

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

TERMODINAMICA EN MALLAS DE BETHE

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

EDUARDO RINCON AGUILAR



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN





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.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. AUSTER VALDERRAMA CANO

Vocal : Dr. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASIN

Secretario: Dra. CARMEN VAREA GILABERT

1er. Suplente : M. en C. GLINDA IRAZOQUE PALAZUELOS

2do. Suplente: Dra. MARÍA EUGENIA COSTAS BASIN

Sitio donde se desarrollo el tema: Instituto de Física U.N.A.M.

Asesor del Tema :



Dra. Carmen Varea Gilabert

Sustentante :



Eduardo Rincón Aguilar

Wenn die Menschen kinder sind
Machen sich genaue fragen Über die Natur
Warum fliegen die Vogeln ?
Warum ist blau der himmel ?.
Nacher ihre vätern senden sie
Zur schule und lehren sie, Nützlichzu Sein
Advokate, Ärzte... Aber
Einige weigernsich, zu wachsen
Und sind Physikern.

Dedico esta Tesis a la memoria de mi Abuelo.

José Rincón L.

Quiero dar gracias a Dios por haberme permitido llevar a cabo este trabajo.

Y así mismo quiero agradecer a mi Madre y Abuelita, pues les debo todo lo que soy.

También agradecer a la Dra. Carmen Varea G., sin cuya paciencia y trabajo esta Tesis no hubiera sido posible.

A mi amigo Gabriel Ceballos, por su amistad y ayuda.

Agradezco a todos los que de una u otra manera contribuyeron a que este trabajo fuera posible, en especial a mi familia encabezada por mi Tío Tomas Rincón.

ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN	I
II	TRANSICIONES DE FASE	1
II.1	TRANSICIONES DE FASE Y PUNTO CRÍTICO	1
II.2	LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN	5
II.3	MÉTODOS APROXIMADOS	7
II.4	MODELOS CON SOLUCIONES EXACTAS	10
II.4.1	MODELOS UNI-DIMENSIONALES	11
II.4.2	MODELOS INFINITO-DIMENSIONALES	12
II.4.3	MODELOS DE MALLA BIDIMENSIONALES	13
III	MODELO DE ISING	
III.1.	MODELO GENERAL DE ISING	15
III.1.1	ENERGÍA LIBRE Y CALOR ESPECÍFICO	18
III.1.2.	MAGNETIZACIÓN	20
III.1.3	CORRELACIONES	22
III.1.4	TENSIÓN INTERFACIAL	25
III.2.1	MODELO DE ISING A PRIMEROS VECINOS	26
III.2.2	GAS DE MALLA	30

III.3	EL FLUIDO DE VAN DER WAALS	39
IV.	FÍSICA ESTADÍSTICA EN UNA DIMENSIÓN	
IV.1	MALLA LINEAL (Ising)	42
IV.2	MODELO DE BARRAS DURAS EN UNA DIMENSIÓN	54
IV.3	MODELO DE UNA MEZCLA CON PARTÍCULAS DE DIFERENTES TAMAÑOS	60
V.	LA MALLA DE BETHE	
V.1	RELACIONES DE RECURRENCIA PARA LA MAGNETIZACIÓN CENTRAL	69
	MODELO DE ISING	69
	MODELO DE ISING CON INTERACCION A SEGUNDOS VECINOS	73
V.2	MODELO DE UNA MEZCLA CON PARTÍCULAS DE DIFERENTES TAMAÑOS	81
VI.	CONCLUSIONES	88
	Bibliografía	90

I. Introducción

Para el siglo XIX era característico el estudio de sistemas físicos sin la consideración de la estructura y las propiedades de las moléculas, la termodinámica se consideraba uno de los métodos teóricos fundamentales. En el siglo XX pasaron a primer plano las investigaciones de la estructura de las moléculas y cristales y con ellas la aplicación de nuevos métodos teóricos.

Basándose en los éxitos de la física en los campos de la estructura del átomo y aplicando los métodos teóricos de la mecánica cuántica se desarrolló la mecánica estadística. La penetración en la estructura de los átomos y moléculas así como el estudio profundo de sus propiedades dio una poderosa arma en la concepción del mundo, la cual se desató en forma más aguda a principios del siglo XX, en este periodo los éxitos de la termodinámica como estudio de las transformaciones de fase tuvo gran éxito. Así mismo otras ciencias de la fisicoquímica y sus diferentes partes surgieron y comenzaron a desarrollarse rápida y exitosamente, especialmente aquellas en las que las necesidades prácticas provocaron la necesidad de un rápido desarrollo. En algunas ramas de la industria el desarrollo era dependiente de una sólida base teórica. Así por ejemplo el desarrollo de la industria de los fertilizantes de potasio, para la intensificación de la agricultura, llevó a la necesidad de extraer las sales de potasio en las salinas de Stanssur (Alemania), que son yacimientos de complejas mezclas de muchas sales, esto, a su vez, provocó una serie de investigaciones de la solubilidad en los sistemas complejos agua-sal y la elaboración de la teoría de los equilibrios de Van't Hoff.

Sin embargo, las exigencias de la práctica no siempre son el motivo suficiente

para el desarrollo de una ciencia, para esto es necesario también que, en un momento dado, se haya alcanzado también un nivel de desarrollo de esta ciencia o de sus ciencias limítrofes, esto es por lo que una ciencia no se desarrolla solo por la influencia de las exigencias de la práctica, sino también por su trayectoria teórica o por su estado de desenvolvimiento, por ello no se puede asegurar un desarrollo solo en la dirección que la práctica determine.

En el estudio de los estados de agregación, se examinan las interacciones de las moléculas en gases, líquidos y cristales. Se estudian también sus propiedades en los distintos estados de agregación. Esta parte de la ciencia, tan importante, es una parte de la física llamada "Física Molecular". El método de la física estadística tiene la capacidad de calcular las propiedades de un sistema compuesto por un conjunto de elementos en base a datos de sus componentes individuales. Cualquier sistema macroscópico consta de muchos átomos, las leyes de la mecánica cuántica, describen el comportamiento dinámico de las partículas atómicas. Las fuerzas electromagnéticas responsables de las interacciones entre las partículas atómicas están bien establecidas y se han comprendido también perfectamente. Ordinariamente, estas son las únicas fuerzas interesantes, porque las fuerzas gravitatorias entre las partículas atómicas son en general despreciables cuando se las compara con las electromagnéticas. Además, en general, tampoco es necesario un conocimiento de las fuerzas nucleares, puesto que los núcleos atómicos no se fraccionan en la mayoría de los sistemas físicos macroscópicos corrientes ni en la totalidad de los sistemas físicos y biológicos. Por consiguiente, podemos llegar a la conclusión de que nuestro conocimiento de las leyes de la física macroscópica debería ser totalmente adecuado para permitirnos, en principio, deducir las propiedades de

cualquier sistema macroscópico a partir de un conocimiento de sus constituyentes microscópicos.

Sería, no obstante, completamente erróneo detenernos ante este optimista resultado. Un sistema macroscópico típico de los encontrados generalmente, contiene alrededor de 10^{25} átomos que actúan entre sí. nuestro objetivo científico concreto es el de entender y predecir las propiedades de dichos sistemas sobre la base de un número mínimo de conceptos fundamentales. Podemos muy bien saber que las leyes de la mecánica cuántica y del electromagnetismo describen completamente a todos los átomos del sistema, sea éste un sólido, un líquido o un ser humano. Pero este conocimiento es totalmente inútil para conseguir nuestro objetivo científico de predicción a no ser que dispongamos de métodos adecuados para abordar la tremenda complejidad inherente a estos sistemas. Las dificultades que surgen no son del tipo que pueda resolverse meramente mediante la aplicación de la "Mecánica" con mejores y mayores calculadoras electrónicas.

El problema de 10^{25} partículas actuando entre sí anula incluso la capacidad de la más fantástica de las futuras calculadoras; además, a menos que se le hagan las preguntas correctas, los discos de la computadora electrónica no proporcionarán, probablemente, ninguna información sobre las características esenciales del problema. Importa resaltar también que la complejidad indicada comprende mucho más que cuestión de detalle cualitativo.

La comprensión de los sistemas macroscópicos compuestos de muchísimas partículas requiere, pues, la formulación de conceptos nuevos capaces de resolver tanta complejidad. Estos conceptos, basados en último término, en leyes fundamentales conocidas de la física microscópica, deberán conseguir los siguientes

propósitos: a) hacer resaltar los parámetros más útiles para la descripción de sistemas macroscópicos; b) permitirnos discernir fácilmente las características esenciales y regularidades que presentan dichos sistemas; y, finalmente, c) proporcionarnos métodos relativamente sencillos capaces de predecir cuantitativamente las propiedades de estos sistemas.

El descubrimiento de conceptos suficientemente poderosos para conseguir estos objetivos representa claramente un desafío intelectual importante, incluso aunque se supongan conocidas las leyes fundamentales de la física microscópica. No es sorprendente, por tanto, que el estudio de los sistemas complejos compuestos por muchos átomos ocupe mucha atención en la investigación de vanguardia de la física. Por otra parte, es notable que razonamientos muy sencillos sean suficientes para conseguir progresos sustanciales en la comprensión de los sistemas macroscópicos. Como veremos, la razón básica es que la presencia de un gran número de partículas nos permite utilizar métodos estadísticos de gran eficacia.

No resulta evidente cómo proceder para conseguir nuestro propósito de comprender sistemas macroscópicos. Ciertamente, su aparente complejidad puede parecer prohibitiva. Al preparar el procedimiento correcto de examinar primero algunos ejemplos sencillos. En este momento no debemos permitir que nuestra imaginación se sature intentando ser rigurosos o excesivamente críticos. Nuestro propósito en este trabajo consiste en reconocer las notas características esenciales de los sistemas macroscópicos, ver un esquema de algunos problemas con soluciones exactas y conseguir cierta apreciación sobre las magnitudes típicas. Esta investigación servirá para sugerirnos métodos aproximados para abordar problemas de los sistemas macroscópicos de un modo sistemático y cuantitativo.

En el capítulo II hacemos una descripción somera de lo que se entiende por una transición de fase, una descripción somera de las aproximaciones que se usan para su comprensión y la descripción de algunos modelos con solución exacta.⁽¹⁾ En la sección III describimos las propiedades de un sistema simple, el magneto de Ising su relación con el modelo de gas de mallas y algunas de las propiedades del modelo de van der Waas. En el capítulo VI. se presenta el método de solución del modelo generalizado de Ising en una cadena lineal y en el capítulo V se muestran algunos ejemplos solubles en malla de Bethe. Si bien sabemos que estos modelos no predicen el comportamiento crítico no-clásico de sistemas reales sí nos proporcionan una solución exacta a hamiltonianos modelo y la estructura general de sus diagramas de fase.

II TRANSICIONES DE FASE

II.1 TRANSICIONES DE FASE Y PUNTO CRÍTICO.

El nombre de fase y lo que implica en mecánica estadística concierne a las propiedades mecánicas de un sistema. Algunos ejemplos de fase son la atmósfera en un cuarto, el agua en un recipiente, los átomos en una barra magnética, donde el sistema está formado por una gran número de componentes individuales (comúnmente moléculas). Algunas propiedades pueden ser asociadas y medidas, algunas de estas propiedades son la temperatura, la densidad, la magnetización, etc.. Un objetivo de la mecánica estadística es el de predecir las relaciones entre las propiedades macroscópicas observables de un sistema conociendo sólo las fuerzas microscópicas entre los componentes. Por ejemplo, suponiendo conocidas las fuerzas entre las moléculas de agua poder predecir las densidades para todos los valores de temperatura y presión. Más interesante, nosotros podemos predecir que estas densidades sufrirán un cambio dramático cuando la temperatura se incrementa por encima de $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ y hasta $101\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ahí la densidad disminuye en un factor de 1600 y este cambio del agua del líquido a el vapor es conocido como una transición de fase.

Algunos otros efectos pueden ocurrir, en una barra de hierro sometida a la acción de un fuerte campo magnético H , paralelo a su eje, la barra puede llegar a magnetizarse completamente: Podemos entonces hablar de una magnetización M que es $+1$, ahora cambiamos el campo a un valor de cero, M decrece pero no hasta cero. A campo cero nosotros tenemos una magnetización espontánea M_0 . Por otro lado nosotros podemos esperar la existencia de sistemas moleculares que sean invariantes,

esto implica que al invertir el campo nosotros invertimos la magnetización, si M es una función de H , es decir que $M=M(H)$ esta relación se puede graficar como en la figura II.1, con una discontinuidad a H igual a cero. Esta discontinuidad en la magnetización es parecida a la discontinuidad en la densidad de una fase líquida a gas. En efecto existe una equivalencia precisa entre ellas. Una barra de hierro puede sufrir una transición de fase a campo $H=0$. Cambiando la magnetización de negativa a positiva, en un experimento, esta discontinuidad se observa fuera de equilibrio y ocurre el fenómeno de histéresis: Esto es, en la barra de hierro no ocurre un verdadero equilibrio termodinámico. Si el hierro es suave y susceptible a deformaciones mecánicas se obtiene una gráfica muy compacta parecida a la figura II.1.

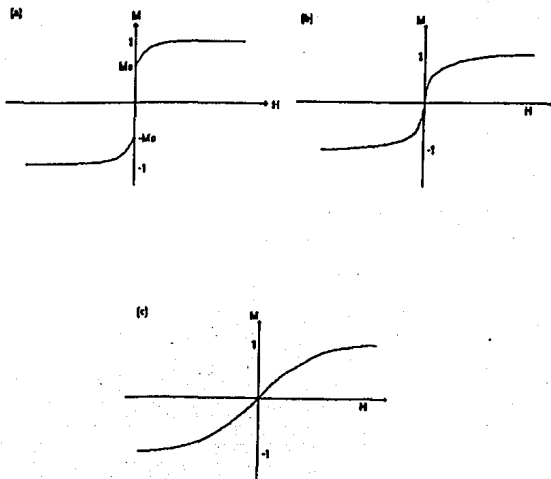


Figura II.1 Magnetización de equilibrio (M) en un magneto, en presencia de da campo magnético (H), para a) $T < T_c$ b) $T = T_c$ c) $T > T_c$

Estas observaciones se pueden resumir al considerar el plano (T,H) como en la figura II.2. Ahí un corte a lo largo del eje T desde 0 hasta T_c . La magnetización es una función analítica de, ambos, T y H en todos los puntos del semiplano con $T > 0$ excepto en aquellos que se encuentran en el corte. M es discontinua cruzando el corte.

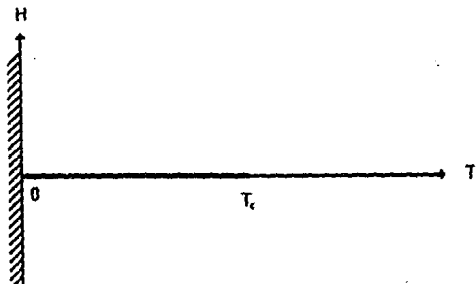


Figura II.2 El semiplano (T,H) , mostrando el corte en el que M es discontinua.

El corte es una línea de transiciones de fase. Su punto terminal $(T_c,0)$ se conoce como un punto crítico. Claramente la función $M(H,T)$ debe ser singular en ese punto. La magnetización espontanea es una función de T y se puede definir como el límite cuando H tiende a cero de la magnetización. La gráfica de esta magnetización espontanea se muestra en la figura II.3.

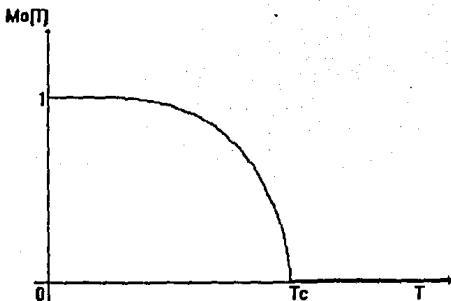


Figura II.3. Magnetización espontánea como función de la temperatura.

II.2 LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN

¿Como calcularemos las funciones termodinámicas, tales como $M(H,T)$, de las fuerzas microscópicas entre los componentes de un sistema? La respuesta fue dada por John Willard Gibbs en 1902. Considerando un sistema con estados s y un Hamiltoniano $E(s)$. Gibbs propone una función de partición

$$(II.2.1) \quad Z = \sum \exp [-E(s)/KT]$$

donde K es la constante de Boltzmann y la suma es para todos los estados s del sistema. La energía libre F esta dada por.

$$(II.2.2) \quad F = -KT \ln Z$$

y la probabilidad de que el sistema se encuentre en un estado s es

$$(II.2.3) \quad P(s) = Z^{-1} \exp [-E(s)/KT].$$

Así, si X es alguna propiedad observable del sistema, como la energía total o la magnetización, con un valor $X(s)$ para el estado s , entonces se observa que el valor termodinámico promedio es

$$(II.2.4) \quad \langle X \rangle = Z^{-1} \sum X(s) \exp [-E(s)/KT],$$

en particular la energía interna es.

$$(II.2.5) \quad U = \langle E \rangle$$

o

$$(II.2.6) \quad U = Z^{-1} \sum E(s) \exp [-E(s)/KT].$$

Podemos verificar además que

$$(II.2.7) \quad U = KT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

y

$$(II.2.8) \quad U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} (F/T).$$

El problema básico del equilibrio mecánico estadístico es por tanto calcular la suma de todos los estados en (II.2.1) (para sistemas continuos esta suma equivale a

una integral). Esto dará a Z y F como función de T y de cualquier variable que se encuentre en $E(s)$ tal como un campo magnético. Las propiedades termodinámicas pueden obtenerse por diferenciación. Desafortunadamente, para cualquier sistema de tamaño macroscópico con interacciones reales, la evaluación de Z es muy difícil, viéndonos, forzados a seguir uno de los siguientes caminos:

A.- Reemplazar el sistema real por alguna idealización de este. Esta idealización es conocida como modelo. Matemáticamente éste, consiste en especificar los estados s y la energía Hamiltoniano de la $E(s)$.

B.- Hacer alguna aproximación para evaluar la suma de todos los estados en (II.2.1).

II.3 MÉTODOS APROXIMADOS.

1. Acerca del inciso "B", algunos de los esquemas más conocidos de aproximación son:

i) De celda o aproximaciones en racimo: En esta el comportamiento del sistema completo es extrapolado del de un racimo y donde muy pocos componentes inciden en alguna "Celda". Siendo aproximaciones las que se utilizan para la interacción de las celdas con el resto del sistema. Algunos ejemplos son: El campo medio ^{(2),(3)}; el Quasi-Químico ⁽⁴⁾ y aproximaciones de Kikuchi.⁽⁵⁾ Estos tienen la ventaja de ser claros y simples de resolver, predicen el comportamiento cualitativo correcto y son razonablemente precisos excepto en el punto crítico.

ii) Ecuaciones integrales aproximadas para las funciones de correlación, son notables el de Kirkwood ⁽⁶⁾, el de cadena hiper-anudada o hiper-malla y la ecuación de Percus-Yevick. ⁽⁸⁾ Estas han dado valores numéricos buenos y precisos para las propiedades termodinámicas de fluidos simples.

iii) Cálculos por computadora en sistemas grandes a una escala microscópica, (conteniendo pocos cientos de átomos), estos evalúan Z por muestreo estadístico de los términos en la parte a la derecha de la ecuación. (II.4.1). Así están sujetos a errores estadísticos y por esta razón se consideran como aproximaciones, mas que como cálculos.

iv) La expansión en series para algunas variables apropiadas como el inverso de la temperatura o la densidad es poderosa. Para muchos modelos reales solo pueden ser obtenidos algunos términos de estas expansiones, pero para el modelo tridimensional de Ising se pueden obtener más de cuarenta términos de las ecuaciones resultantes. ⁽⁹⁾ Los modelos de (i) y (iii) pueden dar valores muy exactos para las propiedades termodinámicas, excepto para el punto crítico. Hay una, razón para esto: Ellos, involucraron arbitrariamente las correlaciones entre varios componentes, o dos componentes separados, Sin embargo, cerca de la temperatura crítica las correlaciones alcanzan alcances infinitamente grandes, todos los componentes del sistema están correlacionados uno con otro, y casi cualquier aproximación se destruye (es invalida). Esto significa que, aproximaciones como (i), (ii) y (iii) son, poco eficaces para determinar el interesante comportamiento cooperativo del sistema cerca de la temperatura crítica. El método (iv) es mucho mejor si pueden obtenerse los

términos suficientes, entonces, es posible, con considerable ingenuidad, obtener las conjeturas plausibles, tal como la naturaleza de las singularidades de las funciones termodinámicas cerca del punto crítico. En particular, las mejores estimaciones de datos de exponentes críticos en tres dimensiones han sido obtenidas por el método de series de expansión (iv). Sin embargo, se requiere un gran trabajo para obtener las series, y el resultado exacto de los exponentes, no es tan bueno como uno esperaría.

v) Hay otra aproximación, debida a Kadanoff y Wilson ⁽¹⁰⁾, esta, es la llamada de "grupo de renormalización". En este método la suma de todos los estados (1.4.1) es evaluada en etapas sucesivas, en cada etapa se define una función Hamiltoniana "renormalizada" $E(s)$. Esto define un mapeo en el espacio Hamiltoniano. Si uno hace suposiciones bastante moderadas acerca de este mapeo, que notablemente es analítico, entonces de esto sigue que las funciones termodinámicas tienen un punto rama con singularidades tales como $M_0(T) \sim (-t)^\beta$ cuando $t=T-T_c \rightarrow 0^-$, en $T=T_c$ y que la hipótesis de la escala $H/KT_c = M |M|^{d-1} h_\beta(t|M|^{-1/\beta})$ y las relaciones $\gamma = \gamma' = \beta(d-1)$ y $dv = 2 - \alpha$ son satisfechas, además los exponentes de las singularidades deben, normalmente, ser universales.⁽¹¹⁾

En principio la aproximación "Grupos de Renormalización" se puede llevar a cabo correctamente. Sin embargo, es aún mas difícil que calcular, la función de partición directamente, así, para obtener algunos resultados numéricos, se requiere de algún método de aproximación, hasta para los modelos muy simples. Lo fascinante es que hasta las aproximaciones burdas del tipo "celda", dan valores muy exactos de los exponentes críticos.⁽¹²⁾ La razón para esto, aún no se comprende bien.

En resumen: de los métodos de aproximación (B) uno y otro falla cerca de la

temperatura crítica, o requiere de extremada confianza en las suposiciones hechas.

II.4 MODELOS CON SOLUCIONES EXACTAS

Otra aproximación, es usar el paso (A), para lo más detallado, y tratar, de encontrar modelos para los cuales $E(s)$ es suficientemente simple para que la función de partición (II.2.1) se pueda calcular en forma exacta. Esto puede no dar información útil acerca de los valores de las funciones termodinámicas de sistemas reales, pero sí nos dirá cualitativamente como pueden llegar a ser los sistemas, en particular cerca de la temperatura crítica, de hecho, si pudiéramos resolver un modelo con la misma dimensionalidad y simetría de un sistema real, la universalidad asegura que deberíamos obtener los exponentes críticos exactos del sistema real. Hay una condición adicional para la universalidad, en la mayoría de los sistemas físicos las fuerzas intermoleculares son de alcances eficazmente cortos: en gases inertes estas decaen como r^{-7} , siendo r la distancia entre las moléculas. En cristales estas pueden ser suficientemente cortas como para observar a cada átomo interactuando solamente con sus vecinos más próximos. Las correlaciones de intervalo infinito que funcionan cerca del punto crítico son causadas por el comportamiento cooperativo del sistema, no por interacciones de alcance infinito. Si, por otro lado, interacciones de alcances suficientemente largos, son incluidos en $E(s)$, estas pueden claramente afectar la manera en que las correlaciones llegan a ser infinitas cerca de la temperatura crítica, y no sería una sorpresa que puedan alterarse, de esta manera, los exponentes críticos. Por eso, la universalidad sólo se aplica a sistemas con el mismo alcance de interacciones. Para obtener el funcionamiento crítico correcto, un modelo

de un sistema real, no debe incluir interacciones no físicas de largo alcance. Desafortunadamente, ningún modelo tridimensional de auténtico corto alcance, ha sido resuelto. El más simple de dichos modelos, es el tridimensional de Ising, éste ha sido investigado ampliamente usando el método de expansión en series. Pero no se han obtenido soluciones exactas. Los modelos de sistemas interactuantes para los que la función de partición (II.2.1) ha sido calculada con exactitud (al menos en el límite de un sistema grande), pueden ser agrupados, generalmente, dentro de los siguientes casos:

II.4.1 MODELOS UNI-DIMENSIONALES

Los modelos unidimensionales, se pueden resolver si tienen alcances finitos, decaimiento exponencial, o interacciones coulómbicas. Como guías hacia el fenómeno crítico, tales modelos con dos tipos de fuerzas participantes: fuerzas de corto alcance y fuerzas con decaimiento exponencial, tienen serios problemas o desventajas: no tienen una transición de fase a una temperatura no cero.⁽¹³⁾ Los sistemas coulómbicos no tienen tampoco transición de fases,⁽¹⁴⁾ aunque el gas de electrones unidimensional tiene un intervalo de temperaturas grande donde el comportamiento es crítico.⁽¹⁵⁾ De los modelos unidimensionales, se puede considerar el modelo, de Ising a primeros vecinos, éste proporciona una introducción simple a la técnica de matriz de transferencia que se utiliza para los modelos bidimensionales más difíciles. Aún cuando, éste no tiene una transición de fase para temperatura no cero, la extensión de la correlación, puede llegar a ser infinita a $H=T=0$, así en un sentido, este es un punto crítico y la hipótesis de escala puede ser probada cerca de éste. Un sistema

uni-dimensional puede tener una transición de fase si, las interacciones involucran muchas partículas como en el modelo de interacción en racimo. ⁽¹⁶⁾ También puede tener una transición de fase si las interacciones llegan a ser de intervalos infinitamente grandes. Pero entonces, el sistema pertenecería realmente a la siguiente clase de modelos "Infinito Dimensionales".

II.4.2 MODELOS INFINITO-DIMENSIONALES

Para ver la aplicabilidad de un sistema infinito-dimensional, uno, necesita definir el funcionamiento de la dimensionalidad efectiva de un Hamiltoniano. Para un sistema con interacciones finitas o de un intervalo corto en todas sus direcciones posibles suele no haber problema: La dimensionalidad es aquella, del espacio considerado. Para otros sistemas, una pista útil, es notar que la dimensionalidad, de una malla puede ser definida, comenzando desde un sitio típico y contando el número de sitios que pueden ser visitados en un recorrido de n pasos. Para una malla d -dimensional regular y para una n extensa, ésta es proporcional al volumen de una caja de lado n , i.e. a n^d la dimensionalidad más grande; los vecinos más cercanos están en cada lado. Si el número de vecinos llega a ser infinito, entonces el sistema será realmente infinito-dimensional. Un sistema tal, es el modelo de campo-medio. El modelo de Ising en una malla de Bethe tiene la propiedad de que el número de vecinos visitados (n pasos) crece exponencialmente con n , esta es una tasa de crecimiento mas rápida que n , no importando, que tan grande sea d , así, nuevamente este modelo es infinito-dimensional. Los resultados para estos dos modelos, son los mismos que aquellos obtenidos para las aproximaciones de "campo medio" y "Bethe"

respectivamente, para mallas regulares. Por eso estas dos aproximaciones equivalen a reemplazar el Hamiltoniano por un modelo Hamiltoniano infinito-dimensional. Kac et al.⁽¹⁷⁾ consideraron un modelo soluble de partículas unidimensional con interacciones con una longitud de escala R . Para semejante modelo, es apropiado definir "vecinos cercanos o primeros vecinos", como aquellas partículas dentro de una distancia R de una partícula dada. Ellos además dejaron R tender a infinito y encontraron que en este límite (y solamente en este límite), hay una transición de fase. Desde este punto de vista, no es sorprendente: que, dejando que R tienda a infinito, el número de primeros vecinos llegue a ser infinito, y el sistema efectivamente cambia de uni-dimensional a infinito-dimensional. Una notable característica de este sistema es que la ecuación de estado, es precisamente aquella propuesta fenomenológicamente por Van Der Waals en 1873, estos tres modelos infinito-dimensionales, satisfacen la hipótesis de escala, y tienen exponentes clásicos.

II.4.3 MODELOS DE MALLA BIDIMENSIONALES

Hay muy pocos modelos bidimensionales, que hayan sido resueltos, los mas notables son: el Ising Ferromagnético, el modelo de ocho-vértices y el modelo de tres espines.⁽¹⁾ Todos son físicos e involucran solamente interacciones de intervalo finito: Exhiben comportamiento crítico.

Por supuesto que es desafortunado que sólo sean bidimensionales pero estan aportando una guía cualitativa hacia sistemas reales. En realidad hay en la naturaleza cristales reales que tienen interacciones horizontales fuertes y verticales débiles y casi son efectivamente representables por modelos bidimensionales como en el caso de: K_2

Ni F_4 y $\text{Rb}_2 \text{Mn F}_4$.⁽¹⁸⁾ En estos casos los modelos pueden aportar muy buenos indicios para el comportamiento de tales cristales. Lo que probablemente sea más desafortunado es que la mayoría de los modelos bi-dimensionales, solamente han sido resueltos en campo cero ($H=0$), de esta manera, solo se ha obtenido información muy limitada sobre el funcionamiento crítico y las funciones de escala $h(x)$ no han sido calculadas. La única excepción es el modelo ferromagnético en presencia de un campo eléctrico, pero éste tiende a mostrar un funcionamiento inusual y atípico.

III MODELO DE ISING

III.1. MODELO GENERAL DE ISING

La mayoría de los modelos discutidos en esta tesis se pueden considerar como casos particulares de un modelo general de Ising. Este es el modelo de un imán. Consideremos al imán como integrado por moléculas que se encuentran localizadas en los vértices de una malla regular y supongamos que hay N sitios y moléculas en total que designaremos por el índice i , $i=1, \dots, N$. Ahora observemos a cada molécula como un imán microscópico, cada uno de los cuales apunta a lo largo de algún eje perfecto, o apunta en la dirección exactamente opuesta. Por esto cada molécula i tiene dos posibles configuraciones, que pueden ser definidas como un espín de variable σ_i con valores $+1$ (paralelo al eje) y -1 (anti-paralelo). El espín será "arriba" cuando σ_i tenga valor de $+1$ y "abajo" cuando tenga valor -1 . Con frecuencia estos valores son escritos brevemente como $+$ y $-$. Sea,

$$(III.1.1) \quad \sigma = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$$

el vector de todos los N espines. Entonces, hay 2^N valores de σ y cada valor especifica el estado del sistema. Por ejemplo, la figura III.1 muestra un sistema de q espines en el estado.

$$(III.1.2) \quad \sigma = \{ +, +, +, -, +, -, +, -, - \}$$

El Hamiltoniano es ahora una función $E(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ de los N espines $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$, o en forma más breve $E(\sigma)$ de σ . y esta integrado de dos partes:

$$(III.1.3) \quad E(\sigma) = E_I(\sigma) + E_H(\sigma)$$

E_I representa la contribución debida a las interacciones magnéticas y $E_H(\sigma)$ es la contribución que proviene de la interacción de estos con los campos magnéticos externos.

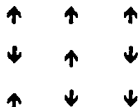


Fig. III.1 Arreglo de espines en una malla cuadrada.

Debido a que σ_i es el momento magnético de la molécula i , $E_M(\sigma)$ se puede describir como:

$$(III.1.4) \quad E_M(\sigma) = -H \sum_i \sigma_i$$

donde H es proporcional al componente del campo en la dirección de los ejes prerreferidos. Desde ahora nos referimos simplemente a H como el campo magnético. La suma en (III.1.4) es sobre todos los sitios de la malla, $i = 1, \dots, N$. En un sistema

físico esperamos que las interacciones sean invariantes bajo una inversión en el tiempo, lo cual significa que E permanece sin cambio invirtiendo todos los campos y magnetizaciones, por ejemplo anulando H se seguirá que E_1 debe satisfacer:

$$(III.1.5) \quad E_1 \{ \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N \} = E_1 \{ -\sigma_1, -\sigma_2, \dots, -\sigma_N \}$$

Estas relaciones definen completamente un modelo general de Ising y se ha resuelto para algunos casos especiales. Desde un punto de vista físico, el modelo, está altamente simplificado, siendo la objeción obvia, que el momento de la molécula es un vector apuntando en cualquier dirección, no sólo arriba o abajo. Cuando se incluye esta propiedad uno puede obtener el modelo clásico de Heisenberg, pero incluso este modelo no ha sido resuelto para dos dimensiones.

Sin embargo, hay cristales con interacciones altamente anisotrópicas, resaltan los compuestos FeCl_2 ⁽¹⁹⁾ y el FeCO_3 . ⁽²⁰⁾ El modelo tridimensional de Ising, debería dar una buena descripción de estos cristales, de hecho, la universalidad implica que el modelo predice exactamente los exponentes críticos correctos.

Los incisos en las secciones II.1, II.2 y II.4, resaltan una definición mecánica estadística de $M(H, T)$ y podemos, ahora, definir los exponentes críticos α , η y μ .

En (II.2.1), (II.2.2) y (II.2.3), la función de partición es una función de N , H y T , así podemos escribir

$$(III.1.6) \quad Z_N(H, T) = \sum_{\sigma} \exp\{-E_1(\sigma) - H \sum_i \sigma_i\} / (KT),$$

de esta expresión obtendremos algunas propiedades de la energía libre, el calor

específico y la magnetización, cerca de un punto crítico.

III.1.1 ENERGÍA LIBRE Y CALOR ESPECIFICO.

Físicamente, esperamos que la energía libre de un sistema macroscópico, sea proporcional al tamaño del sistema, por ejemplo esperamos que exista el "límite termodinámico".

$$(III.1.7) \quad f(H, T) = -KT \lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} \ln Z_N(H, T)$$

Siendo f la energía libre por sitio. También esperamos que este límite sea independiente de la forma en que éste sea tomado, por ejemplo, no debería importar si la longitud, ancho y altura del cristal, tienden hacia el infinito juntos o uno después del otro: mientras que todos ellos lleguen a ser infinitos.

De (II.2.6), la energía interna por sitio es

$$(III.1.8) \quad u(H, T) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} [f(H, T)/T]$$

y el calor específico por sitio es definido como.

$$(III.1.9) \quad C(H, T) = \frac{\partial}{\partial T} u(H, T),$$

ha sido usual, definir los exponentes críticos α y α' afirmando que cerca de T_c el calor

específico a campo cero diverge como una ley de potencias, ejem.

$$\begin{aligned} \text{(III.1.10)} \quad C(0, t) &\cong t^{-\alpha} && \text{cuando } t \Rightarrow 0^+, \\ C(0, t) &\cong t^{-\alpha'} && \text{cuando } t \Rightarrow 0^-, \end{aligned}$$

donde t está definida por $t = (T - T_c) / T_c$.

La dificultad con esta definición es que $C(0, t)$ puede permanecer finita a medida que t tiende a cero con valor positivo (o negativo) aunque no es una función analítica en $t=0$, como en el modelo de campo medio. Para obtener un exponente que caracterice tal comportamiento es mucho mejor seguir el siguiente procedimiento.

Sean $f_+(0, t)$ y $f_-(0, t)$ las funciones de energía libre a campo cero para $T > T_c$ y $T < T_c$ respectivamente. Si se continúa analíticamente estas funciones dentro del plano complejo T y se define la parte singular de la energía libre f_s , entonces

$$\text{(III.1.11)} \quad f_s(0, t) = f_+(0, t) - f_-(0, t)$$

Cerca de $T = T_c$ ésta usualmente tiende a cero con una ley de potencias que se puede definir por

$$\text{(III.1.12)} \quad f_s(0, t) \cong t^{-2\alpha} \quad \text{cuando } t \Rightarrow 0.$$

Esta definición es equivalente a (III.1.10) (cuando $\alpha = \alpha'$) para aquellos casos en los que $u(0, T)$ es continuo y $C(0, T)$ diverge por arriba y por abajo de T_c .

Esto se usa, aunque la única posible singularidad en $f(0, T)$ es un brinco discontinuo en alguna derivada de f . Si todas las derivadas $r-1$ de f son continuas, pero la derivada r -ésima es discontinua, entonces se dice que el sistema tiene una "Transición de orden r ". En particular una discontinuidad de u (calor latente) es llamada una transición de primer orden.

Ahora sabemos que esta discontinuidad no es exclusiva y que tal comportamiento esta incluido en (III.1.11): una transición de orden r para $r=1$ es una transición de primer orden. De (III.1.9) y la definición (III.1.11) implica que $u(0, T)$ contiene un término proporcional a $t^{1-\alpha}$.

Puesto que $u(0, T)$ esta usualmente acotada, tenemos:

$$(III.1.13) \quad \alpha < 1$$

y el exponente α puede ser negativo.

III.1.2. MAGNETIZACIÓN.

La magnetización es el promedio del momento magnético por sitio, así,

$$(III.1.14) \quad M(H, T) = N^{-1} \langle \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_N \rangle$$

$$= N^{-1} Z_N^{-1} \sum_{\sigma} (\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_N) \times \exp \{ -[E_1(\sigma) - H \sum_i \sigma_i] / KT \},$$

donde

$$(III.1.15) \quad Z_N(H, T) = \sum_{\sigma} \exp\{-[E_1(\sigma) - H \sum_i \sigma_i] / KT\},$$

Derivando (III.1.6) con respecto a H, y usando (III.1.7), uno obtiene que en el límite termodinámico ($N \Rightarrow \infty$)

$$(III.1.16) \quad M(H, T) = -\frac{\partial}{\partial H} f(H, T)$$

Puesto que la suma en (III.1.6) es cero cuando H y σ se anulan y como Z_N , y f son funciones de H, se tiene que M es una función impar de H, es decir

$$(III.1.17) \quad M(-H, T) = -M(H, T)$$

y M en (III.1.14) está acotada en el intervalo

$$(III.1.18) \quad -1 < M(H, T) < 1$$

Derivando (III.1.15) con respecto a H y en el límite $H \neq 0$, la susceptibilidad es

$$(III.1.19) \quad \chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

$$= \langle NKT \rangle^{-1} \{ \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \}$$

donde: $M = \sum_i \sigma_i$.

Usando solamente el hecho de que el promedio de una constante es la constante misma (III.1.19) puede ser escrita como

$$(III.1.20) \quad \chi = (NKT)^{-1} \{ \langle M \rangle - \langle M \rangle \}^2$$

Por esto χ es el promedio de una cantidad no-negativa, así.

$$(III.1.21) \quad \chi = \frac{\partial M}{\partial H} > 0.$$

La magnetización M es por tanto una función de incremento monótono de H , acotada en el intervalo (III.1.7), como lo indica la figura II.1.

Para N finito, Z es una suma de las funciones analíticas de H , así M es también analítica, la discontinuidad en la figura II.1(a), y la singularidad en la figura II.1(b), puede ocurrir solamente cuando se toma el límite termodinámico. Los exponentes críticos β , δ , γ y γ' , asociados con la magnetización han sido definidos en la sección 1.1. Las relaciones de escala ($\alpha + 2\beta + \gamma'$) se pueden obtener integrando (III.1.16), usando las hipótesis de escala $H/kT_C = M |M|^{-1/\beta}$.

III.1.3 CORRELACIONES

La correlación entre espines i y j es:

$$(III.1.22) \quad g_{i,j} = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$$

Si $E_i(\sigma)$ es traslacionalmente invariante, como usualmente es el caso, $\langle \sigma_i \rangle$ es el mismo para todos los sitios i , así, de (III.1.14).

$$(III.1.23) \quad \langle \sigma_i \rangle = \langle \sigma_j \rangle = M(H, T).$$

También, $g_{i,j}$ depende de la distancia vectorial r entre los sitios,

$$(III.1.24) \quad g_{i,j} = g(r_{i,j}),$$

donde $g(r_{i,j})$ es la función de correlación. Lejos de T_c se espera que la función $g(r_{i,j})$ disminuya exponencialmente a cero para $r_{i,j}$ grande. Más precisamente si K es un vector unitario en alguna dirección fija, esperamos que

$$(III.1.25) \quad g(xK) \cong x^{-\tau} e^{-x/\xi} \text{ cuando } x \rightarrow \infty,$$

donde τ es algún número y ξ es la "longitud de correlación" en la dirección de K . La longitud de correlación es una función de H y T , y se espera llegue a ser infinita en T_c . De hecho, esta propiedad, de una longitud de correlación infinita puede ser considerada como la marca de un punto crítico. En particular, se espera que.

$$(III.1.26) \quad \xi(0, T) \cong t^{-\nu} \text{ cuando } t \rightarrow 0^+ \\ \xi(0, T) \cong -t^{-\nu'} \text{ cuando } t \rightarrow 0^-.$$

Donde ν y ν' son los exponentes críticos de la longitud de correlación. Resulta un poco desafortunado que ξ pueda depender también de la dirección de K . Sin embargo cerca de T_c se espera que ésta dependencia desaparezca y las correlaciones a gran distancia lleguen a ser isotrópicas. Por esto los exponentes ν y ν' no dependerán de la dirección en la cual se define K . Cerca del punto crítico, la función de correlación $g(r)$ existe pero en lugar de disminuir exponencialmente, decrece como la ley de potencias,

$$(III.1.27) \quad g(r) \cong r^{-d+2-\eta},$$

donde η es un exponente crítico.

En la teoría de escala, estas propiedades son simples corolarios de la hipótesis de escala de la correlación, que, cerca de T_c , y para $r \cong \xi$ es

$$(III.1.28) \quad g(r) \cong r^{-d+2-\eta} D(r/\xi, t) |H|^{-1/\nu^2}$$

La susceptibilidad χ se puede expresar en términos de $g(r)$. Hacer esto, significa simplemente sumar (II.7.21) para todos los sitios i y j de (II.7.17) así se sigue que,

$$(III.1.29) \quad \chi = (NKT)^{-1} \sum_i \sum_j g_{i,j}$$

Para un sistema de traslacionalmente invariante,

$$(III.1.30) \quad \chi \cong \int_0^\infty g(r) r^{d-1} dr$$

que haciendo la sustitución $r = X\xi$ y usando (III.1.28) tendrá el comportamiento:

$$(III.1.31) \quad \chi = \xi^{2-\eta},$$

cerca de T_c .

III.1.4 TENSIÓN INTERFACIAL.

Las relaciones de escala (III.1.16) ahora siguen para las definiciones de γ , γ' , v y v' y la igualdad de γ y γ' (tensión de interfase). Esta cantidad es definida solo en el corte en la figura II.2. El estado de equilibrio es uno para el cual la mayoría de los espines están hacia arriba, si el corte se aproxima desde abajo, la mayoría de los espines están hacia abajo.

A $H=0$ estos dos estados de equilibrio pueden coexistir: Un cristal puede consistir de dos grandes dominios; uno en un estado, y el otro en el otro. La energía libre total es entonces.

$$(III.1.32) \quad F = Nf + Ls,$$

donde Nf es la energía libre normal de volumen y Ls es la energía libre de superficie debida a la interfase entre los dominios. Si L es el área de esta interfase, entonces s es tensión de interfase por unidad de área. En la más reciente terminología s , es la tensión superficial de un líquido en equilibrio con su vapor. La tensión de interfase no

se enfatiza en la teoría del fenómeno crítico, pero es una de las cantidades termodinámicas que pueden calcularse por los modelo con solución exacta. Es función de la temperatura T y cuando T se aproxima a T_c desde abajo, los dos estados de equilibrio llegarán a ser los mismos, así que ahí s tiende a cero. Se espera que cerca de $T = T_c$.

$$(III.1.33) \quad s(t) \cong (-t)^\mu$$

donde μ es, así, otro exponente crítico. Widom ⁽²¹⁾ usó argumentos de escala para sugerir que cerca de T_c ,

$$(III.1.34) \quad s(t) \propto \xi(0, T) M^2(0, T) / \chi(0, T),$$

a partir del cual se obtiene la relación de escala ($\mu + \nu = 2 - \alpha$). El también, obtuvo la relación de Hiper-Escala ($d\nu = 2 - \alpha$).

III.2.1 MODELO DE ISING A PRIMEROS VECINOS

La discusión de la sección anterior se aplica para cualquier Hamiltoniano $E_I(\sigma)$, sujeto solamente a alguna suposiciones implícitas, tales como la existencia del límite termodinámico (III.1.7) y un punto crítico ferromagnético.

Un Hamiltoniano en el cual los espines interactúan solamente a primeros vecinos:

$$(III.2.1) \quad E_I = -J \sum \sigma_i \sigma_j,$$

donde la suma es para todos los pares de sitios primeros vecinos en la malla. Este es el modelo de Ising normal. Si J es positivo el estado de energía mas baja ocurre cuando todos los espines apuntan en la misma dirección, así el modelo es un ferromagneto. Se conocen casi todas las propiedades de este modelo, incluso para aquellos casos en los que no ha sido resuelto exactamente, tal como sucede en tres dimensiones o en dos dimensiones en presencia de un campo. Por ejemplo uno puede desarrollar expresiones válidas a altas y bajas temperaturas.

La función de partición es

$$(III.2.2) \quad Z_N = \sum_{\sigma} \exp [k \sum \sigma_i \sigma_j + h \sum \sigma_i]$$

donde

$$(III.2.3) \quad k = J/KT, \quad h = H/KT.$$

Así Z_N puede pensarse como una función de h y k . De (III.1.7) y (III.1.16) la magnetización por sitio es

$$III.2.4 \quad M = \frac{\partial}{\partial h} \lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} \ln Z_N (h, k)$$

Es fácil elaborar un razonamiento, no pensando rigurosamente, argumentándose que M tendría el comportamiento mostrado en figura II. 3 y que

debería haber un punto crítico en $H=0$ para algún valor positivo T_c de T . Esto se hará ahora. Considerando una malla cuadrada (pero el argumento se aplica a cualquier malla multi-dimensional). El lado derecho de (III.2.2) se puede desarrollar en potencias de k , dando,

$$(III.2.5) \quad Z_N = (2\cosh h)^N \{1 + 2Nkt^2 + Nk^2 [(2N-7)t^4 + 6t^2 + 1] + O(k^3)\}$$

donde $t = \tanh(h)$

Sustituyendo esta expresión en (III.2.4) nos da

$$(III.2.6) \quad M = \tanh(h) \{1 + 4 \operatorname{sech}^2 h [k + (3-7t^2)k^2 + O(k^3)]\}.$$

Todos los términos en esta expresión son funciones, impares analíticas de h . Asumiendo que la expresión converge para una k pequeña, por ejemplo para temperaturas bastante altas, sigue, que para tales temperaturas $M(H,T)$ tiene la gráfica mostrada en la figura II.1 c). En particular es continua a $H=0$ y $M_0(T) = M(0, T) = 0$ a T suficientemente alta. Alternativamente, a temperaturas bajas k es grande y el término de la derecha de (III.2.2) se puede desarrollar en potencias de

$$(III.2.7) \quad u = \exp(-4k)$$

El término principal en esta expresión es la contribución a Z de el estado con todos los espines arriba (o abajo). El siguiente de los $2N$ estados con dos espines adyacentes

abajo (o arriba), el siguiente término llega desde cada estado con espines no adyacentes o un espín o dos de sus vecinos, o cuatro espines alrededor de un cuadrado invertido, y así sucesivamente.

Si estas expansiones convergen para u suficientemente pequeña (temperaturas suficientemente bajas), entonces se puede demostrar que M_0 es positivo para u bastante pequeña. Recordando que $M(H, T)$ es una función impar de H , se sigue que a bajas temperaturas $M(H, T)$ tiene la gráfica mostrada en la figura II.1(a), con una discontinuidad en $H=0$. Como la función $M_0(T)$ es cero, para T bastante grande, pero es estrictamente positiva para T bastante pequeña, a algunas temperaturas intermedias $T \cong T_c$, M_0 debe cambiar del valor cero, como se ve en la figura II.3, y en $T \cong T_c$ M_0 debe ser una función no analítica de T .

Por esto debe haber un punto crítico a $H=0$, $T = T_c$, donde las fuerzas termodinámicas lleguen a ser no analíticas, como se indica en la figura II.2.

Este argumento no impide futuras singularidades en el interior de el plano (H, T) , pero la figura II.2 es la figura más simple que es consistente con estos argumentos.

Partes del argumento o variantes del tema, se pueden hacer en forma bastante rigurosa. Por ejemplo, en el año de 1936, Peiers probó que $M_0(T)$ es positivo para temperaturas suficientemente bajas. El argumento falló para el modelo unidimensional de Ising. Esto es por que el siguiente término principal en bajas temperaturas para la expansión en u proviene de estados tales como el que es mostrado en la figura III.2 donde una línea de espines adyacentes están todos invertidos, en vez de un solo espín. Hay $N(N-1)/2$ de tales estados, en vez de N , así incluso a este orden Z_N no es de la forma que adquiere para una dimensionalidad mayor. Esto es por supuesto

consistente con el hecho de que el modelo unidimensional no tiene una transición de fase a temperaturas no-cero.



Figura III.2 Un arreglo de espines en un modelo de Ising en una dimensión, que contribuye al orden siguiente del primero en una expansión de baja temperatura. Los cuadrados llenos denotan espines hacia arriba, los cuadrados abiertos, espines hacia abajo

III.2.2 GAS DE MALLA

Además de ser un modelo de un imán, el modelo de Ising es también el de un fluido. Para observar este hecho bastante pasmoso, se puede considerar un fluido hecho de moléculas interactuando vía algún potencial $\phi(r)$. Típicamente este potencial tendría un núcleo duro (o al menos una repulsión muy fuerte en un intervalo corto y una, muy interesante, cola atractiva que decae rápidamente. El ejemplo usual es el potencial de Lenard-Jones,

$$(III.2.8) \quad \phi(r) = 4 \epsilon [(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6],$$

En lugar de permitir que las moléculas ocupen cualquier posición en el espacio, restringiéndola, se tendría un modelo en el que los centros se ubicaran en los sitios de

una red o malla. Si la red es bastante fina este es un paso perfectamente razonable: En realidad este es, necesariamente, el caso en casi cualquier cálculo numérico.

Como $\phi(r)$ es infinitamente repulsivo a $r=0$, dos moléculas no pueden estar centradas en el mismo sitio. Con cada sitio i asociado a la variable s esta es cero si el sitio esta vacío y 1 si esta ocupado.

Si hay n sitios, entonces cualquier arreglo espacial de las moléculas, puede ser especificado por $s = \{s_1, \dots, s_n\}$. El numero de moléculas en tales arreglos es.

$$(III.2.9) \quad N = s_1 + \dots + s_n$$

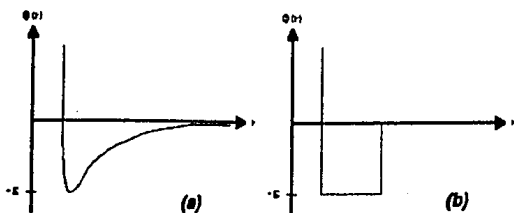


Figura. III.3 Potenciales de interacción para un modelo fluido, (a) Lennard Jones ; (b) Pozo Cuadrado

Y la energía potencial total es

$$(III.2.10) \quad E = \sum_{(i, j)} \phi_{i, j} s_i s_j$$

Donde la suma es para todos los pares de sitios de la malla (no necesariamente primeros vecinos) y $\phi_{i,j} = \phi(r_{i,j})$ es la energía de interacción entre las moléculas centradas en sitios i y j .

La función de partición Gran-Canónica es entonces.

$$(III.2.11) \quad Z = \sum_{\mu} \exp \{ (n\mu - E) / KT \},$$

aquí μ es el potencial químico efectivo (para sistemas clásicos, la contribución de las energías cinéticas por partícula se pueden incorporar dentro de μ).

En unidades apropiadas la presión es:

$$(III.2.12) \quad P = N^{-1}KT \ln Z$$

La densidad es el número promedio de moléculas por sitio.

$$(III.2.13) \quad \rho = \langle n \rangle / N = \frac{\partial P}{\partial \mu}$$

y la compresibilidad es.

$$(III.2.14) \quad \kappa_T = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial \mu}$$

Las derivadas en (III.2.14) son a temperatura constante. El potencial Lenard-Jones es bastante realista, pero no se espera que las características cualitativas de la transición líquido-gas dependan de los detalles del potencial: debería ser suficiente

que este tenga repulsiones de corto alcance y atracciones de largo alcance. Por eso $\phi_{i,j}$ debería ser grande y positivo cuando los sitios i y j están cercanos.

Lo mas simple de tal elección es,

$$\begin{aligned}
 \text{(III.2.15)} \quad \phi_{i,j} &= \text{infinito}^+ \text{ si } i=j, \\
 &= -\epsilon \quad \text{si } i \text{ y } j \text{ son primeros vecinos,} \\
 &= 0 \quad \text{para cualquier otro caso.}
 \end{aligned}$$

Esto corresponde al potencial de "pozo-cuadrado" mostrado en la figura III.3.b, el cual se utiliza, con frecuencia, en modelos de cálculo.

Dejando $\phi_{i,j} = \text{infinito}$ es equivalente a tomar el potencial infinitamente repulsivo si dos moléculas llegan a estar juntas, evitando que dos moléculas ocupen el mismo sitio. Esta característica ya ha sido, incluida dentro de la formulación, así, si $\phi_{i,j}$ esta dada por (III.2.15) entonces de (III.2.10) la energía es

$$\text{(III.2.16)} \quad E = \epsilon \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j$$

siendo ahora la suma sobre los pares de sitios primeros vecinos en la malla. Es ahora trivial mostrar que (III.2.11) es la función de partición de un modelo de Ising a primeros vecinos en un campo. Reemplazando cada s_i por un espín σ_i donde

$$\text{(III.2.17)} \quad \sigma_i = 2s_i - 1,$$

Por esto $\sigma_i = -1$ si el sitio esta vacío y $+1$ si este, esta lleno. Si cada sitio

tiene q vecinos. Hay $.5 N$ pares de primeros vecinos, y eliminando $N, E, y \{s_1, \dots, s_n\}$ de las ecuaciones anteriores, tenemos:

$$(III.2.18) \quad Z = \sum_{\sigma} \exp\left\{[\epsilon \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j + (2\mu + \epsilon q) \sum_i \sigma_i + N(\epsilon q/2 + 2\mu)]/4KT\right\},$$

Comparando esta con (III.2.2) y (III.2.3), es obvio que, aparte de un factor trivial, Z es función de la partición de un modelo de Ising con:

$$(III.2.19) \quad J = \epsilon/4, \quad H = (2\mu + \epsilon q)/4$$

Utilizando también (III.2.12), (III.2.14), (III.1.7), (III.1.16) y (III.1.19), uno puede establecer las siguientes expresiones para las variables del gas de malla en términos de aquellos del modelo de Ising:

$$(III.2.20) \quad \epsilon = 4J,$$

$$(III.2.21) \quad \mu = 2H - 2qJ,$$

$$(III.2.22) \quad P = -(1/2)qJ + H - f,$$

$$(III.2.23) \quad \rho = (1/2)(1 + M)$$

$$(III.2.24) \quad \rho^2 \kappa_T = \chi/4,$$

El conocimiento general de el funcionamiento del modelo de Ising puede ahora usarse para obtener la forma de la ecuación de estado del gas de malla. Para hacer esto, consideremos un valor fijo de T . Entonces (III.2.22) y, (III.2.23) definen P y ρ como funciones de H . Usando también (III.2.22) y (III.2.23), se observa fácilmente

que.

$$(III.2.25) \quad \frac{\partial P}{\partial H} = 1 + M > 0 ; \quad \frac{\partial p}{\partial H} = .5 \chi > 0,$$

así ambos P y p son funciones de incremento monótono de H . Donde H es extensa (positiva o negativa), el término dominante en la función de partición del modelo de Ising es uno en el cual todos los espines son similares, así.

$$(III.2.26) \quad f \Rightarrow -(1/2) qJ \cdot |H| \text{ cuando } H \Rightarrow \pm \infty,$$

además se continúa que,

$$(III.2.27) \quad P \Rightarrow 0 \text{ y } p \Rightarrow 0 \text{ cuando } H \Rightarrow -\infty,$$

$$(III.2.28) \quad P \Rightarrow 2H \text{ y } p \Rightarrow 1 \text{ cuando } H \Rightarrow +\infty,$$

Como P y p son funciones de incremento monótono de H , los valores en las ecuaciones (III.2.25) deben ser positivos.

Para $T > T_c$, f y M , y en consecuencia P y p , son funciones continuas de H . Por eso P es una función de incremento monótono del volumen por molécula.

$$(III.2.29) \quad v = p^{-1},$$

cuando v crece desde uno hasta infinito, P disminuye desde infinito hasta cero.

Para $T < T_c$, M es una función discontinua de H como se muestra en la figura II.1.(a), por eso p y v tienen una discontinuidad (pero P no).

Estos argumentos nos dan también que el coeficiente de expansión.

$$(III.2.30) \quad \alpha^{-1} (\partial v / \partial T)_p,$$

que en un fluido es usualmente positivo (una excepción es el agua entre cero y cuatro grados centígrados). Las isothermas (P, V) del gas de malla (en cualquier dimensión mas grande que 3) tienen la estructura general indicada en la figura III.4. Estas son isothermas de un fluido en el cual el potencial intermolecular tiene un núcleo duro. El punto c en esta figura, es el punto critico, y corresponde al punto critico $H=0, T=T_c$ en la fig. II.2, puesto que $M=0$ en este punto, veremos que de (III.2.21) y (III.2.23) los valores críticos de μ, p y v para el gas de malla son:

$$(III.2.31) \quad \mu_c = -2qJ ; p_c = (1/2) ; v_c = 2.$$

A $T=T_c$ y usando (II.1.15) y (II.2.16) esperamos que.

$$(III.2.32) \quad v_c - v \cong H^{1/6} \text{ cuando } H \rightarrow 0,$$

Puesto que $P-P_c$ es proporcional a H , para H pequeña, se sigue que cerca del punto critico, la ecuación de la isoterma critica es.

$$(III.2.33) \quad |P-P_c| = (v_c - v)^6,$$

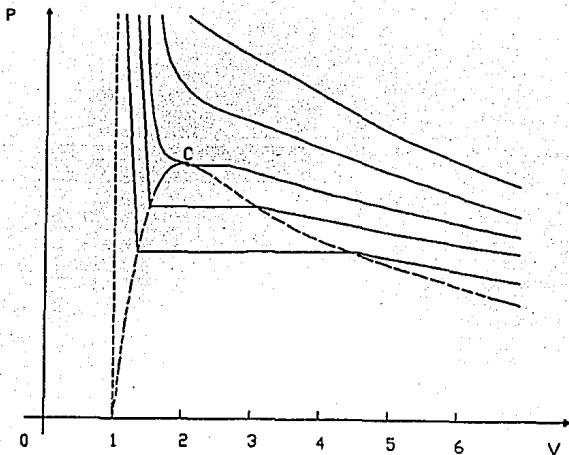


Figura III.4 *Isotermas (P,v) típicas para un fluido con interacciones intermoleculares con coraza rígida. Las dos curvas superiores son para temperaturas mayores que T_c , la de enmedio es la isoterma crítica y las dos inferiores corresponden a temperaturas menores que T_c .*

Para $T < T_c$ una isoterma está fraccionada en tres partes: la parte a la izquierda en la figura III.4, corresponde a densidades bastante altas y a un estado líquido; a baja densidad que es la parte de la derecha corresponde a un gas; Y la línea horizontal entre estas corresponde a la región bifásica, donde el líquido puede coexistir con su vapor. La "curva rota" es conocida como la curva de coexistencia en el plano (V,T) es.

$$(III.2.34) \quad |v - v_c| \approx (T_c - T)^\beta$$

Cerca del punto crítico $P-P_c$ es proporcional a T , así, la ecuación de la curva de coexistencia en el plano (V,P) es.

$$(III.2.35) \quad P_c - P \equiv |v - v_c|^{1/\beta},$$

Las ecuaciones (III.2.34) y (III.2.35) relacionan los exponentes δ y β cerca del punto crítico líquido-gas. Haciendo lo mismo para α y γ , primero notemos que $M=0$ en el segmento de línea $H=0$ con $T > T_c$ en la figura II.2. Este segmento lineal corresponde a la "isócora" crítica $V=V_c$. Además de (III.1.8), (III.1.9) y (III.2.22) y (II.1.6) y (II.2.24) sigue que

$$(III.2.36) \quad \partial^2 P / \partial T^2 \equiv t^{-\alpha} \quad , \quad \kappa_T \equiv (t)^{-\gamma}$$

Como c está aproximada a todo lo largo de la isócora crítica $V = V_c$. El segmento de línea $H=0$, $T < T_c$ en la figura II.2, corresponde a la curva de coexistencia en la figura III.4, así.

$$(III.2.37) \quad \partial^2 P / \partial T^2 \equiv t^{-\alpha} \quad , \quad \kappa_T \equiv (-t)^{-\gamma}$$

Cuando c es a lo largo de la curva de coexistencia. La derivada es a lo largo de esta curva.

Estas definiciones de (III.2.168) de α y α' son las análogas de (III.1.10), y sufren las mismas dificultades.

Si $\partial P/\partial T$ no es continuo, o si $\partial^2 P/\partial T^2$ no diverge hacia c , es mejor usar el análogo de (III.1.11) y definir un solo exponente α , como sigue.

Sea $P_+(T)$ la presión cuando $V=V_c$ y $T>T_c$; cuando V descansa en la curva de coexistencia y $T<T_c$. Se Continúa analíticamente estas funciones dentro del plano complejo T y se define $P_s(T)$ y α por.

$$(III.2.38) \quad P_s(T) = P_+(T) - P_-(T) \cong T^{-2-\alpha}$$

En resumen el modelo de Ising de un imán, es también el modelo de un gas de malla; solo depende de si se usa "lenguaje magnético" (espines arriba o abajo) o el lenguaje de partículas (sitios ocupados o vacíos). En el segundo lenguaje, los exponentes críticos δ , β , γ , γ' y α están definidos por (III.2.165) y (III.2.168)-(III.2.2.30).

El lenguaje magnético es más conveniente en cálculos teóricos porque claramente exhibe las geometrías de el Hamiltoniano y las funciones termodinámicas, notablemente la relación $M(-H) = -M(H)$.

III.3 EL FLUIDO DE VAN DER WAALS.

Hay ecuaciones fenomenológicas de estado, resalta aquella propuesta para fluidos continuos por Van Der Waals (1873):

$$(III.3.1) \quad P = KT/(v-b) - a/v^2,$$

donde a y b son constantes. Esta ecuación es válida fuera de la curva de coexistencia, dicha curva fue definida por Maxwell con una construcción de áreas iguales. Esta construcción asegura que P y μ , son continuos a lo largo de cualquier isoterma. Esta es la ecuación exacta de estado, de un modelo solucionado por Kac (22).

Las definiciones de los exponentes críticos (III.2.165),(III.2.168-30) se emplean a cualquier punto crítico líquido-gas, no como aquella del gas de malla. Ecuaciones como la de Van Der Waals predicen que cerca de la T_c la isoterma crítica es una curva cúbica, y la curva de coexistencia una parábola. De (III.2.165) y (III.2.168) esto implica.

$$(III.3.2) \quad \delta = 3 \quad , \quad \beta = 1/2,$$

También, la ecuación de Van Der Waals (III.3.1) tiene un punto crítico en:

$$(III.3.3) \quad T_c = 8a/27bK \quad , \quad V_c = 3b$$

Cerca de este punto es fácil verificar que $\kappa_T \equiv T^{-1}$, así

$$(III.3.4) \quad \gamma = \gamma' = 1$$

En la isócora crítica es fácil observar que.,

$$(III.3.5) \quad P-P_c = 4aT/27b^2,$$

al mismo tiempo en la curva de coexistencia, cálculos mas complicados nos dan

$$(III.3.6) \quad P-P_c = (4a/27b^2) [T + 6T^2/5 + 6T^3]$$

por eso $\partial^2 P/\partial T^2$ es infinito en el punto crítico, pero tiene una discontinuidad en su trayecto de la isócora a la curva de coexistencia. Las definiciones (III.2.16 a) de α y α' fallan, pero (III.2.100) nos da.

$$(III.3.7) \quad \alpha = 0$$

Los valores (III.3.2), (III 2.3.4) y (III.3.7) de los exponentes críticos, son conocidos como "valores clásicos". Satisfacen las relaciones de escala ($\gamma = \gamma' = \beta(\delta-1)$) y ($\alpha + 2\beta + \gamma' = 2$) y son los valores dados por los modelos simples; infinito-dimensional, campo medio y mallas de Bethe. No son correctos para el modelo de Ising a primeros vecinos en dos o tres dimensiones, pero ahora generalmente se cree que son correctos en cuatro o más dimensiones.

IV. FÍSICA ESTADÍSTICA EN UNA DIMENSIÓN

MÉTODO DE KIKUCHI

En 1951 Ryoichi Kikuchi ⁽²³⁾ propuso un método para encontrar la ecuación de estado del modelo de Ising (con interacciones a primeros vecinos) en mallas de Bethe. Si bien este autor desarrolló su técnica en vistas a aproximaciones sucesivas al problema de Ising, en mallas bi- y tridimensionales, su método se puede extender fácilmente a modelos con interacciones más generales en mallas de Bethe. A continuación presentamos este método, para el caso simple de la malla lineal de Ising, su generalización para interacciones de más largo alcance incluyendo el caso interesante de interacciones con exclusión para llegar a las expresiones exactas de la energía libre de un sistema unidimensional de barras duras. En capítulo V de esta tesis se presenta el modelo de Ising en mallas de Bethe con interacciones a primeros vecinos y con interacciones de más largo alcance incluyendo, también, el caso de interacciones de exclusión con un ejemplo de mezcla binaria.

IV.1 MALLA LINEAL (Ising)

Llamemos sistema a una malla lineal compuesta de M puntos y consideremos el conjunto que contiene L sistemas, como se ilustra en la figura IV.1

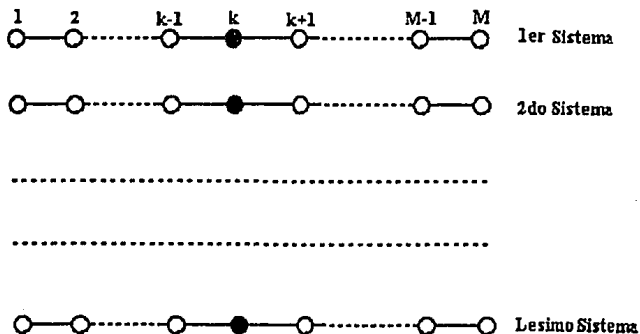


Figura VI.1 Un ensamble de mallas lineales.

Dentro de este conjunto construyamos el conjunto de los puntos k y el conjunto de los enlaces k (marcados con línea continua en la figura IV.1). En el modelo de Ising hay cuatro configuraciones posibles para este enlace. En la figura IV.2 mostramos estas configuraciones y la energía asociada a ellas. El promedio de la probabilidad de tener un enlace k con la configuración α que se muestra en la figura IV.2 se denota por y_k^α

Por el momento pensemos que el sistema puede estar en presencia de un campo magnético no-uniforme, de tal manera que el promedio de ocupación de las configuraciones de enlaces $(+,-)_k$ y $(-,+)_k$ no son necesariamente iguales (en un sistema uniforme estos promedios son iguales). Como los promedios están normalizados tenemos

Enlace	Probabilidad	Energía
$\uparrow \Leftrightarrow \uparrow$	y_k^{++}	$-\epsilon$
$\uparrow \Leftrightarrow \downarrow$	y_k^{+-}	$+\epsilon$
$\downarrow \Leftrightarrow \uparrow$	y_k^{-+}	$+\epsilon$
$\downarrow \Leftrightarrow \downarrow$	y_k^{--}	$-\epsilon$

Figura IV.1.1. Configuraciones posibles de enlace y sus energías en el modelo de Ising.

1

$$V.1.1 \sum_{\alpha} y_k^{\alpha} = 1$$

Decimos que el conjunto de los enlaces k -ésimos tiene la distribución correcta de espín, cuando entre los L enlaces del conjunto, $L y_k^{++}$ tienen la configuración $(+, +)$, $L y_k^{+-}$ tienen la configuración $(+, -)$, $L y_k^{-+}$ tienen la configuración $(-, +)$ y $L y_k^{--}$ tienen la configuración $(-, -)$. El promedio de la probabilidad (x_k^{α}) de que un sitio k tenga la configuración α , satisface las reglas de suma

$$IV.1.2 \quad x_k^+ = y_k^{++} + y_k^{+-}$$

$$x_k^- = y_k^{-+} + y_k^{--}$$

$$x_{k+1}^+ = y_k^{++} + y_k^{-+}$$

$$x_{k+1}^- = y_k^{+-} + y_k^{--}$$

ya que sólo hay dos posibles tipos de ocupación por sitio.

De la misma manera decimos que el conjunto de los k puntos de la malla tiene la distribución correcta, si Lx_k^+ tienen la configuración (+) y Lx_k^- tienen la configuración (-).

Ahora llenemos los puntos de la malla uno por uno hasta el fin de la malla. Suponemos, desde luego, que los puntos a la izquierda del k -ésimo ya tienen la distribución correcta. Ahora nos preguntamos ¿de cuantas maneras podemos poner un espín en k de tal manera que el enlace $(k-1)-k$ tenga la distribución correcta?

Como el punto $k-1$ ya tiene la distribución correcta, hay Lx_{k-1}^+ puntos del conjunto en la configuración (+) y Lx_{k-1}^- con la configuración (-). De entre los puntos Lx_{k-1}^+ podemos escoger al azar Ly_{k-1}^{++} en los que habrá la una configuración (+) en el punto k con un enlace (+, +) y los restantes Ly_{k-1}^{+-} en los que habrá una configuración (-) en el sitio k , formando un enlace (+, -). del conjunto de todos los enlaces $(k-1)-k$. En este proceso el número de maneras de llenar el sitio k con una configuración (+) o (-), dado que el punto $k-1$ tiene una configuración (+) es:

$$IV.1.3 \quad \theta_{k-1}^+ = (Lx_{k-1}^+)! / [(Ly_{k-1}^{++})! (Ly_{k-1}^{+-})!]$$

de la misma manera

$$IV.1.4 \quad g_{k-1}^- = (Lx_{k-1}^+)! / [(Ly_{k-1}^{+-})! (Ly_{k-1}^{--})!]$$

es el número de maneras de llenar el sitio k con una configuración (+) o (-) dado que el punto k-1 tiene una configuración (-).

Siguiendo este razonamiento el número de configuraciones G con la distribución correcta, en toda la malla de M puntos es la raíz L-ésima de

$$IV.1.5 \quad G_L = \prod_{k=1, \dots, M} g_k^+ g_k^-$$

y la entropía S del sistema es

$$IV.1.6 \quad S = \frac{K}{L} \ln G_L = \frac{K}{L} \sum_{k=1}^M [(Lx_k^+) \{ \ln (Lx_k^+) - 1 \} + (Lx_k^-) \{ \ln (Lx_k^-) - 1 \} - \\ (Ly_k^{++}) \{ \ln (Ly_k^{++}) - 1 \} - (Ly_k^{+-}) \{ \ln (Ly_k^{+-}) - 1 \} \\ (Ly_k^{-+}) \{ \ln (Ly_k^{-+}) - 1 \} - (Ly_k^{--}) \{ \ln (Ly_k^{--}) - 1 \}]$$

Donde hemos usado la regla de Stirling. Usando las reglas de suma IV.1.2 la entropía se reduce a

$$IV.1.7 \quad S = K \sum_{k=1}^M [(x_k^+) \ln(x_k^+) + (x_k^-) \ln(x_k^-) - \\ (y_k^{++}) \ln(y_k^{++}) - (y_k^{+-}) \ln(y_k^{+-}) - \\ (y_k^{-+}) \ln(y_k^{-+}) - (y_k^{--}) \ln(y_k^{--})]$$

$$(y_k^{++}) \ln (y_k^{++}) - (y_k^{+-}) \ln (y_k^{+-}) - (y_k^{-+}) \ln (y_k^{-+}) - (y_k^{--}) \ln (y_k^{--})]$$

Como conocemos los promedios de ocupación de enlaces, la energía de interacción del sistema se puede escribir inmediatamente y su expresión es

$$IV.1.8 \quad E = \sum_{k=1}^N [-\epsilon (y_k^{++} + y_k^{+-} - y_k^{-+} + y_k^{--}) - H_k (x_k^{++} - x_k^{-+})],$$

donde ϵ es el parámetro de interacción de intercambio entre espines vecinos y H_k es el campo magnético externo, así la energía libre

$$IV.1.9 \quad F = E - TS$$

puede escribirse inmediatamente usando IV.1.7 y IV.1.8 en IV.1.9.

Dadas las reglas de suma IV.1.2, las variables y_k^{++} , y_k^{+-} , y_k^{-+} , y_k^{--} , x_k^{++} y x_k^{-+} no son linealmente independientes, escogiendo a y_k^{++} y a x_k^{++} como variables independientes, con las condiciones

$$IV.1.10 \quad \begin{aligned} y_k^{+-} &= x_k^{++} - y_k^{++} \\ y_k^{-+} &= x_{k+1}^{++} - y_k^{++} \\ y_k^{--} &= 1 - x_{k+1}^{++} - x_k^{++} + y_k^{++} \end{aligned}$$

y

$$x_k^{-+} = 1 - x_k^{++}$$

que resultan de usar las reglas de suma, se tienen las ecuaciones de Euler Lagrange

$$IV.1.11 \quad KT \ln \frac{Y_k^{++} + Y_k^{--}}{Y_k^{-+} + Y_k^{+-}} = 4 \epsilon$$

$$KT \ln \frac{x_k^{-+} Y_k^{++} + Y_k^{-+} Y_{k-1}^{--}}{x_k^{+-} Y_k^{--} + Y_k^{+-} Y_{k-1}^{--}} = 2 H_k - 4 \epsilon.$$

que resultan de minimizar la energía libre del modelo.

Para sistemas uniformes, en los que H_k es independiente del índice k , las ocupaciones son también independientes de k . Podemos, entonces despejar y_k^{++} de la primera de las ecuaciones IV.1.11, usando IV.1.10, y sustituirlo en la segunda de las ecuaciones IV.1.11, así obtenemos la ecuación de estado del modelo de Ising en la malla lineal que relaciona la ocupación x_k^{+-} con el campo magnético H y la temperatura T . Utilizando la notación $y = y_k^{++}$ y $x = x_k^{+-}$, $e = \epsilon/KT$ y $h = H/KT$ tenemos

$$IV.1.12 \quad y^2 (1 - e^{4e}) + y (1 - 2x + 2xe^{4e}) - x^2 e^{4e} = 0$$

y

$$(1-x)(1-2x-y)^2 = e^{-4e+2h} x (x-y)^2$$

Este par de ecuaciones tiene una sola solución $x = 1/2$ (magnetización, $m = 1-2x$, nula) cuando $h = 0$. En este caso tenemos el resultado esperado:

$$IV.1.13 \quad y = \frac{1}{2} \frac{e^e}{e^{-e} + e^e}$$

para la ocupación de dos sitios consecutivos en la malla lineal. Nótese que aunque la magnetización sea cero, para $h=0$, existe un orden de corto alcance $\gamma \neq 0$ a toda temperatura.

En la figura IV.1.3 mostramos la magnetización m en función del campo magnético h , que se obtiene resolviendo las ecuaciones IV.1.12, para distintos valores de e . Ahí podemos observar como la susceptibilidad a campo cero, que es la pendiente de estas curvas en $h=0$, es cada vez más grande a medida que e aumenta (T disminuye) y la susceptibilidad diverge en el límite $T \Rightarrow 0$. Decimos, entonces, que existe una transición de fase "colapsada a temperatura cero.

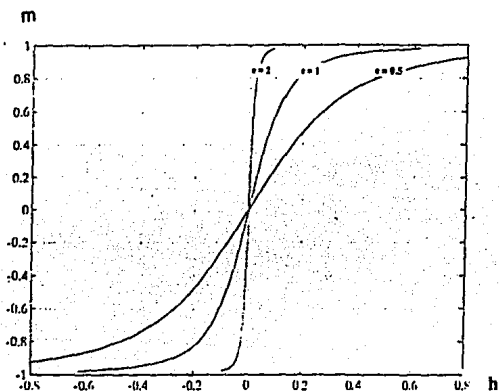


Figura IV.1.3 Isotermas de magnetización contra campo magnético para el modelo de Ising en una malla lineal.

Malla lineal, modelo de Ising con Interacciones a segundos vecinos.

Es interesante obtener la generalización de esta técnica para sistemas tipo Ising (dos tipos de ocupación por sitio) con interacciones más allá de los primeros vecinos. Como ejemplo pensemos en una cadena lineal con espines $+$ y $-$ cuyo hamiltoniano de interacción es:

$$IV.1.14 \quad H = -\epsilon \sum_k s_k \cdot s_{k+1} - \delta \sum_k s_k \cdot s_{k+2}$$

es decir espines que se atraen si tienen el mismo signo y se repelen si tienen signo contrario, cuando ϵ y δ son positivas. La intensidad de la interacción es ϵ cuando los sitios son primeros vecinos y δ si los sitios son segundos vecinos. En IV.1.14 s_k es el valor del spin en el sitio k , $+$ o $-$. Como la energía del sistema se puede escribir inmediatamente si se conoce el promedio de ocupación de tres sitios consecutivos, introducimos la notación w_k^{abc} para el promedio de ocupación de los sitios k , $k+1$, y $k+2$ con una ocupación $a = +, -$; $b = +, -$; $c = +, -$. Entonces siguiendo argumentos similares a los de arriba, no preguntamos ¿de cuantas maneras (g_k^{ab}) podemos llenar el sitio $k+2$ cuando sabemos que el promedio de ocupación de los sitios k y $k+1$ con los espines (a, b) es y_k^{ab} ? La respuesta a esto está dada por

$$IV.1.15 \quad g_k^{ab} = \frac{(Ly_k^{ab})!}{(Lw_k^{ab+})!(Lw_k^{ab-})!}$$

Ya que de todas las configuraciones Ly_k^{ab} algunas son de la forma w_k^{ab+} y el resto son de la forma w_k^{ab-} . Así, el número de configuraciones posibles con la distribución

correcta en toda la malla lineal es

$$IV.1.16 \quad G = \sqrt[L]{\prod_{abc} \prod_k \frac{(LY_k^{ab})!}{(LW_k^{abc})!}}$$

donde los productos son sobre todas las posibles ocupaciones de dos y tres sitios consecutivos. En el límite de L grande, la entropía es entonces:

$$IV.1.17 \quad S = K \ln(G) = K \sum_{ab} \sum_k Y_k^{ab} \ln(Y_k^{ab}) - K \sum_{abc} \sum_k W_k^{abc} \ln(W_k^{abc}).$$

En este caso escogemos como variables independientes a x_k^+ , y_k^{++} , w_k^{+++} y w_k^{+-} . Las otras variables pueden expresarse en función de estas usando las reglas de suma

$$IV.1.18 \quad w_k^{+ab} + w_k^{-ab} = y_{k+1}^{ab}$$

$$w_k^{ab+} + w_k^{ab-} = y_k^{ab}$$

y IV.1.2.

El promedio de la energía de interacción es

$$IV.1.19 \quad E = -\sum_k \varepsilon (y_k^{++} + y_k^{--} - y_k^{+-} - y_k^{-+}) - \sum_a \sum_k \delta (w_k^{+a+} + w_k^{-a-} - w_k^{+a-} - w_k^{-a+})$$

ya que la probabilidad de tener una configuración (+ +) en segundos vecinos, sin importar la ocupación del sitio central, es

$$IV.1.20 \quad w_k^{+?+} = w_k^{+++} + w_k^{++?}.$$

Derivando la energía libre, $F = -TS + E$ con respecto a las variables independientes w_k^{+++} y $w_k^{++?}$ e igualando a cero, tenemos:

$$IV.1.21 \quad KT \ln \frac{w_k^{+?+} w_k^{+++}}{w_k^{++?} w_k^{+??}} = 4\delta,$$

$$KT \ln \frac{w_k^{++?} w_k^{-}}{w_k^{+-} w_k^{-?}} = 4\delta,$$

que en el caso particular en el que $\delta = 0$,

$$IV.1.22 \quad w_k^{+++} = \frac{y_k^{++} y_{k+1}^{++}}{x_{k+1}^{++}}$$

Y

$$w_k^{++?} = \frac{y_k^{++} y_{k+1}^{-?}}{x_{k+1}^{-?}}$$

es decir, la probabilidad de tener la configuración (+ + +) en k es el producto de las probabilidades de encontrar las configuraciones (+ +) en k y (+ +) en $k+1$ condicionada a tener la probabilidad (+) en $k+1$. Este resultado, esperado cuando $\delta = 0$, nos permite escribir probabilidades de muchos sitios, en el modelo de Ising usual. Por ejemplo ya que la probabilidad espín-espín a primeros vecinos es:

$$IV.1.23 \quad \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle = \tanh(e).$$

la probabilidad espín-espín a segundos vecinos es

$$IV.1.24 \quad \langle \sigma_i \sigma_{i+2} \rangle = \tanh^2(e),$$

que sin mucha dificultad se puede generalizar a:

$$IV.1.25 \quad \langle \sigma_i \sigma_{i+n} \rangle = \tanh^n(e).$$

Entonces, para n grande, la correlación espín-espín decae exponencialmente con un exponente ne y la longitud de correlación $\xi = d/e$, donde d es el espaciamiento de la malla. Para obtener estos resultados utilizamos las ecuaciones IV.1.22, IV.1.20 más la definición $\sigma_i = 1 - 2x_i$.

El modelo con interacciones a segundos vecinos a sido resuelto por Percus⁽²⁴⁾ usando otras técnicas que las aquí presentadas. Su resultado principal es que, en sistemas inhomogéneos (en presencia de un campo externo variable) la correlación directa espín-espín definida por

$$IV.1.26 \quad C_{ij} = (S_{ij})^{-1} \quad \text{con} \quad S_{ij} = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$$

tiene un alcance más allá de segundos vecinos con una cola oscilante que decae exponencialmente. Este resultado contrasta con el que se obtendría para el modelo simple de Ising en el que la correlación directa tiene el alcance de la interacción.

IV.2 MODELO DE BARRAS DURAS EN UNA DIMENSIÓN

El estudio de estados cristalinos en un fluido de esferas duras implica la búsqueda de un comportamiento oscilatorio en la función de distribución de una partícula, $\rho(r)$. En estos estudios se utilizan ecuaciones integrales que relacionan la densidad con las funciones de correlación del sistema ⁽²⁵⁾. Estas ecuaciones siempre tienen como solución aquella que representa a un líquido con densidad constante pero debido a la no-linearidad del sistema, también se pueden encontrar soluciones oscilatorias. Cuando estas soluciones tienen la densidad media del sólido y la escala de las oscilaciones es comparable a las distancias intermoleculares del sólido, entonces resultan buenas representaciones de este. Dentro de esta línea de investigación existen tres vertientes: la primera utiliza el orden más bajo de la ecuación integral que resulta de la jerarquía BGYB, la segunda utiliza la ecuación de Wertheim-Lovett-Mou-Buff, que relaciona a la densidad con el gradiente de la función de correlación de pares. En estas dos aproximaciones la distribución de pares $\rho(r,r')$, o su equivalente la correlación directa $c(r,r')$ se aproximan por su valor en el caso uniforme. La tercera aproximación consiste en generar una expresión no local de la función de correlación directa en la que se utilizan promedios pesados de la densidad en un cierto volumen. Estas aproximaciones se basan en las expresiones exactas para la función de correlación de un sistema unidimensional de barras duras. En esta sección reseñaremos el desarrollo algebraico que lleva a estas expresiones exactas, en el caso unidimensional.

Pensemos en un sistema de partículas, colocadas en una malla unidimensional. Las partículas ocupan $2n+1$ sitios de la malla de tal forma que una partícula con su centro en el sitio k excluye la ocupación de sus n sitios vecinos a la derecha y sus n sitios vecinos a la izquierda. Siguiendo los argumentos del inciso anterior, hay

$$IV.2.1 \quad g = \frac{(Ly^{\alpha\beta\gamma\delta\dots})!}{(Ly^{\alpha\beta\gamma\delta\dots+})!(Ly^{\alpha\beta\gamma\delta\dots-})!}$$

configuraciones en las que los n sitios anteriores a k están en la configuración $\alpha\beta\gamma\delta\dots$. Donde $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots = +, -$ y el superíndice $+$ implica que el sitio está ocupado y el $-$ que está desocupado y $y^{\alpha\beta\gamma\delta\dots}$ es el promedio de ocupación de los n sitios anteriores a k .

Como en este caso las interacciones son infinitamente repulsivas, sólo unas cuantas configuraciones son posibles. Aquellas en las que los n o $n+1$ sitios están desocupados y aquellas en las que un solo sitio está ocupado. La probabilidad de ocupación de un sólo sitio q entre estos n o $n+1$ es simplemente la probabilidad de ocupación x_q y la probabilidad de que todos los sitios, desde $k-n$ hasta k , estén vacíos es $1 - \sum_{q=k-n}^k x_q$. Así el potencial gran canónico del sistema es

IV.2.2

$$\Omega = -KT \sum_k x_k \ln x_k + \left(1 - \sum_{q=k-n}^k x_q\right) \ln \left(1 - \sum_{q=k-n}^k x_q\right) - \left(1 - \sum_{q=k-n}^{k-1} x_q\right) \ln \left(1 - \sum_{q=k-n}^{k-1} x_q\right) - \mu_k x_k / KT.$$

donde $\mu_k = \mu - v_k$, y donde μ es el potencial químico y v_k el potencial externo que puede ser no uniforme. Las ecuaciones de Euler Lagrange para el perfil de densidad x_k son, entonces:

IV.2.3

$$(\mu - v_m) / KT = \ln x_m - \sum_{k=m}^{k=m+n} \ln \left(1 - \sum_{q=k-n}^{q=k} x_q \right) + \sum_{k=m+1}^{k=m+n} \ln \left(1 - \sum_{q=k-n}^{q=k-1} x_q \right)$$

Este resultado es interesante desde varios puntos de vista; por un lado proporciona una expresión explícita del potencial externo como función del perfil de densidad, y por otro expresa la actividad $\lambda = \exp(\mu/KT)$ como función del mismo perfil y del potencial externo. Como el problema consiste en encontrar el perfil de densidad dado el potencial externo, al resultado IV.2.3 ha dado en llamársele el problema inverso. La forma IV.2.3 constituye un sistema de ecuaciones no-lineal que representa una relación de recurrencia en la que sabiendo la ocupación de los primeros n sitios se puede encontrar el siguiente y se puede ver como un mapeo no lineal de n componentes. Las ecuaciones IV.2.3 expresadas en términos de la actividad como función del perfil de densidad establece la conexión de esta teoría con la teoría de distribución de potencial que estipula que el promedio

$$IV.2.4 \left\langle \exp \left[-\psi(r) / KT \right] \right\rangle_{N-1} \equiv \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_{N-1} \exp \left\{ -\psi(r) / KT \right\}$$

donde $\psi(r)$ es la diferencia de energía potencial cuando una partícula se añade al sistema en el punto r y las $N-1$ partículas restantes están en las configuraciones r_1, \dots, r_{N-1} es el cociente de la densidad en el punto r entre la actividad. En este caso como el potencial de interacción es infinitamente repulsivo, $\psi(r)$ es cero si una partícula no esta

ocupando un sitio excluido por las demás y es infinito si se trata de insertar a la partícula en un sitio excluido. De esta manera el promedio expresado en la ecuación IV.2.4 se convierte en la probabilidad de insertar una partícula en el sitio r . Esta probabilidad es a su vez la probabilidad de que un sitio k y sus n vecinos a la derecha y n vecinos a la izquierda estén desocupados. De la ecuación IV.2.3 esta probabilidad es:

$$IV.2.5 \quad \lambda^{-1} x_m = \frac{\prod_{k=m+1}^{m+n} \left(1 - \sum_{q=k-n}^k x_q \right)}{\prod_{k=m}^{m+n} \left(1 - \sum_{q=k-n}^{k-1} x_q \right)}$$

Para obtener el potencial gran canónico $\Omega(r)$ de un sistema de barras duras consideramos el límite en el que n es grande, $x_k \Rightarrow \rho(r)dr$ y $x_{k-n} \Rightarrow \rho(r-\sigma)dr$, donde 2σ es el tamaño de la barra dura, así obtenemos

$$IV.2.6 \quad \Omega[\rho] = KT \int dr \rho(r) \left[\ln \rho(r) - 1 - \mu / KT - \ln \left(1 - \int_{r-\sigma}^r \rho(r') dr' \right) \right]$$

En el caso de densidad uniforme Ω se reduce a

$$IV.2.7 \quad \Omega = KTN \left[\ln \rho - 1 - \mu / KT - \ln(1 - \sigma \rho) \right]$$

Es interesante obtener la ecuación de Euler Lagrange correspondiente así como la expresión para la correlación directa. Derivando funcionalmente con respecto a la densidad, obtenemos:

$$IV.2.8 \quad (\mu - v(r)) / KT = \ln \left[\frac{\rho(r)}{1 - \tau(r)} \right] + \int_r^{r+\sigma} \frac{\rho(r') dr'}{1 - \tau(r')}$$

$$\text{con } \tau(r) = \int_{r-\sigma}^r \rho(r') dr'$$

La ecuación IV.2.7 fue derivada originalmente por Percus ⁽²⁶⁾ y más tarde por Robledo ⁽²⁷⁾ usando la teoría de distribución de potencial. Las características más relevantes de las ecuaciones que acabamos de derivar son su dependencia no-lineal y no-local en el perfil de densidad. La función de correlación directa se puede obtener derivando funcionalmente la ecuación IV.2.7 esto es:

$$IV.2.9 \quad c[\rho; r, r'] = \frac{\partial(r - r')}{KT\rho(r)} - \frac{\delta^2 F}{\delta\rho(r)\delta\rho(r')}$$

que en el presente modelo resultó en la expresión:

$$IV.2.10 c(r, r') = H(r - r') \left[\frac{1}{1 - \tau(r)} + \int_r^{r+\sigma} \frac{\rho(r_2) dr_2}{[1 - \tau(r_2)]^2} \right] + (r \leftrightarrow r')$$

donde H_0 es la función de Heaviside, $H_0(r)=1$ si $0 < r < \alpha$ y 0 afuera de este intervalo. De la expresión IV.2.9 se ve que, en el caso unidimensional de barras rígidas, la función de correlación directa tiene el alcance del potencial. Para densidad uniforme la expresión IV.2.10 se reduce a

$$IV.2.11 c(r, r') = H(r - r') \left[\frac{1 - (r - r')\rho}{(1 - \sigma\rho)^2} \right] + (r \leftrightarrow r')$$

La función de correlación directa está relacionada a la función de distribución radial mediante la ecuación de Ornstein-Zerniko:

$$IV.2.12 g(r) - 1 = c(r) + \rho \int dr' (g(r') - 1)c(r' - r)$$

en la figura IV.4 mostramos una gráfica de $g(r)$ para una densidad de $\rho=0.4/\sigma$. En ella se puede observar que el fluido de barras duras está prácticamente ordenado a esta densidad promedio. La gráfica se obtuvo utilizando transformadas de Fourier rápidas y utilizando la relación

$$IV.2.13 h(k) = \frac{c(k)}{1 - \rho c(k)}$$

donde $h(k)$ y $c(k)$ son las transformadas de Fourier de $c(r)$ y de $h(r)=g(r)-1$.

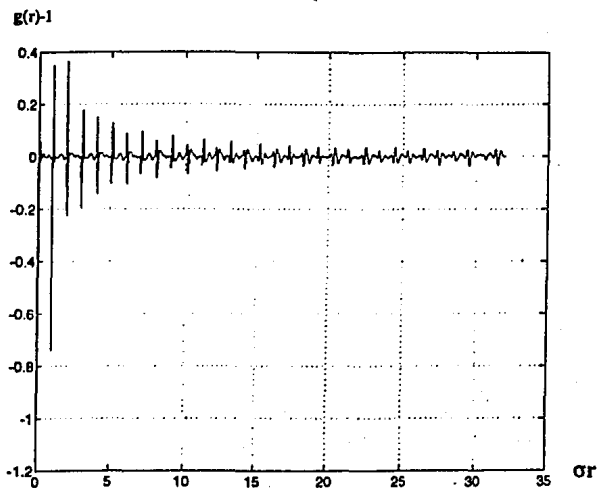


Figura IV.4 Función de distribución radial $g(r)$ para un moledo de barras duras, de longitud σ , en una dimensión. La densidad es $\rho=0.4/\sigma$.

IV.3 MODELO DE UNA MEZCLA CON PARTÍCULAS DE DIFERENTES TAMAÑOS

Otras generalizaciones del modelo de Ising normal pueden contener tres o más tipos de ocupaciones por sitio. Como ejemplo de estas generalizaciones pensemos en

un sistema con dos tipos de partículas unas pequeñas (denotadas por a) que se atraen a primeros vecinos y otras, grandes (denotados por A), que excluyen toda ocupación a primeros vecinos. Este modelo contiene tres tipos de ocupaciones por sitio ya que se permite que los sitios estén desocupados.

Sean y_k^{aa} , y_k^{a0} , y_k^{0a} , y_k^{AO} , y_k^{OA} , y y_k^{00} los promedios de ocupación de dos sitios cercanos con dos partículas a, una a seguida de un sitio desocupado ect., respectivamente y x_k^a , x_k^A y x_k^0 , los promedios de ocupación de un sitio con partículas a, A o desocupados, respectivamente. Entonces el número de maneras de poner o no poner una partícula sitio $k+1$ de las Lx_k^a réplicas del sistema con a ocupando el sitio a es

$$IV.3.1 \quad g_k^a = \frac{(Lx_k^a)!}{(Ly_k^{a0})!(Ly_k^{aa})!}$$

de la misma manera

$$IV.3.2 \quad g_k^A = \frac{(Lx_k^A)!}{(Ly_k^{A0})!}$$

y

$$IV.3.3 \quad g_k^0 = \frac{(Lx_k^0)!}{(Ly_k^{0a})!(Ly_k^{00})!(Ly_k^{0A})!}$$

son las formas de acomodar partículas de entre los sistemas del conjunto que tienen A en k o 0 en k. En este caso

$$\text{IV.3.4 } y_k^{0A} = x_{k+1}^A, \quad y_k^{A0} = x_k^A,$$

ya que las partículas A excluyen la ocupación de vecinos cercanos. Las reglas se suman son

$$\text{IV.3.5 } y_k^{aa} + y_k^{a0} = x_k^a, \quad y_k^{aa} + y_k^{0a} = x_{k+1}^a$$

$$y_k^{00} + y_k^{0a} + y_k^{0A} = x_k^0, \quad y_k^{00} + y_k^{a0} + y_k^{A0} = x_{k+1}^0$$

con

$$x_k^a + x_k^0 + x_k^A = 1$$

y podemos escoger como variables independientes a y_k^{aa} , x_k^a y x_k^A . El potencial gran canónico del sistema es:

$$\begin{aligned} \Omega = & KT \sum_k y_k^{aa} \ln y_k^{aa} + y_k^{0a} \ln y_k^{0a} + y_k^{a0} \ln y_k^{a0} \\ \text{IV.3.6 } & + x_k^A \ln x_k^A - x_k^a \ln x_k^a - x_k^0 \ln x_k^0 \\ & \sum_k \epsilon y_k^{aa} - \mu_a x_k^a - \mu_A x_k^A. \end{aligned}$$

donde ϵ es el parámetro de interacción entre las partículas de la clase a y μ_a y μ_A los potenciales químicos de las partículas de la clase a y A respectivamente. Las ecuaciones de estado que resultan de minimizar IV.3.6 son

$$IV.3.7 \quad KT \ln \frac{y_k^{aa} y_k^{00}}{y_k^{0a} y_k^{a0}} = \varepsilon$$

$$KT \ln \frac{y_k^{a0} y_{k-1}^{0a} x_k^0}{y_k^{00} y_{k-1}^{00} x_k^a} = \mu_a$$

$$KT \ln \frac{x_k^0 x_k^A}{y_k^{00} y_{k-1}^{00}} = \mu_A$$

En las figuras iv.5 y iv.6 se muestra la solución a las ecuaciones IV.3.7. Es notable que si bien el modelo unidimensional no presenta transiciones de fase (a temperaturas distintas de cero), los potenciales químicos de ambos componentes son prácticamente constantes en una región grande de concentraciones.

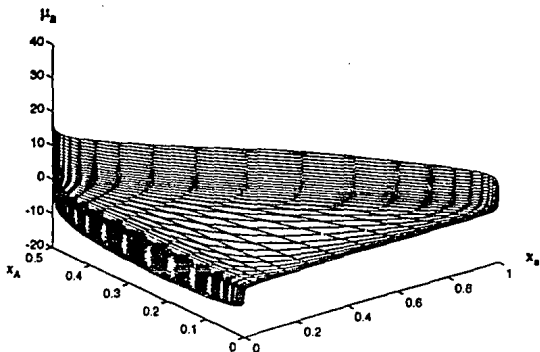


Figura IV.5 Potencial químico del componente a como función de las concentraciones de partículas A y a. El diagrama muestra una meseta casi plana sugiere una transición de fase de primer orden aunque ésta no se presenta realmente en este modelo unidimensional.

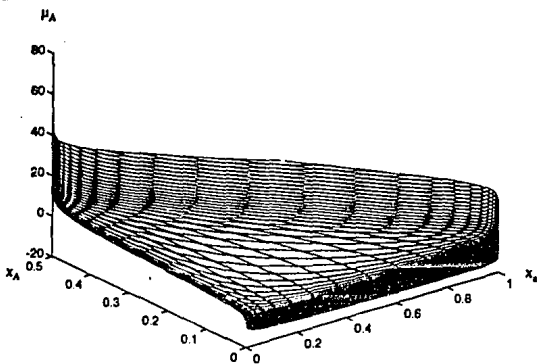


Figura IV.6 Potencial químico del componente A como función de las concentraciones de partículas A y a. El diagrama muestra una meseta casi plana sugiere una transición de fase de primer orden aunque ésta no se presenta realmente en este modelo unidimensional.

$$\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle = \tanh(a)$$

$$\langle \sigma_i \sigma_{i+2} \rangle = \tanh^2(a)$$

$$\langle \sigma_i \sigma_{i+n} \rangle = \tanh^n(a)$$

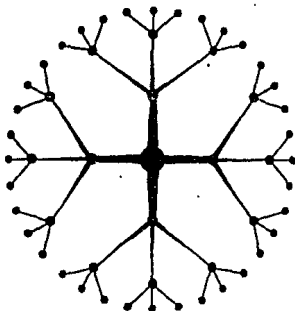
La correlación espín espín decae exponencialmente.

$$C_{ij} = (S_{ij})^{-1} \quad \text{con} \quad S_{ij} = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$$

tiene un alcance más allá de segundos vecinos con una cola oscilante que decae exponencialmente.

PERCUS

LA MALLA DE BETHE:



V. LA MALLA DE BETHE

Otro modelo simple cuya solución se puede encontrar con relativa facilidad es el modelo de Ising en malla de Bethe. Como el modelo de campo medio este es equivalente al tratamiento aproximado a un modelo en una malla cuadrada o cúbica ⁽¹⁾ Sin embargo, se puede definir como un modelo con solución exacta y es lo que se trata.

Consideremos la gráfica construida como sigue: comenzando en un punto origen O y añadiendo q puntos en la "primera capa". Ahora, creamos más capas tomando un punto en la capa r y llamamos a la capa de todos los puntos nuevos la "capa r + 1". Procediendo esta manera, construimos capas 2, 3, ..., n y obtenemos una gráfica como la que se muestra en la figura V.1. Como hay $q(q+1)^{r-1}$ puntos en la capa r y el número total de puntos en la gráfica es

$$(V.1.1) N_r = q [(q-1)^n - 1] / (q-2).$$

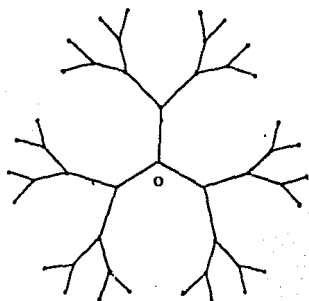


Figura V.1 Malla de Bethe

A los puntos de la capa n los llamamos "puntos limítrofes". Cada uno de ellos tiene un solo vecino, en tanto que todos los otros puntos (puntos interiores) tienen q vecinos. Tal gráfica no tiene circuitos y se conoce como "el árbol de Cayley". desde nuestro punto de vista, esto puede pensarse como una malla regular de número de coordinación q , provisto de sitios límite que pueden ser por proporción ignorados.

Hay un problema: normalmente la proporción del número de sitios límite al número de sitios interiores de una malla llega a ser pequeña en el límite termodinámico de un sistema grande. Aquí no sucede puesto que ambos números decrecen exponencialmente como $(q-1)^n$. Para vencer este problema consideremos únicamente las propiedades locales de los "sitios profundos dentro de la gráfica" (infinitamente lejos de la frontera en el límite $n \Rightarrow \infty$. Tales sitios deberían ser todos equivalentes, cada uno teniendo número de coordinación q , y pueden ser considerados como formando la "malla de Bethe" (la distinción entre el árbol de Cayley y la malla de Bethe, no siempre se hace pero parece ser una terminología útil).

Por otro lado, si consideramos un modelo de Ising en el árbol completo de Cayley, entonces la función de partición Z tiene contribuciones de ambos sitios: profundos dentro de la gráfica, y sitios cercanos a o en la frontera. La contribución de la capa más alejada, no es despreciable, incluso en el límite termodinámico.

Si uno considera la función de partición total, entonces, se está considerando el modelo de "Ising" en el árbol de Cayley. este problema ha sido resuelto (28) y tiene algunas propiedades poco usuales. Sin embargo no consideraremos este problema, en cambio, efectivamente solo consideraremos la contribución a Z dentro de los sitios profundos dentro de la gráfica, en la malla de Bethe.

Alguna motivación para esta elección esta dada por las expansiones en series. Si uno hace una expansión a baja temperatura, para cualquier malla regular entonces, para el segundo orden, las únicas propiedades de la malla que necesitamos conocer son el número de sitios y el número de coordinación q . Para el tercer orden uno necesita el número de triángulos en la malla, para el cuarto orden el número de tetraedros (grupo de 4 sitios, conectados todos entre sí). Un caso interesante y simple, aun cuando no hay circuitos en toda la malla y en consecuencia no hay triángulos, tetraedros, etc., es el que uno obtiene en un modelo de Ising en malla de Bethe, como se define aquí.

Considerando una malla regular. Sea $m_1 (=q)$ el número de vecinos por sitio, m_2 el número de primeros vecinos-cercanos, m_3 el número de siguientes vecinos más cercanos, etc., entonces se tiene que $C_n = 1 + m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n$ es el número de sitios dentro de n pasos de un sitio dado. Para las mallas hiper-cubicas, es fácil ver que

$$(V.1.2) \quad \lim_{n \Rightarrow \infty} (\ln C_n) / \ln n = d$$

donde d es la dimensionalidad de la malla.

La relación (V.1.2) es verdadera también, para todas las mallas regulares, bi y tridimensionales y se puede considerar como una definición de la dimensionalidad d . Ahora regresemos a considerar la malla de Bethe. En este caso C_n esta dada por (V.1.1). Sustituyendo esta expresión dentro de (V.1.2) tenemos: $d = \infty$, así en este sentido la malla de Bethe es "infinito dimensional".

V.1 RELACIONES DE RECURRENCIA PARA LA MAGNETIZACIÓN CENTRAL. MODELO DE ISING

El planteamiento del problema en una malla de Bethe es muy semejante al de la malla lineal. Aquí sólo hay que tomar en cuenta que en la construcción del número de maneras de llenar una malla una vez que se ha llenado hasta un punto, uno tiene que preguntarse por la forma de llenar todos los vecinos cercanos al punto final. En la figura V.2 mostramos una malla de Bethe con coordinación 3.

Pensemos que el sitio llamado A es el último no llenado. Como A está conectado, hacia adelante con los sitios B y C entonces nos tenemos que preguntar ¿de cuantas maneras podemos llenar los sitios B y C con los espines (b) y (c), respectivamente si los enlaces A-B y A-C, en el conjunto, tienen la proporción correcta de ocupaciones y el sitio A tiene la proporción correcta de ocupaciones a ? Este número es

$$V.1.3 \quad g_A^a = \frac{(Lx_A^a)!}{(Ly_{AB}^{a+})!(Ly_{AB}^{a-})!} \frac{(Lx_A^a)!}{(Ly_{AC}^{a+})!(Ly_{AC}^{a-})!}$$

donde L sigue siendo el número de réplicas del sistema. De esta manera es claro que ahora la expresión correcta para la entropía es:

$$V.1.4 \quad S = K \sum_{k=1}^L \left\{ 2(x_k^+) \ln(x_k^+) + 2(x_k^-) \ln(x_k^-) - \sum_0 \left[(y_{k0}^{++}) \ln(y_{k0}^{++}) - (y_{k0}^{+-}) \ln(y_{k0}^{+-}) - (y_{k0}^{-+}) \ln(y_{k0}^{-+}) - (y_{k0}^{--}) \ln(y_{k0}^{--}) \right] \right\}$$

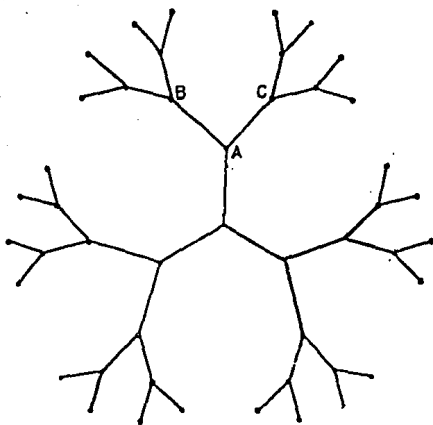


Figura V.2 Malla de Bethe de coordinación tres.

donde la suma sobre g toma en cuenta todos los enlaces primeros vecinos de k contados una sola vez. El factor de 2 en los términos que contienen ocupación de un sitio viene de la expresión V.1.3 y de el hecho que el número de coordinación es 3.

Para mallas de Bethe con coordinación q este 2 debe sustituirse por $(q-1)$. La expresión para el promedio de la energía de interacción es

$$V.1.5 \quad E = - \sum_{kq} \alpha \{ \sum_{g} \alpha (y_{kg}^{++} + y_{kg}^{--} - y_{kg}^{+-} - y_{kg}^{-+}) - H_k (x_k^{+} - x_k^{-}) \}$$

Como antes, tomamos como variables independientes a las variables y_{kg}^{++} y x_k^{+} .

Llamemos q, r y s a los primeros vecinos del punto k : entonces las ecuaciones de Euler Lagrange, que minimizan la energía libre son:

$$V.1.6 \quad KT \ln \frac{y_{kq}^{++} + y_{kq}^{--}}{y_{kq}^{-+} + y_{kq}^{+-}} = 4 \alpha$$

$$KT \ln \frac{x_k^{-} y_{kq}^{+-} + y_{kr}^{+-} + y_{ks}^{+-}}{x_k^{+} y_{kq}^{--} + y_{kr}^{--} + y_{ks}^{--}} = 2 H_k - 6 \alpha$$

La primera de estas ecuaciones, nos determina y_{kq}^{++} en función de los campos termodinámicos y de las densidades x_k^{+} y x_q^{+} , mientras que la segunda nos relaciona estas densidades con los campos y tienen la forma de relaciones de recurrencia para la ocupación (o magnetización) en un sitio dada la magnetización en los puntos anteriores. En el caso uniforme $H_k = \text{const.}$, estas ecuaciones se pueden resolver numéricamente. Su solución gráfica se presenta en la figura V.3, donde presentamos la magnetización m en función del campo magnético h para varias temperaturas. Ahí notamos los columpios característicos de las aproximaciones clásicas tipo van der Waals. En la figura V.3 las líneas continuas muestran la magnetización del estado estable del sistema. Las líneas discontinuas representan mínimos locales o máximos de la energía libre.

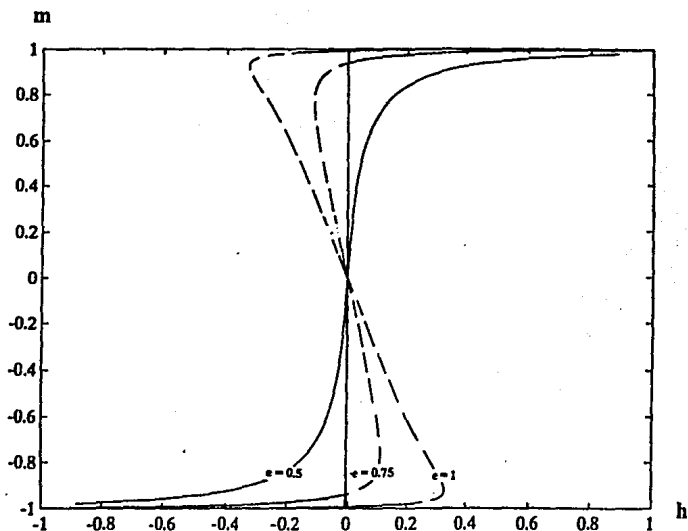


Figura V.3. Isotermas de magnetización m en función del campo magnético h en una malla de Bethe de coordinación tres.

A diferencia de las aproximaciones tipo Bragg Williams, este modelo sí presenta orden a corto alcance a campo cero y a temperaturas arriba de la crítica. Esta propiedad, medida por el valor de $\gamma_{k_0}^{++} = \gamma$ y está dada por la misma relación IV.13 de la malla lineal. Desde luego que los exponentes críticos de este modelo son los clásicos ya que todas las expresiones encontradas son analíticas.

La temperatura crítica se obtiene anulando el determinante de las segundas derivadas de la energía libre con respecto a y y $x = x_k^+$. Esto da la condición

$$V.1.7 \quad y = \frac{1}{2} \frac{e^a}{e^{-a} + e^a} = \frac{5}{4}$$

sobre el parámetro a .

Malla de Bethe, modelo de Ising con interacciones a segundos vecinos.

La extensión de este modelo para interacciones de más largo alcance es casi inmediata. Para ser concisos pensemos en un modelo de Ising con interacciones a primeros y segundos vecinos. Este modelo es de interés porque es capaz de describir situaciones físicas que no predice el modelo de Ising simple. Ya hemos visto como el modelo de Ising con interacciones ferromagnéticas es equivalente a un modelo de gas de malla. En esta equivalencia, la transición ferromagnética corresponde a la transición líquido-vapor. Cuando las interacciones son antiferromagnéticas, existe una transición de fase que va de un paramagneto a un antiferromagneto en el que los espines se arreglan en dos submallas. En una submalla los espines apuntan hacia arriba mientras que en la otra los espines apuntan hacia abajo. En la equivalencia gas de malla, una submalla tiene una ocupación mayor que la otra y el gas de malla sufre una transición orden-desorden.

La ocupación en la fase "ordenada" es no-uniforme y periódica tal como lo es la densidad en un cristal. Así la fase ordenada es un buen modelo de un sólido cristalino.

El modelo de Ising con interacciones a primeros vecinos describe, entonces, la transición líquido-vapor o la transición líquido sólido. Pero sabemos que cualquier fluido simple tiene un diagrama de fases que presenta transiciones de fase sólido-vapor, líquido-vapor y líquido sólido con un punto triple sólido-líquido-vapor y un punto crítico líquido-vapor. Un buen candidato para describir esta situación es el modelo de Ising con interacciones repulsivas (antiferromagnéticas) a primeros vecinos y con interacciones atractivas a segundos vecinos ya que las interacciones repulsivas promueven el ordenamiento en submallas y las atractivas promueven la condensación.

Cuando las interacciones a primeros y segundos vecinos son ambas repulsivas aparece un nuevo fenómeno que es el de frustración. Dividamos la malla en dos submallas κ y λ de tal forma que un sitio de la submalla κ tiene como primeros vecinos a sitios de la submalla λ y como segundos vecinos a sitios de la submalla κ . La interacción repulsiva a primeros vecinos ordenará al sistema de tal forma que, por ejemplo, la submalla κ tenga una ocupación alta mientras que la submalla λ tenga una ocupación baja (a bajas temperaturas). Si ahora prendemos la interacción repulsiva a segundos vecinos, el sistema tenderá a desordenarse ya que existe una repulsión entre vecinos de la misma submalla que genera una energía positiva y el orden promovido por las interacciones a primeros vecinos se ve frustrada por las interacciones a segundos vecinos.

Para construir la energía libre de este modelo seguimos los mismos pasos que en los incisos anteriores. Primero construyamos la expresión para el número de formas g_{AB}^{ab} en las que podemos poner (+) o no poner (-) partículas en los sitios C y D de la figura V.4 sabiendo las probabilidades de las ocupaciones múltiples de "enlaces" γ_{AB}^{ab} y de "estrellas" w_{ABCD}^{abcd} . Esto es el número de veces que se pueden arreglar γ_{AB}^{ab}

objetos arreglados en g_{ABCD}^{abcd} (con c, d = + o -) formas, es decir,

$$V.1.8 \quad g_{AB}^{ab} = \frac{(Ly_{AB}^{ab})!}{(Lw_{ABCD}^{ab++})!(Lw_{ABCD}^{ab+-})!(Lw_{ABCD}^{ab-+})!(Lw_{ABCD}^{ab--})!}$$

El numero de configuraciones posibles con la distribución correcta en toda la malla de Bethe es

$$V.1.9 \quad G = \sqrt{L \prod_{abc} \prod_k \frac{(Ly_{AB}^{ab})!}{(Lw_{ABCD}^{abcd})!}}$$

donde los productos son sobre todas las posibles ocupaciones de enlaces y estrellas contados todos una vez. En el límite para L grande, la entropía es:

$$V.1.10 \quad S = k \ln(G) = \sum_{abc} \sum_k y_{AB}^{ab} \ln(y_{AB}^{ab}) - w_{ABCD}^{abcd} \ln(w_{ABCD}^{abcd}).$$

Ahora podemos escribir las reglas de suma que relacionan a las ocupaciones de estrellas con las ocupaciones de enlaces. Estas tienen la forma:

$$V.1.11 \quad y_{AB}^{ab} = w_{ABCD}^{ab++} + w_{ABCD}^{ab+-} + w_{ABCD}^{ab-+} + w_{ABCD}^{ab--}$$

$$V.1.12 \quad w_{ABCD}^{ab++} + w_{ABCD}^{ab+-} + w_{ABCD}^{ab-+} + w_{ABCD}^{ab--} = y_{AB}^{ab}$$

y V.2.

Hay 16 distintas configuraciones para la ocupación de una estrella w_{ABCD}^{abcd} , las ecuaciones V.1.12 forman un conjunto de 11 ecuaciones linealmente independientes una vez que se intercambian A por C y A por D y se toman en cuenta las 4 posibles configuraciones de a,b.

Para escribir la energía de interacción necesitamos conocer la probabilidad de ocupación de sitios segundos vecinos. Sea

$$V.1.13 \quad Y_{AC}^{bc} = w_{ABCD}^{a+c+} + w_{ABCD}^{a-c+} + w_{ABCD}^{a+c-} + w_{ABCD}^{a-c-}$$

el promedio de esta ocupación, entonces la energía potencial promedio del modelo es:

$$V.1.14 \quad E = - \sum_{AB} \alpha (Y_{AB}^{++}) - \sum_{AC} \beta (Y_{AC}^{++})$$

Derivando la energía libre, $F = -TS + E$ con respecto a las variables independientes e igualando a cero podemos obtener las ecuaciones de Euler Lagrange que determinan los estados de equilibrio. El problema, aunque conceptualmente simple, resulta un poco engorroso dado el número de variables dependientes. Un caso especial que es de más fácil manejo algebraico es aquel en el que las repulsiones a primeros vecinos es infinitamente repulsiva ($\alpha \rightarrow -\infty$) en este caso todas las probabilidades de ocupación con dos sitios primeros vecinos ocupados son cero. En la figura V.4 mostramos los tipos de ocupación de estrellas permitidos. Ahora hay solo 9 de ellos por estrella y el número de variables independientes por estrella es 5,

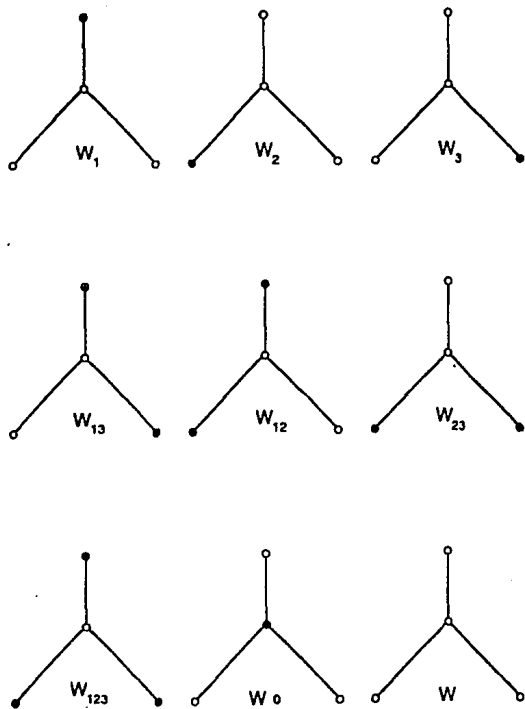


Figura V.4. Tipos de estrella permitidos cuando las interacciones a primeros vecinos son infinitamente repulsivas, en una malla de Bethe con coordinación 3.

así que hay 5 ecuaciones de Euler Lagrange. En ausencia de potencial externo inhomogéneo, las ocupaciones de estrellas de la misma clase son iguales.

En la figura V.4, sea W_1 la probabilidad de que el sitio 1 esté lleno con todos los demás vacíos en la estrella W centrada en sitio 0, W_{12} la probabilidad de que los sitios 1 y 2 estén llenos con todos los demás vacíos, W_{123} la probabilidad de que los sitios 1 2 y 3 estén ocupados con el central vacío y W la probabilidad de que todos los sitios de la estrella W estén vacíos, con la misma notación definimos las probabilidades de ocupación de las estrellas X , Y y Z con centros en los sitios 1, 2 y 3, respectivamente. Las probabilidades de ocupación, x_i , de un sitio satisfacen las reglas de suma:

$$\begin{aligned} \text{V.1.15} \quad x_0 &= X_0 + X_{05} + X_{04} + X_{045} \\ &= Y_0 + Y_{08} + Y_{07} + Y_{067} \\ &= Z_0 + Z_{08} + Z_{09} + Z_{089} \end{aligned}$$

$$x_1 = W_1 + W_{12} + W_{13} + W_{123}$$

$$x_2 = W_2 + W_{12} + W_{23} + W_{123}$$

$$x_3 = W_3 + W_{23} + W_{13} + W_{123}$$

y

$$1-x_0 = W + W_1 + W_2 + W_3 + W_{12} + W_{13} + W_{23} + W_{123}$$

Con lo que podemos escoger a las variables W_{12} , W_{13} , W_{23} , W_{123} y x_0 como independientes, para determinar las probabilidades de ocupación del sitio central. Las

ecuaciones de Euler Lagrange resultantes son:

$$V.1.16 \quad \ln(W_{123}) - \ln(W_1) - \ln(W_2) + \ln(W_3) + 2\ln(W) - 3\beta/KT = 0,$$

$$\ln(W_{12}) - \ln(W_1) - \ln(W_2) + \ln(W) - \beta/KT = 0,$$

$$\ln(W_{13}) - \ln(W_1) - \ln(W_3) + \ln(W) - \beta/KT = 0,$$

$$\ln(W_{23}) - \ln(W_2) - \ln(W_3) + \ln(W) - \beta/KT = 0,$$

$$-\ln(W) + \ln(X_0) + \ln(Y_0) + \ln(Z_0) - \ln(X) - \ln(Y) - \ln(Z) + \ln(1-x_0-x_1) +$$

$$\ln(1-x_0-x_2) + \ln(1-x_0-x_3) - 2 \ln(x_0) - \mu/KT = 0.$$

De la misma forma se pueden escribir las ecuaciones de Euler Lagrange para las ocupaciones de las estrellas más alejadas del centro. Tenemos así un sistema de relaciones de recurrencia algebraicas que relacionan la probabilidad de ocupación de un sitio con la de sus vecinos. En el caso $\beta=0$, recuperamos un modelo en el que las partículas excluyen a sus primeros vecinos, pero no se atraen entre sí. En este caso es fácil demostrar que:

$$V.1.17 \quad W_{123} = \frac{x_1 x_2 x_3}{(1-x_0)^2}$$

$$W_{12} = \frac{x_1 x_2 (1-x_3-x_0)}{(1-x_0)^2}$$

$$W_1 = \frac{x_1 x_2 (1-x_3-x_0)}{(1-x_0)^2}$$

$$W_1 = \frac{x_1 (1-x_2-x_0)(1-x_3-x_0)}{(1-x_0)^2}$$

$$W_1 = \frac{(1-x_1-x_0)(1-x_2-x_0)(1-x_3-x_0)}{(1-x_0)^2}$$

Es decir, las probabilidades de ocupación de estrellas se pueden escribir como probabilidades condicionadas. Por ejemplo, la probabilidad de que todos los sitios de una estrella estén desocupados es la probabilidad de que dos sitios en un enlace estén desocupados condicionada a que el centro esté desocupado por la probabilidad de que los dos sitios del siguiente enlace esté desocupado condicionada a que el centro esté desocupado por la probabilidad de que los dos sitios del tercer enlace estén desocupados. Esta además es la probabilidad de insertar una partícula ya que para insertarla se requiere no solo que el sitio que va a ocupar esté desocupado, sino que, debido a su interacción repulsiva, todos sus primeros vecinos estén a su vez desocupados.

Regresando a las ecuaciones V.1.16, como la interacción a primeros vecinos es repulsiva se espera que, a concentraciones grandes, las partículas del sistema se ordenen en dos submallas. Entonces las probabilidades W_{12} , W_{13} , W_{23} son iguales pero distintas de las probabilidades X_{05} , X_{08} , X_{58} que son iguales entre sí, por ejemplo. Tomando esto en cuenta S. Katsura ⁽²⁹⁾ ha resuelto (para $\beta < 0$) el sistema de ecuaciones V.1.16. Katsura encuentra dos soluciones que describen fases fluidas (líquido y vapor) y otra solución que describe a un sólido. Las fases fluidas tienen una isoterma tipo van der Waals con una temperatura crítica $T_c = 1.616|\beta|$. La solución cristalina tiene un punto tricrítico a la temperatura $T_t = 3.4125|\beta|$ que divide la línea de transición en dos partes. La de baja temperatura en la que la transición es de primer orden y la de alta temperatura en la que la transición es de segundo orden. A bajas

temperaturas, la densidad del fluido en equilibrio con el cristal es muy pequeña y la transición líquido-vapor queda enmascarada por la fase sólida. Para obtener las tres transiciones se requiere, entonces, de atracciones de más largo alcance o de repulsiones de corto alcance más débiles.

La solución general de este modelo con interacciones a segundos vecinos no se encuentra en la literatura.

V.2 MODELO DE UNA MEZCLA CON PARTÍCULAS DE DIFERENTES TAMAÑOS

En la sección IV.3 encontramos las ecuaciones de estado de un modelo de mezcla con dos tipos de partículas en una malla lineal: las partículas por a que se atraen entre sí a primeros vecinos y las otras, grandes, denotadas por A , excluyen la ocupación de sus vecinos cercanos. Es de esperar que en una malla de Bethe este modelo muestre dos tipos de transiciones de fase, una de orden desorden, cuando la concentración del componente A es grande y otra tipo líquido vapor cuando la concentración del componente A es pequeña.

Para tratar a este modelo adecuadamente es necesario subdividir la malla en dos submallas. Así sea x_a el promedio de la concentración del componente a en una submalla y x_A el que corresponde a la otra submalla. con una notación semejante para el componente A y para la concentración de sitios vacíos. Siguiendo los argumentos

de la sección IV.3 las ecuaciones de estado del modelo son ahora:

$$V.2.1 \quad KT \ln \frac{y^{aa} y^{00}}{y^{0a} y^{a0}} = \varepsilon$$

$$KT \ln \frac{(y^{a0})^3 (x^0)^2}{(y^{00})^3 (x^a)^2} = \mu_a = KT \ln \frac{(y^{0a})^3 (\chi^0)^2}{(y^{00})^3 (\chi^a)^2}$$

$$KT \ln \frac{(x^0)^2 x^A}{(y^{00})^3} = \mu_A = KT \ln \frac{(\chi^0)^2 \chi^A}{(y^{00})^3}$$

donde

$$V.2.2 \quad y^{00} = 1 - x^a - \chi^a - x^A - \chi^A + y^{aa}$$

$$y^{a0} = x^a - y^{aa} \quad y \quad y^{0a} = \chi^a - y^{aa}$$

y y^{aa} es el promedio de ocupación con dos partículas a en dos sitios primeros vecinos.

A diferencia del problema unidimensional, las ecuaciones de estado V.2.2 muestran los típicos columpios de van der Waals que indican una transición de fase. En la figura V.5 se muestran las superficies de potencial químico μ_A contra composición del componente a en el caso de un fluido uniforme, indicando una

transición de primer orden. La figura V.5 se obtuvo despejando a y^{*a} de la primera de las ecuaciones V.2.1 y sustituyendo en la segunda de las ecuaciones V.2.1, para una concentración del componente A pequeño y una temperatura con $kT = \epsilon/4.4$.

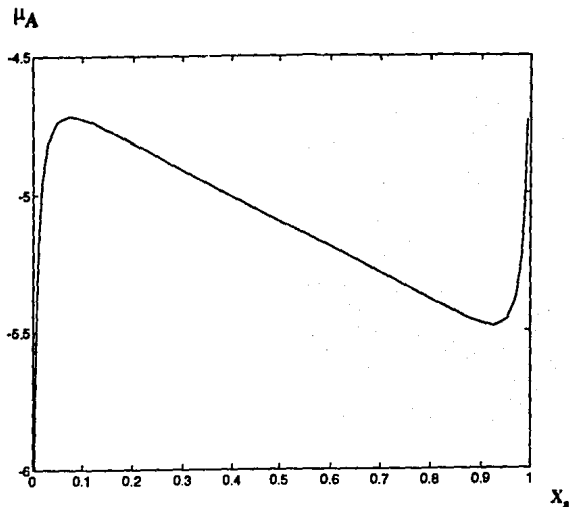


Figura V.5. Columpios de van der Waals en la transición líquido vapor de un modelo con dos tipos de partículas en malla de Bethe.

Este modelo presenta también transiciones de fase del tipo orden-desorden, a concentraciones pequeñas del componente a. Así, en el límite de cero concentración del componente a, se encuentra que existe una bifurcación de las soluciones uniformes de las ecuaciones V.2.1 que representa soluciones ordenadas en

submallas. Esta bifurcación se encuentra con una composición de $A=333$.

Linealizando las dos últimas ecuaciones V.2.1 para δ y Δ pequeñas con

$$V.2.3 \quad \chi^a = x^a + \delta \quad \text{y} \quad \chi^A = x^A + \Delta$$

las ecuaciones para las bifurcaciones son:

$$V.2.4 \quad \begin{aligned} &(-x^a x^A - 2x^a y^{aa})\delta + x^a(x^a - y^{aa})\Delta = 0 \\ &-2\delta + (1 - x^a - 3x^A)\Delta = 0 \end{aligned}$$

que tienen solución sólo si el determinante de los coeficientes de δ y Δ es cero.

Cuando existen columpios de van der Waals, es usual definir las curvas espinodales. Estas curvas representan puntos en los que existen inestabilidades termodinámicas y en los que las soluciones de las ecuaciones de estado representan puntos silla o máximos del potencial gran canónico cuando este es graficado en función de los parámetros de orden que son linealmente independientes. En la figura V.6 se muestran estas espinodales (en el espacio de potenciales químicos μ_a y μ_A) junto con las curvas de bifurcación de fases ordenadas en submallas. En la rama marcada con a, estados (estables o metaestables) que representan a un fluido rico en el componente a se vuelven inestables. En la rama marcada con b estados (estables o metaestables) ricos en el componente A se vuelven inestables. Entonces en toda la región entre las ramas a y b existen dos mínimos del potencial gran canónico y se tiene la posibilidad de equilibrio entre dos fases, una rica en a y otra rica en A. La curva punteada indica el lugar geométrico de los puntos en los que el potencial gran

canónico tiene el mismo valor para los dos estados. Por otro lado la rama marcada con c, en la figura V.6, muestra el lugar geométrico de los puntos de bifurcación de fases ordenadas. Así la mezcla tiene un diagrama de fases como se muestra en la figura V.7, con transiciones de fase de primer orden que van de estados ordenados ricos en A a estados desordenados ricos en a, transiciones de fase que van de estados desordenados ricos en a a estados desordenados pobres en a y transiciones de fase de segundo orden que van de estados desordenados pobres en a a estados ordenados al aumentar la concentración del componente A.

En la figura V.8 se muestran las espinodales, en espacio de potenciales químicos, para una temperatura mayor que la correspondiente a las figuras V.6 y V.7. Ahí se muestra como aparece un punto crítico de las transiciones de primer orden de fases desordenadas ricas y pobres en el componente a, tipo líquido vapor. El diagrama de fases correspondiente, en espacio de concentraciones se muestra en la figura V.9.

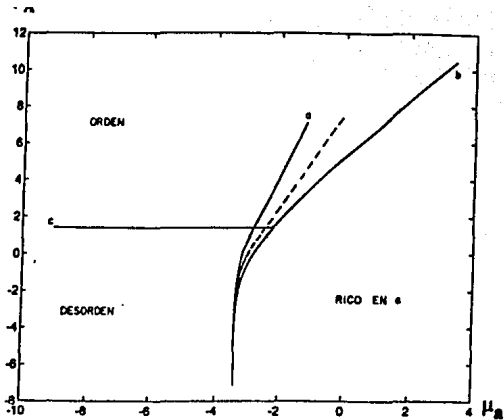


Figura V.6 Curvas espinodales (a y b) y bifurcaciones de fases ordenadas (c) con $c/kT = 1.8$, en el espacio de potenciales químicos. La curva punteada indica las transiciones de primer orden.

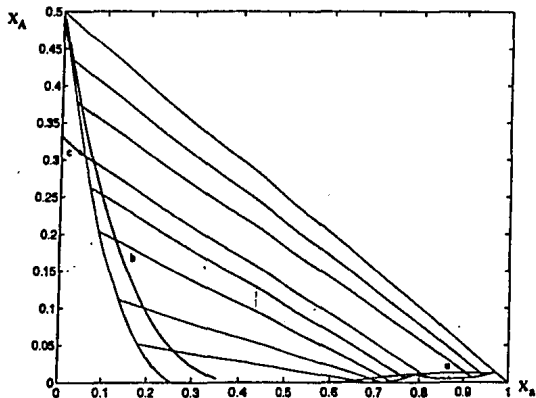


Figura V.7 Diagrama de fases a una temperatura de $c/kT = 1.8$, en el espacio de concentraciones

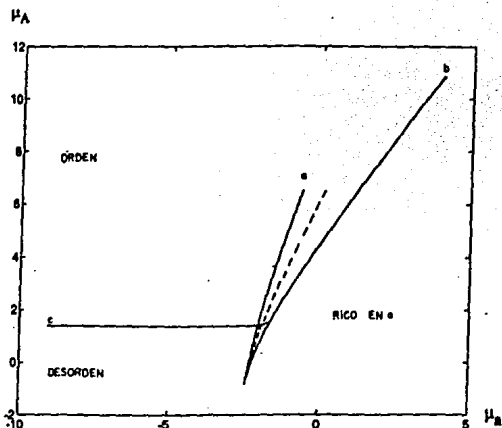


Figura V.8 Curvas espinodales (a y b) y bifurcaciones de fases ordenadas (c) con $c/kT=2.25$, en el espacio de potenciales químicos. La curva punteada indica las transiciones de primer orden.

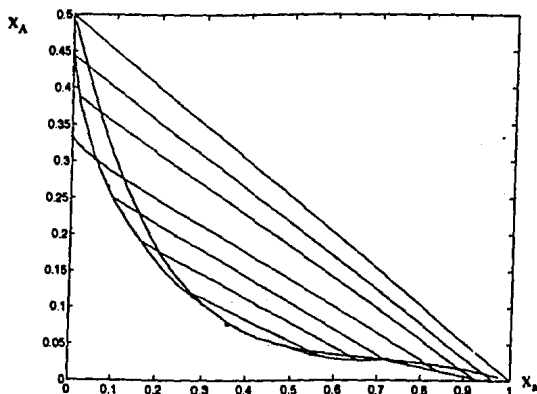


Figura V.9 Diagrama de fases a una temperatura de $c/kT=2.25$, en el espacio de concentraciones

VI. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis hemos reseñado algunos de los conceptos importantes en el campo de la mecánica estadística, haciendo énfasis en el estudio de las transiciones de fase. Hemos también discutido algunos de los métodos para la solución de modelos mecánico estadísticos.

El modelo más simple, en física estadística, es el modelo de Ising y lo hemos discutido con algún detalle resaltando su relación con el modelo de gas de mallas, que describe parte del comportamiento de fluidos simples.

En el capítulo IV se describe un método de solución, basado en el método de Kikuchi de cúmulos, para obtener todo el comportamiento de sistemas macroscópicos en una dimensión. La forma de presentación, esperamos, es tal que se puede generalizar fácilmente a otros modelos que los presentados aquí. Se describe con cierto detalle la generalización del modelo de Ising para incluir interacciones a segundos vecinos y se incluye el caso interesante de potenciales de exclusión. Además hemos encontrado las ecuaciones de estado para una mezcla binaria, que corresponde a otra tipo de generalización del modelo de Ising: aquí hay tres tipos de ocupación por sitio y el modelo se puede clasificar como uno de Ising con espín 1. Presentamos, con cierto detalle, la solución al modelo de barras duras, ya que este modelo resulta importante en teorías de funcionales de la densidad para fluidos inhomogéneos.⁽³⁰⁾

Finalmente, en el capítulo V, abordamos el caso de modelos en mallas de Bethe. La misma metodología que se utilizó en el capítulo anterior, permite la solución exacta y la generalización, al modelo de Ising, a interacciones de más largo alcance y

a modelos con espín mayor que $1/2$. Este ejercicio resulta interesante, e instructivo ya que estos modelos en malla de Bethe sí presentan transiciones de fase y su descripción permite una primera aproximación a los diagramas de fase de modelos complejos cuya solución no es accesible en otro tipo de mallas. Así nos planteamos la solución de los modelos resueltos en el capítulo IV. En particular el modelo de una mezcla binaria con partículas de dos tamaños produce un diagrama de fases complejo en el que puede haber coexistencia de dos fases uniformes (líquido vapor) coexistencia de fases uniformes con fases ordenadas (vapor sólido) y transiciones de fase de segundo orden tipo orden desorden.

Esperamos que este trabajo sea de utilidad para estudiantes que se inician en el terreno fascinante de las transformaciones de fase y que presentados frente a algún modelo requieran de una metodología que permita, aunque sea en una malla poco realista, una solución exacta a dicho modelo.

Bibliografia

- 1.- Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. R.J. Baxter, Academic Press 1982.
- 2.- Bragg, W.L. and Williams, E.J., Proc. Roy. Soc. A145, 699-730 (1934)
- 3.- Bethe, H. A. Proc Roy. Soc. A150, 552-75 (1935)
- 4.- Guggenheim, E.A. Proc. Roy. Soc. A148, 304-12 (1935)
- 5.- Kikuchi, R., Phys. Rev. 81, 988-103 (1951)
- 6.- Kirkwood, J.G., J. Chem. Phys. 3, 300-3 (1935)
- 7.- van Leeuwen, J.M.J., Groeneveld J. and De Boer, J., Physica 25, 792-808 (1959)
- 8.- Percus, J.K. and Yevick, G.J., Phys. Rev. 110, 1-13 (1958)
- 9.- Sykes, M.F., Essam, J.W. and Gaut, E.S., J. Math Phys., 6, 283-94 (1965)
- 10.- Kadanoff, L.P., Physics 2, 263-72 (1966).
Wilson, K.G., Phys. Rev. B4, 3174-205 (1971)
- 11.- Fisher, M.E., Rev. Mod. Phys. 46, 597-616 (1974)
- 12.- Kadanoff, L.P. et., al., "Phase Transitions and Critical Phenomena". Domb C. and Green, M.S., eds. Vol. 5A, pp. 1-34 Academic Press London (1976)
- 13.- Van Hove, L. Physica 16, 137-43 (1950)
Lieb, E.H. and Mattis, D.C. "Mathematical Physics in one Dimension". Academic Press New York and London (1966)
- 14.- Lenard, A., J. Math. Phys., 2, 682-93 (1961).
Baxter, R.J., Proc. Cam. Phil. Soc. 59, 779-87 (1963)
- 15.- Kunz, H., Ann. Phys. (N.Y.) 85, 303-35 (1974)
- 16.- Fisher, M.E. and Felderhof, B.V., Ann. Phys. (N.Y.) 58, 176-300 (1970)
Fisher, M.E. Commun. Math. Phys., 26, 6-14 (1972)

- 17.- Kac, M. Uhlenbeck, G.E. and Hemmer, P.L., J. Math Phys., 4, 216-247.(1963)
- 18.- Birgenau, R.J. Guggenheim, H.J. and Shirane, G., Phys. Rev. B8, 304-11 (1973)
- 19.- Kanamury, J., Progr. Theor. Phys., 20, 8090-908 (1958)
- 20.- Wrege, D.E., Spooner, S. and Gersch, H.A., American Institute of Physcs,
Conference Proceedings 5 1334-8 (1972)
- 21.- Widom, B. J. Chem. Phys., 43, 3892-7 and 3898-905 (1965)
- 22.- Kac, M. Uhlenbeck, G.E. and Hemmer, P.L., J. Math Phys., 5, 60-84.(1964)
- 23.- Kikuchi R. Phys. Rev., 81, 988-1003 (1951)
- 24.- Percus, J.K., J. Stat Phys., 28, 67-81 (1982)
- 25.- Evans, R. Advances in Physics Vol. 28, 143-200, (1979).
- 26.- Percus, J.K., J. Stat. Phys. 15, 505 (1978)
- 27.- Robledo, A., J. Chem. Phys., 72, 1701 (1980)
Robledo, A. and Varea, C., J. Stat. Phys., 63, 988 (1991)
- 28.- Runnels, L.K., J. Math Phys. 8, 2081-7 (1967)
- 29.- Katsura, S., J. Phys A 8, 252 (1975).
- 30.- R. Evans, en Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids, Capitulo 3 de
Fundamentals of Inhomogeneous Fluids. Editado por D. Henderson, Dekker,1992.