamma-1} \sim \epsilon^{2-\gamma} \quad 5.22$$

$$\text{O sea el Lim}_{K \Rightarrow K_0} \sum_r G(r, K) \sim (K_0 - K)^{\gamma}.$$

Sabemos que en un sistema magnético la susceptibilidad con campo magnético cero χ_M para $T > T_0$, viene dada en términos de la función de correlación de pares, es decir:

$$\chi_M = \beta \sum_r \langle s_{0\alpha} s_{r\alpha} \rangle$$

Para cuando $n \Rightarrow 0$ definiremos a χ_M^0 como:

$$\chi_M^0 = \text{Lim}_{n \Rightarrow 0} \beta \sum_r \langle s_{0\alpha} s_{r\alpha} \rangle$$

De acuerdo con la eq. 5.16 tendremos que la relación de arriba, viene dado por:

$$\chi_M^0 = \beta \sum_r G(r, K)$$

y cuando $K \Rightarrow K_c$, resulta que:

$$\chi_M^0 \sim \lim_{K \Rightarrow K_c} (K_c - K)^{-\gamma}$$

Si comparamos este resultado con la definición del comportamiento de la susceptibilidad χ_M cerca de T_c , entonces resulta natural identificar α y con γ . Con estas identificaciones se justifica en 5.22 el comentario de que α es la variable conjugada de N .

Es de esta forma en la que se obtiene una relación más entre la estadística de los polímeros y los sistemas magnéticos. Otra que se pueda obtener es por medio de la de la densidad de la energía interna, U , del sistema ferromagnético, donde esta pueda definirse en términos de la capacidad calorífica, C , por medio de la función de correlación de pares, es decir:

$$U = -q \beta J \langle s_{1\alpha} s_{m\alpha} \rangle / 2 = J \int C dT = \int e^{-\alpha} d\epsilon = \epsilon^{1-\alpha} + \text{const.}$$

5.23

donde $q/2$ es el factor correspondiente al número de pares de espines vecinos cercanos.

Para describir la relación entre la densidad de energía U y la y la función generatriz G , considerese una configuración de una CAE que parte del sitio 1 y después de recorrer una trayectoria al azar en N pasos regrese a un sitio adyacente a 1, es decir, al sitio $1 + \vec{\mu}$, con un vector unitario $\vec{\mu}$ en la dirección de los ejes de la red. La función generatriz para el proceso anterior, viene dada por:

$$G(1, 1 + \vec{\mu}; K) = \sum K^{N_j} \pi_{N_j}(1, 1 + \vec{\mu})$$

Sumando la expresión anterior sobre todas las direcciones del

vector unitario $\bar{\mu}$, se obtiene lo siguiente:

$$\sum_{\mu} G(1, 1 + \bar{\mu}; K) = \sum_N K^N \sum_{\mu} \eta_N(1, 1 + \bar{\mu}) = \sum_N K^N \eta_N(b) \quad 5.24$$

La relación última se obtiene debido a que la distancia entre un sitio adyacente y el origen del CAE es b . El número total de CAE's varía con N (De Gennes 1979) de acuerdo con la relación:

$$\eta_N(b) = \bar{q}^{-N} (b/R_m)^d \quad 5.25.$$

Utilizando 5.5 tenemos que:

$$\eta_N(b) = \bar{q}^{-N} N^{-\nu d} \quad 5.26.$$

Si ahora procedemos en una forma análoga a lo expuesto para la susceptibilidad tendremos que:

$$U^0 = \lim_{n \rightarrow 0} \sum_{\mu} J \langle s_{1\alpha} s_{(1+\mu)\alpha} \rangle = \sum_{\mu} G(1, 1 + \mu; K) \quad 5.27.$$

Recurriendo de nuevo a la variable $\Omega = \bar{q} K$, en el límite continuo y utilizando las ecuaciones 5.24 y 5.26 obtendremos que:

$$\sum_{\mu} G(1, 1 + \mu; K) = \sum (\bar{q} K)^N N^{-2 + \omega} = \int dN \Omega^N N^{-2 + \omega} \quad 5.28.$$

Si $K \Rightarrow K_0$ y $0 < \omega < 1$, entonces (De Gennes 1979):

$$\lim_{K \Rightarrow K_0} \sum_{\mu} G(1, 1 + \mu; K) = \int dN N^{-2 + \omega} (1 - \exp(-N)) + \text{const.} \quad 5.29.$$

Como esta última integral converge, con un cambio de variable obtenemos:

$$\lim_{K \Rightarrow K_c} \sum_{\mu} G(1, 1 + \bar{\mu}; K) = c^{1-\omega} + \text{const.} \quad 5.30.$$

Comparando 5.30 con 5.23, concluimos que $\omega = \alpha$, lo cual de acuerdo a la definición de ω implica que se satisface la relación de hiperscalamiento de Josephson, es decir, $\nu d = 2 - \alpha$.

Así, pues hemos descrito brevemente la relación que existe entre un sistema ferromagnético y la estadística de los polímeros a través del comportamiento de las cantidades termodinámicas y la descripción de los exponentes críticos. En la siguiente sección retomaremos los conceptos relevantes discutidos aquí para describir la aplicación del modelo de Livy y Ruffo a las CAE's.

5.5. Aplicación del modelo de autoconsistencia de Maritan, Livy y Ruffo, al método de las CAE's.

En la sección anterior se discutió la semejanza entre un sistema ferromagnético y un sistema polimérico cuando el primero presenta un cambio de fase cerca de la temperatura crítica T_c . Por tal motivo expondremos un resultado que se obtuvo por los autores arriba mencionados, para los sistemas ferromagnéticos y que es aplicable a los polímeros bajo la descripción de las caminatas autoevitantes (CAE's), ver capítulo 4.

Iniciaremos con la suposición de que se tiene la misma fig. 1 del capítulo 4, en cuyos sitios 1, 2, y 0 se define la función de correlación par, la cual viene definida a través de la función generatriz (ver ecuaciones 5.17 y 5.4), esto es:

$$G(1, m, K) = \sum K^N \eta_N(1, m)$$

donde la suma es sobre todos los caminos errantes, que parten del origen 1 y llegan a la posición m en N pasos o la azar. La densidad de energía interna asociada a este modelo viene dada por la ec. 5.23, esto es:

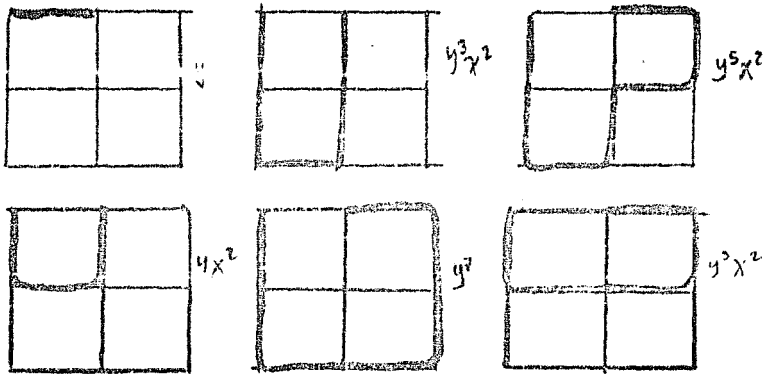
$$U(K) = C_0 (K - K_0)^{1-\alpha} + \dots$$

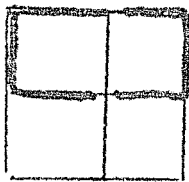
donde el término K es la conductividad definida en la teoría de los líquidos y viene definida como el inverso de la temperatura T.

La hipótesis de consistencia señalada en el capítulo 4 con referencia a la energía interna U del cúmulo de la fig. 1 de ese capítulo, viene dada por:

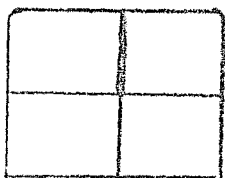
$$G(1, 2, k_1, k_2) = G(2, 0, k_2, k_1).$$

Las gráficas asociadas a estas funciones vienen dadas a continuación:

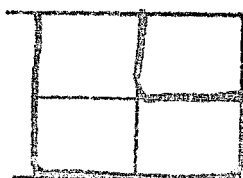




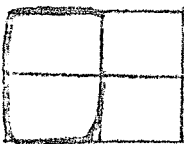
$$2x^2y^2$$



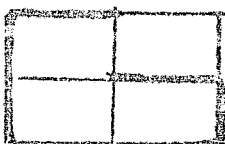
$$x$$



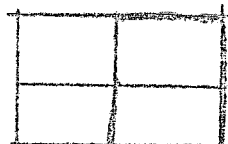
$$x^2y^5$$



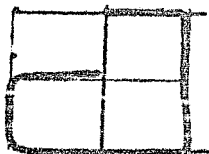
$$xy^4$$



$$y^6x$$



$$xy^4$$



$$y^6x$$

Cada función G asociada a las gráficas, vienen expresadas como función del término $\tanh(k_1)$ y $\tanh(k_2)$, cuya representación es:

$$G(1, 2, k_1, k_2) = 4y + 16y^2x^2 + 128y^3x^2 + 512y^5x^2 + 256y^3.$$

$$G(2, 0, k_1, k_2) = 4x + 32y^3x + 512y^6x + 128y^4x.$$

Los autores señalan que si se fija la variable k_1 en la ecuación de consistencia se obtendrá una raíz asociada al valor de k_2 y si se

sigue tomando este valor como inicial hasta valores crecientes de k_1 , entonces se obtendrá la raíz correspondiente para k_1 que es igual a 0.406. De acuerdo al esquema de Hommesley los autores señalan que la suma de la función generatriz converge al $0.4 K_1$, y por tanto el resultado obtenido para la conectividad señala un punto de transición del sistema, cuando el valor crítico de la conectividad es .64 Sin embargo, este resultado no concuerda con el valor crítico que es igual a 0.39. Ellos argumentan que este resultado no es satisfactorio debido al tamaño del cúmulo. El exponente α obtenido por este método es igual al de un sistema ferromagnético en dos dimensiones y es igual a 0.5, y concuerda con el obtenido por De Gennes en los polímeros (De Gennes 1979).

La ventaja de este método es que no calcula explícitamente un parámetro de orden, el cual para algunos problemas, como el caso de los polímeros, es difícil de identificar. En la tabla de abajo se comparan los diferentes valores obtenidos para la conectividad crítica obtenida por los diversos métodos de consistencia que describimos, dado el número de coordinación \bar{q} efectivo.

Bragg y Williams	Onsager	Livi - Havilton Ruffo
Para $\bar{q} = 4$	Para $\bar{q} = 2.63$	Para $\bar{q} = 1.56$
$K_c = 0.25$	$K_c = 0.38$	$K_c = 0.64$

5. 6 Aproximación de campo autoconstante en soluciones poliméricas

Al principio de este capítulo se comentó que una cadena polimérica ideal puede describirse mediante una caminata errante la cual a su vez describe un movimiento Browniano, que parte de un origen, α , y termina en un punto, ω , dando N pasos sobre el espacio. Además se comentó que la probabilidad para que una caminata llegue a la posición ω que está a una distancia, r , del origen, α , en N pasos es una gaussiana, es decir:

$$G(r, L) = p(r) = (3/2\pi bL)^{3/2} \exp(-3r^2/2bL) \quad 5.31,$$

donde, b , es la distancia entre cada macró de la cadena o entre cada paso de la caminata, L , es, bN , la longitud total de la caminata. La derivación de la ec. 5.31 se obtiene a partir de un proceso de Markov para caminatas (ver Yamakawa 1971). La función $G(r, L)$ está relacionada con la función generatriz para una caminata errante $G(r, K)$ descrita en la sección anterior por medio de $G(r, K) = \sum (Kq)^N G(r, N)$, donde sustituimos a L por N . Si la caminata es exactamente al azar, entonces se puede definir una $G(r, L)$ que satisface una ecuación más elaborada que 5.31 y que se relaciona con $G(r, K)$ por medio de $G(r, K) = \sum (Kq)^N N^{N-1} G(r, N)$. La función de distribución satisface la ecuación de difusión, es decir:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\nabla^2}{6} \right) G(r, L) = 0 \quad 5.32,$$

cuyas condiciones a la frontera son:

$$\lim_{L \rightarrow 0} G(r, L) = \delta(r);$$

es por ello que frecuentemente se hace referencia a G como una función de Green. Para deducir la relación de difusión ec. 5.32 se puede realizar mediante el método de Markov y del comportamiento de la función, $G(r, L)$, para esto se considera una cadena finita o una caminata de N pasos en donde las moléculas no interactúan con ningún potencial, $W(r_i) = \sum u(r_j)$, externa. Este estudio se centrará sobre la posición, r_k , de la caminata (vease fig. 1).

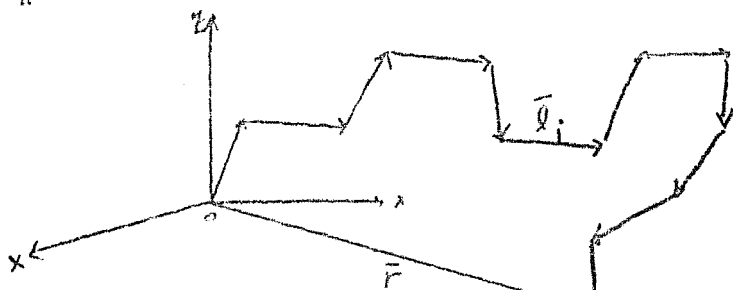


Fig. 1 Descripción de una cadena polimérica ideal, mediante el proceso de Markov.

La probabilidad de que una caminata llegue a la posición r en N pasos viene expresada como:

$$P(r, N) = \int d\{l_k\} \left[\prod \tau(l_j) \delta(\sum l_j - \bar{r}) \right] \quad 5.33,$$

donde $d\{l_k\} = dl_1 dl_2 dl_3 \dots dl_N$, y $\tau(l_j)$ es la probabilidad a priori de que el j -ésimo paso de la caminata o mero de la cadena sea el vector, l_j sobre la cadena. La expresión para $\tau(l_j)$ es (ver Ziman

$$\tau(l_j) = \frac{\delta(|l_j| - b)}{4\pi} b^{-2}$$

De acuerdo con el teorema del límite central para N grande la función de distribución de un mero que no está correlacionado con las

demás partículas de la cadena y cuya posición es, l_j , viene dada por:

$$r(l_j) = \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \exp \left(-3 l_j^2 / 2 b^2 \right) \quad 5.34,$$

sustituyendo la ec. 5.34 en la relación 5.33 se obtiene que la probabilidad de una caminata para llegar a la posición, r , en N pasos se transforma en:

$$p(r, N) = \int A d\{l_k\} \exp \left(-3 \sum_{j=1}^N l_j^2 / 2 b^2 \right) \delta \left(\sum_{j=1}^N l_j - r \right) \quad 5.25,$$

donde A es el factor de normalización. La suma de la exponencial puede transformarse a una integral continua si se piensa a la caminata o cadena como una trayectoria parametrizada por, s , con un extremo inicial 0 y un extremo final L . La posición en el último extremo de la cadena queda representado por $r(s)$ y las posiciones sucesivas de la cadena o trayectoria que anizan los pasos de la caminata se representa por:

$$l_j / b = \frac{r(s + \delta s) - r(s)}{\delta s}$$

donde $\delta s = b$. En el límite continuo de la configuración cuando $\delta s \Rightarrow 0$, la suma de la exponencial de la ec. 5 resulta ser :

$$\sum 3 l_j^2 / 2 b^2 \Rightarrow \int ds \frac{3 r'^2(s)}{2b}$$

Frente a estas condiciones, la función de distribución, $r(l_j)$, se transforma en una relación de variable continua, L , representada formalmente como una integral funcional, es decir:

$$G(r, L) = \int D[r(s)] \exp \left(- \int_0^L ds \frac{3 r'^2(s)}{2b} \right) \quad 5.36,$$

donde, $D[r(s)]$, es la medida de las configuraciones de todas las trayectorias posibles de cada caminata, también conocida como la

medida de Wigner. La función $G(r, L)$ satisface la relación de Smoluchowsky - Chapman - Kolmogorov, la cual es válida en los procesos de Markov, es decir:

$$G(r, L) = \int dr' G(r-r'; L-L') G(r'; L') \quad 5.37,$$

donde $G(r-r'; L-L')$ se refiere a una trayectoria de longitud $L-L'$ que parte de r' y llega a r . Esta relación es conocida como la identidad de evolución de la función G . Si la cantidad $L-L'$ es una cantidad infinitesimal, ϵ , comparable con la distancia, b , entre mono y mono de la cadena o entre paso y paso de la combata, entonces la relación 5.35 resulta ser:

$$G(r-r'; \epsilon) = (3/2\pi b\epsilon)^{3/2} \exp\left(-3 \left| \frac{r-r'}{b} \right|^2 / \epsilon\right)$$

Esta función decae muy rápido con $(r-r')$, así que si definimos una nueva variable de integración, $\eta = r - r'$ tendríamos que la ec. 5.37 se transforma en:

$$G(r, L) = A \int d\eta \exp(-3 \eta^2 / 2b\epsilon) G(r-\eta; L-\epsilon) \quad 5.38.$$

Al desarrollarse en serie de Taylor a segundo orden la función del integrando resultaría:

$$G(r-\eta; L-\epsilon) = G(r, L) - \epsilon \delta G(r, L) / \delta L - \eta \nabla_r G(r, L) + \eta \eta \nabla_r^2 G(r, L) + o(\eta^3) + o(\epsilon^2) + \text{(términos de órdenes superiores)} \quad 5.39.$$

Al sustituir la ec 5.39 en 5.38 se obtiene la ecuación de difusión ec. 5.32, válida a orden ϵ .

Es importante enfatizar que lo descrito anteriormente sólo se satisface para cadenas poliméricas ideales, las cuales tendrán un comportamiento diferente cuando los meros estén sujetos a un potencial externo, $W(r_j)$. Para estudiar el comportamiento dinámico de una cadena polimérica real sujeta a un potencial W , tal como se describe al principio de esta discusión se define la densidad de probabilidad, Z_j , por medio del factor de Boltzmann, es decir:

$$Z_j = \exp(-\beta W(r_j))$$

Como cada molécula de la cadena está sujeta a este potencial entonces habrá un producto finito de N términos de estos factores, ya que existen N moléculas o pasos de la caminata. Este producto de factores de Boltzmann se convierte en la exponencial de una suma finita de los potenciales que en el límite continuo resulta:

$$\exp(-\beta \sum_{j=1}^N W(r_j)) \Rightarrow \exp(-\beta \int_0^L ds W(r(s)))$$

Este término es agregado a la exponencial de la ec. 5.36, para obtener una expresión similar a la ec. 5.32, es decir:

$$(\partial/\partial L - b \nabla_r^2/6 + \beta W(r)) G(r, L) = \delta(r) \delta(L) \quad 5.40.$$

Lo expresado en el párrafo anterior es válido, ya que la caminata es todavía de Markov y por lo tanto la deducción de la relación 5.39 es análoga a la ec. 5.32. La relación 5.40 es similar a la ecuación de Schrödinger de la mecánica cuántica. La importancia de la ecuación de difusión se centra cuando se pretende estudiar el problema de volumen excluido de una cadena polimérica. Fue Edward quien estudió este problema mediante la implementación de un tipo de aproximación de

campo autoconsistente o de campo promedio similar al de Hartree (ver Edwards, De Gennes). Aquí describiremos en forma breve la presentación de esta aproximación introducida por Freed (ver Ziman)

Consideremos una interacción de la forma $W (r_i - r_j)$, con lo cual en el límite continuo el factor de peso vendría dado entonces por:

$$\exp [-\beta \sum_{i=1}^N W (r_i - r_j) / 2] \Rightarrow \exp [-0.5 \beta \int ds \int ds' W (r_s - r_{s'})$$

Con este potencial la cadena deja de ser Markoviana y en consecuencia la ec. 5.37 no es válida para este tipo de cadenas o caminatas. Freed introduce entonces la función de distribución de 3 puntos, $G_3 (r, r', L, L')$, que representa el número de cadenas o de caminatas de longitud, L , que se mueven del origen a la posición, r , pasando a través de la posición, r' , correspondiendo a una trayectoria de longitud, L' . En términos de $G_3 (r, r', L; L')$ la ec. 5.40 se transforma en:

$$\{ \partial / \partial L - b \nabla_r^2 / 6 \} G (r, L) + \beta \int dr' W (r - r') \int ds G_3 = \delta_L \delta_r \quad 5.41,$$

donde $\delta_L = \delta (L)$ y $\delta_r = \delta (r)$. La función, G_3 , al igual que G_1, G_2 , etc., pertenece a una jerarquía de funciones que describen el comportamiento del problema de muchos cuerpos; la función, G_3 , aparece frecuentemente en la teoría de líquidos conocida como la teoría B B G K Y. Para convertir la ec. 5.41 en un proceso de Markov, Freed propone la siguiente aproximación:

$$G_3 (r, r', L, L') \approx G (r, L) G (r', L') \quad 5.42.$$

Al introducir la ec. 5.42 en la relación 5.41 y considerar $W (r - r') \sim \delta (r - r')$, se pierde el acoplamiento entre r y r' y la

ecuación resultante se puede resolver en forma *autoconsistente*. El potencial efectivo $W_{\text{ef}}(r)$, viene dado por:

$$W_{\text{ef}}(r) = \int_0^L G(r, s) ds$$

Así pues hemos descrito la forma en que se introduce la aproximación de autoconsistencia en el problema de una cadena polimérica real.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

A lo largo de esta tesis hemos presentado varios métodos autoconsistentes utilizados en el estudio de propiedades críticas de algunos sistemas de materia condensada. En particular nos centramos en el análisis del comportamiento térmico de sistemas magnéticos y el estadístico configuracional de soluciones poliméricas. El énfasis de nuestra exposición ha sido sobre el concepto de campo promedio y relación de autoconsistencia. En este capítulo resaltaremos algunas de las características fundamentales de los métodos de aproximación que tratamos y cuales son las perspectivas de las aplicaciones de estos métodos. En todos los casos hemos procurado puntualizar a lo largo del texto donde se presenta el argumento de autoconsistencia. En el caso de las teorías de campo promedio de Weiss, Bragg - Williams, Lange Alocena y Bethe - Peierls es através del parámetro de orden (la magnetización) que se introduce la autoconsistencia. Para los polímeros el concepto de parámetro de orden no es preciso y por consiguiente las relaciones de autoconsistencia se presentan a nivel de funciones de correlación, ya sea la densidad de correlación como es el caso de la teoría de Flory, o de funciones de Green (o equivalentemente funciones generatrices de caminos) y por ende potenciales de interacción, en el caso de la teoría de Edwards y el tratamiento de

Maritan - Livl - Ruffo. Como mencionamos previamente, el enfoque de Edwards tiene fuerte conexiones con las teorías autoconsistentes de Hartree en mecánica cuántica y teorías de muchos cuerpos y las jerarquías tipo BKW en las teorías de líquidos.

Un aspecto que resulta ser ilustrativo de las diferencias entre las distintas aproximaciones es el comportamiento de las funciones de correlación. Para el caso de las teorías de campo promedio de Walter sucede que $\langle s_i s_j \rangle = \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$ (vease el apéndice A) lo cual muestra una independencia estadística absoluta y una ausencia de correlaciones de corto alcance. Para la teoría de Bragg y Williams y la de Largo Alcance sucede que $\langle s_i s_j \rangle$ es diferente que $\langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$ y se presenta un orden de corto alcance inducido exclusivamente por la existencia de un orden de largo alcance (vease ec. 3.12 de la sección 3.1). En el apéndice B mostramos formalmente que estas dos últimas aproximaciones son equivalentes.

En el caso de la aproximación de Bethe - Peierls de nuevo $\langle s_i s_j \rangle$ es diferente de $\langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$ y se tiene tanto un orden de largo alcance como uno de corto alcance que son independientes (vease ec. 3.25a de la sección 3.2). Puede considerarse a estas aproximaciones como elementos de una jerarquía. En el orden que hemos presentado se va de un tratamiento menos correlacionados a uno mas correlacionado. de hecho hemos presentado la formulación más simple de la aproximación de Bethe - Peierls, la cual puede ser mejorada considerando cúmulos cada vez mayores. En términos de asociaciones, soluciones y gases en la red este tipo de esquemas ha sido desarrollado a fondo e implementado con mucho éxito. Cuando

se habla de soluciones, la aproximación de Bragg y Williams corresponde a la solución ideal, la de Bethe - Peierls a la cuasi - química o de Guggenheim, y una presentación de la jerarquía a que nos referimos ha sido desarrollado bajo el nombre de método de Kirkuchi (ver Domb 1960).

El tratamiento de Maritan - Livi - Ruffo para sistemas magnéticos, corresponde a una aproximación de Bethe - Peierls con una nueva relación de autoconsistencia que se refiere al comportamiento de la densidad de energía interna y es consecuencia de una invariancia traslacional característica del límite termodinámico. La inclusión de esta nueva relación de autoconsistencia mejora los cálculos tal y como señalamos en el capítulo 4 y permite el tratamiento de sistemas en los que el parámetro de orden no está bien definido. En la sección 5. vimos una aplicación a soluciones poliméricas, sin embargo es en la zona de superficies e hiper - superficies aleatorias donde posiblemente se encuentra la mayor contribución de este método.

Al pasar a la teoría autoconsistente de Flory vemos que la condición $\langle \sigma^2 \rangle = \langle \sigma \rangle \langle \sigma \rangle$ tiene las características de la aproximación de campo promedio de Weiss. Por último, al estudiar el comportamiento de una cadena polimérica ideal, vimos que se trataba de un proceso de Markov y que en términos de las funciones de Green la propiedad fundamental es la de Chapman - Kolmogorov : $G(r, L) = \int dr' G(r - r', L - L') G(r', L')$ (ver sección 5.). A lo largo del capítulo 5 establecimos conexiones entre las funciones de Green, y las funciones generatrices de combinantes errantes y límites de funciones de correlación de modelos de

espines. Para el caso del caminante errante se puede asociar la función de Green a la función de correlación de dos espines de un modelo de espines conocido como modelo Gaussiano (ver Sarma en III Condensed Matter) para el cual $\langle s_i s_j \rangle$ no es igual a $\langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$, o sea se tiene cierto grado de correlación. Sería interesante explorar cual es el comportamiento de las funciones de Green que corresponden a las aproximaciones de Bragg - Williams y Bethe - Peierls. Por principio de cuentas, para el caso de la teoría de de Weiss vemos que se cumple la relación $\langle s_i s_j \rangle = \sum \langle s_i s_l \rangle \langle s_l s_j \rangle$, la cual guarda cierto paralelo con la condición de Chapman - Kolmogorov. Esto no es de extrañarse pues la independencia estadística de las de la teoría de campo promedio de Weiss la coloca dentro del contexto de procesos Gaussianos los cuales son un caso muy particular de los procesos de Markov.

Cuando Edwards introduce su aproximación, lo hace através de la relación $G_3 (r, r', L, L') = G (r, L) G (r', L')$; esta es de hecho una condición sobre el comportamiento de correlaciones de tres cuerpos, o sea de objetos del tipo $\langle s_i s_j s_k \rangle$ en el lenguaje de los magnetos.

Pasemos ahora a comentar sobre algunas de las perspectivas de las aplicaciones de las teorías de autoconsistencia en el estudio de los fenómenos críticos. El tipo de teorías aquí expuestas es adecuada para problemas de muchos cuerpos o muchos grados de libertad. Métodos similares a los aquí discutidos han sido utilizados en física nuclear, estado sólido, teoría de líquidos y teorías de campo. En términos generales, una teoría de campo promedio da buenos resultados cuando el acoplamiento es débil. En el caso de los

fenómenos críticos el acoplamiento es fuerte. Como consecuencia de este acoplamiento las fluctuaciones son considerables, o sea $\langle s_i s_j \rangle$ es diferente de $\langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$ y esto ocurre a todas las escalas, esto es para todas las parejas. Es esta variedad de escalas la que hace insuficiente una descripción en términos de un parámetro de largo alcance y uno de corto alcance. A finales de los 60's y principios de los 70's se desarrolló un formalismo que incorpora la información del fenómeno bajo estudio a todas las escalas. Este formalismo, conocido como el grupo de renormalización, fue originalmente desarrollado en el estudio de las teorías de campo para partículas elementales e introducido por Wilson y Kadanoff al ámbito de la materia condensada.

En el grupo de renormalización (ver Wilson 1979) se analiza el comportamiento del sistema en celdas de cierta escala que contienen pocos grados de libertad. Luego se lleva a cabo un cambio de escala y se redefine al sistema en término de las propiedades de las celdas, las cuales pasan ahora ser los elementos básicos. Esta transformación se itera. Cuando el sistema esta correlacionado a distancias infinitas, se espera que se llegue a una situación en la que la descripción a una escala sea idéntica a la de la escala subsiguiente. Se tiene por consiguiente un punto fijo de la transformación que lleva de una descripción a otra. La transformación de renormalización puede verse como una transformación autoconsistente asociada a un escalamiento.

A lo largo del proceso de renormalización, cuando se determinan las propiedades de las celdas se introduce algún esquema de cálculo. Recientemente se ha mostrado que utilizar una

aproximación de tipo campo promedio en este caso resulta ser muy ventajosa. Por ejemplo (Baracca et al 1982) combinan, en su cálculo de la energía libre de diversos modelos de espines en mallas, al campo promedio con un esquema de renormalización en espacio real conocido como método de Migdal - Kadanoff; (KunFa 1986) al hacer uso del campo autoconsistente en un proceso de renormalización tipo dilatación obtienen valores de exponentes críticos muy cercanos a los exactos del modelo de Ising bidimensional; (Green 1977) utilizan ideas similares en el contexto de teorías de campos para puntos críticos en fluidos.

Lo expuesto arriba sugiere que el entendimiento y desarrollo de teorías autoconsistentes puede ser de utilidad como auxiliar para métodos más complejos de cálculo como es el grupo de renormalización, o como punto de partida para el estudio de problemas muy complicados como las superficies autocorrientes e los vidrios de espín (en estos sistemas los coeficientes de acoplamiento son aleatorios). Puntos concretos que nos será de interés descubrir son el tratamiento de soluciones poliméricas semi - diluidas con el método de Martin - Livi - Ruffo (lo que corresponde a resolver problemas magnéticos en presencia de campos externos) y la traducción en términos de funciones de Green para caminatas aleatorias de las aproximaciones de Bragg - Williams y de Bethe - Peirls.

APENDICE A

El modelo de campo promedio a la Weiss que en el capítulo 2 se discute cualitativamente es otro tipo de aproximación de autoconsistencia, sin embargo este modelo no tiene ninguna relación entre las aproximaciones que se discutirán en el capítulo 3, esto a nivel de las funciones de correlación de pares de espines, por ejemplo, $\langle s_i s_j \rangle = \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$ se cumple en el modelo de campo promedio, mientras que en las aproximaciones de autoconsistencia esto no se cumple.

En este apéndice describiremos en forma breve el resultado $\langle s_i s_j \rangle = \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$, utilizando el modelo de campo promedio a la Weiss. Para ello retomemos el Hamiltoniano correspondiente a la aproximación de Bragg y Williams sin campo magnético externo, es decir:

$$H(s_i) = -J \sum s_i s_j \quad \text{A.1.}$$

La conjetura del modelo de campo promedio a la Weiss viene dada por:

$$-J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \implies -qJ \langle s_j \rangle \sum s_i \quad \text{A.2.}$$

Lo anterior significa que la interacción por parte de los espines vecinos cercanos sobre un espín centrado en la posición j , puede ser sustituido por un campo promedio causado por el efecto de interacción de todos los espines, en otras palabras la magnetización

es la misma en cualquier punto del sistema ferromagnético, esto porque el Hamiltoniano A.1 proviene de ese sistema.

Definiendo la función de correlación de pares, sin campo magnético externo para un espín cuya componente vectorial es α , como:

$$\langle s_{i\alpha} s_{j\alpha} \rangle = \frac{\sum_{\{s_i\}} s_{i\alpha} s_{j\alpha} \exp(-Jq\beta \langle s \rangle \sum_i s_i)}{\sum_{\{s_i\}} \exp(-Jq\beta \langle s \rangle \sum_i s_i)} \quad \text{A.3.}$$

Si el espín pasa ser de una variable discreta a una continua, entonces se obtiene una expresión para la función de correlación A.3, esto es:

$$\langle s_{i\alpha} s_{j\alpha} \rangle = \frac{\int \prod ds_i s_{i\alpha} s_{j\alpha} \exp(-Jq\beta \langle s \rangle \sum_i s_i)}{\int \prod ds_i \exp(-Jq\beta \langle s \rangle \sum_i s_i)} \quad \text{A.4.}$$

Si multiplicamos y dividimos la relación A.4 por el factor:

$$\int \prod ds_j \exp(-Jq\beta \langle s \rangle \sum_j s_j),$$

y luego de una simplificación algebraica se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle s_{i\alpha} s_{j\alpha} \rangle &= \frac{\int \prod ds_i s_{i\alpha} s_{j\alpha} \exp(-Jq\beta \langle s \rangle \sum_i s_i)}{\int \prod ds_i \exp(-Jq\beta \langle s \rangle \sum_i s_i)} \times \\ &\frac{\int \prod ds_j s_{j\alpha} \exp(-Jq\beta \langle s \rangle \sum_j s_j)}{\int \prod ds_j \exp(-Jq\beta \langle s \rangle \sum_j s_j)} = \\ &\langle s_{i\alpha} \rangle \langle s_{j\alpha} \rangle. \quad \text{A.5.} \end{aligned}$$

Con el cálculo anterior se termina la demostración.

APENDICE B

En esta apéndice se discute la equivalencia que existe entre la aproximación de consistencia de Bragg y Williams y la de Largo Alcance. Para empezar, formemos un cuadro, en donde de un lado este la aproximación de Bragg - Williams y del otro la de Largo Alcance. En la parte superior del cuadro situaremos el Hamiltoniano correspondiente para un sistema magnético sin campo externo.

$$-J \sum s_i s_j$$

Bragg - Williams

Largo Alcance

La energía de interacción en las dos aproximaciones viene dada como :

$$E(N_+) = -J(N_{++} + N_{--} - N_{+-})$$

$$E(s_i) = -J \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j$$

Hipótesis de consistencia:

$$(2N_{++}/qN) = (N_+/N)^2$$

$$-J \sum s_i s_j \Rightarrow (-qJ/N) \sum s_i s_j = Jq/2 + (-Jq/2N) (\sum s_i)^2$$

Energía correspondiente bajo la hipótesis:

$$E(N_+) = -Jq \left(2(N_+/N)^2 - 2N_+/N + 1/2 \right)$$

$$E(s_i) = (-Jq/2N) (\sum s_i)^2 + Jq/2$$

$$\text{donde } N_+/N = (1 + \sum s_i/N)/2$$

Equivalencia

$$E(s_i) = (-Jq/2N) (\sum s_i)^2$$

$$E(s_i) = (-Jq/2N) (\sum s_i)^2 + Jq/2$$

Como se puede observar en las 2 aproximaciones existe una equivalencia salvo la constante $Jq/2$, pero dicho término no altera las propiedades termodinámicas que se calculan por medio de estas aproximaciones.

REFERENCIAS

- 1.- Baxter J. R., 1982, Exactly Solved Models In Statistical Mechanics, Academic Press, N. Y.
- 2.- Baracca A., Livi, R., Marchesoni, F., Maritan A., Parisi, G., Ruffo, S., 1982, Nucl. Physica. B210 [FS6] 1 - 14.
- 3.- Colijn, J. T., 1972, Mathematical Statistical Mechanics, Cap. 5 y 6, Macmillan Company N. Y.
- 4.- Domb, C., 1960, In Phase Transition and Critical Phenomena, Vol. 9, editado por Domb, C., pag. 244.
- 5.- Edwards, S.,
F. .
- 6.- Eyring, H., Douglas, H., Betsey, J., S., Edwards, M., E., 1964, Statistical Mechanics and Dynamics, Cap. 10, John Wiley, N. York.
- 7.- Ferdinand, E., A. and Fisher M., E., 1969, Phys. Rev., 185, 2.
- 8.- Flory, P., 1971, Principles of Polymer Chemistry, Cap. 12, Cornell University Press, Ithaca N. Y.
- 9.- Feynman, R. P., 1972, Statistical Mechanics, Cap. 5, W. A. Benjamin, Inc. Massachusetts.
- 10.- Green S. M., 1977, Statistical Mechanics and Statistical Methods In Theory and Application, editado por Uzi Landman (Plenum Publishing Corporation).
- 11.- Gopal R. S. E., 1969, J. Sci. Ind. Res., New Delhi, 28, 204-214.

- 12.- Huang H., 1963, *Statistical Mechanics*, Cap. 16, Wiley.
- 13.- Kun-Pa Tang, 1986, *J. Phys. A: Math. Gen.* 19, L621-L624.
- 14.- Maritan A., Livol R., and Ruffe S., *J. phys. A: A Math. Gen.* 19 (1986) 1733 - 1744.
- 15.- McCoy B. M. and Tai Tsun Wu, 1973, *The Two Dimensional Ising Model*, Cap. 1 y 2., Harvard University Press, Cambridge Massachusetts.
- 16.- McKenzie D. S., 1976, *Physics Report (Section C of Physics Letters)* 27, 2, 35 - 88.
- 17.- Mattis D. C., 1965, *The Theory of Magnetism*, Cap. 1, Harper and Row, N. York.
- 18.- Pierre Gilles de Gennes, 1979, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cap. 1, 3, 9, 10, y 11, Cornell University Press.
- 19.- Reichl L. E., 1980, *A Modern Course in Statistical Physics*, Cap. 9 section F. University of Texas Press, Austin.
- 20.- Rocard Y., 1952, *Thermodynamique*, Cap. 6, Masson et Cie., Editeurs.
- 21.- Sommerfel A., 1964, *Thermodynamics and Statistical Mechanics (lectures on Theoretical physics Vol. 5)*, Cap. 2, section 19 y 20, Academic Press, N. York.
- 22.- Stanley H. E., 1971, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*, Secciones 1, 2.6, 3.1, 6, 9.3, y 10, Oxford University Press, N. Y.
- 23.- Sarma G., III *Condensed Matter*, editado por Ballar R., Maynard R. and Toulouse G., pag. 539.
- 24.- Yamakawa H., 1971, *Modern Theory of Polymer Solution*, Cap. 1, Harper and Row, New York.

- 25.- Wilson K. G., Problems in physics with many scales of length, Scientific American, vol. 241, number 2, pag. 140 August. 1979.
- 26.- Ziman M. J., 1979, Models of Disorder, section 7.9 Cambridge University Press, Cambridge.