

1.2 Mecánica Estadística de las Transiciones de Fase Continuas

En esta sección vamos a analizar algunos aspectos formales de la Mecánica Estadística que son de importancia en la descripción de los fenómenos críticos.

Vamos a especificar el sistema como cierta muestra del espacio Ω , en la cual se define el Hamiltoniano H_Ω o simplemente H . El volúmen del sistema es $V(\Omega)$ y el área de su superficie $S(\Omega)$. Vamos a asumir que el tamaño del sistema esta caracterizado por cierta dimensión lineal L , de tal manera que $V(\Omega) \propto L^d$ y $S(\Omega) \propto L^{d-1}$. A menos que se especifique lo contrario, vamos a considerar los sistemas solo dentro de la Mecánica Estadística Clásica, esto es, vamos a asumir que el estado microscópico del sistema esta completamente determinado por un conjunto de variables (continuas o discretas) asociadas con cada partícula, en lugar de vectores de estado en un espacio de Hilbert. El motivo de esto se encuentra asociado con la divergencia de la longitud de correlación en el entorno de un punto crítico; siendo esta la escala espacial relevante en la cual ocurren estos fenómenos, los efectos cuánticos no tendrán una influencia relevante y pueden ser despreciados, *aún cuando el fenómeno subyacente que genera el comportamiento crítico es de origen cuántico* (tal como en el ferromagnetismo o en la transición del He superfluido).

Vamos a escribir el Hamiltoniano de la forma

$$-\beta H_\Omega = \sum_n K_n \Theta_n \quad (1.12)$$

donde $\beta \equiv 1/k_B T$, las cantidades K_n se denominan *constantes de acoplamiento* y Θ_n , que llamaremos *operadores locales*, son combinaciones de funciones de las variables de estado microscópicas del sistema. Por ejemplo, en el caso de un sistema magnético, las variables de estado son los spines \vec{s}_i definidos en cada sitio de una red cristalina en Ω ; los operadores locales se construyen entonces como combinaciones de las variables de spin, esto es, $\Theta_1 = \sum_i \vec{s}_i$, $\Theta_2 = \sum_{i,j} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$, etc. Las constantes de acoplamiento resultan entonces combinaciones de parámetros externos

(temperatura, campo magnético, etc) y parámetros microscópicos (ej., constantes de intercambio). Por ejemplo, en el caso de spines, el término Zeeman de interacción con un campo magnético externo de módulo B genera una constante $K_1 = \beta B$. Vamos a denotar el conjunto de constantes de acoplamiento como $[K] \equiv \{K_n\}$.

Vamos a escribir la función partición del sistema como⁴

$$Z[K] = \text{Tr} e^{-\beta H_\Omega} \quad (1.13)$$

donde Tr denota de manera formal una “suma sobre todos los posibles grados de libertad del sistema” (una integral múltiple en el caso de variables continuas). Por ejemplo, en el caso de un sistema magnético con spines discretos, Tr denota una suma sobre todos los posibles valores de cada una de las variables de spin. La energía libre resulta entonces

$$F_\Omega[K] = -k_B T \ln Z \quad (1.14)$$

donde toda la información termodinámica del sistema se encuentra contenida en las derivadas de F_Ω con respecto a las diferentes constantes de acoplamiento K_n .

1.2.1 El límite termodinámico

Un punto muy importante en el estudio de las transiciones de fase es la existencia del límite termodinámico, de manera que vamos a analizarlo con un poco de detalle. La experiencia nos muestra que para la mayoría de los sistemas la energía libre es extensiva para sistemas suficientemente grandes, de manera que $F_\Omega \propto V(\Omega)$. Para un sistema finito podemos por lo tanto esperar que

$$F_\Omega = V(\Omega)f_b + S(\Omega)f_s + \mathcal{O}(L^{d-2})$$

⁴En general no vamos a especificar el ensamble en el cual estamos trabajando, siendo la elección de este dictado por las conveniencias del problema. Así, vamos a denotar de manera genérica por Z la función de partición que corresponda, canónica o gran canónica. En este último caso el término de potencial químico simplemente añade otra constante de acoplamiento $\beta\mu$ al Hamiltoniano (1.12).

donde f_b es la *energía libre por unidad de volumen* (el subíndice b proviene de la palabra inglesa “bulk”) y f_s es la *energía libre superficial por unidad de área*. Podemos entonces definir estas cantidades como:

$$f_b[K] = \lim_{V(\Omega) \rightarrow \infty} \frac{F_\Omega[K]}{V(\Omega)} \quad (1.15)$$

siempre que el límite exista y sea independiente de Ω . En el caso de un sistema definido en una red cristalina suele ser mas conveniente definir la *energía libre por sitio* :

$$f_b[K] = \lim_{N(\Omega) \rightarrow \infty} \frac{F_\Omega[K]}{N(\Omega)} \quad (1.16)$$

donde $N(\Omega)$ es el número de sitios en la red. La energía libre f_b describe las propiedades extensivas del sistema, pero no describe efectos de superficie o de tamaño finito. Esta información puede obtenerse de la energía libre superficial:

$$f_s[K] = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{F_\Omega[K] - V(\Omega)f_b[K]}{S(\Omega)} \quad (1.17)$$

siempre que el límite exista y sea independiente de Ω .

La existencia de estos límites no es trivial. De hecho, existen muchos sistemas importantes en la naturaleza para los cuales este límite no existe y por lo tanto no son extensivos. Para que un sistema sea extensivo las fuerzas microscópicas deben satisfacer ciertas condiciones y el límite debe ser tomado con mucho cuidado. Veamos un ejemplo del tipo de condiciones para las cuales el límite no existe.

Supongamos un sistema de partículas que interactúan de a pares mediante un potencial dependiente de la distancia entre ellas $\vec{r} - \vec{r}'$ de la forma:

$$U(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{A}{|\vec{r} - \vec{r}'|^\sigma}$$

donde A es una constante y σ es un exponente positivo. Este tipo de interacciones decaen con la distancia mediante una ley de potencia, donde σ regula la variación de este decaimiento. Conocemos varios ejemplos célebres de este tipo de interacciones:

interacciones de Coulomb entre partículas cargadas ($\sigma = 1$) y las interacciones Newtonianas ($\sigma = 1$). Existen varias otras menos conocidas.

La energía total de este sistema viene dada por

$$E_{\Omega} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d^d r d^d r' \rho(\vec{r}) U(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') \quad (1.18)$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad de partículas en la posición \vec{r} . Supongamos por simplicidad que Ω es una hiperesfera de radio R en d dimensiones. A temperatura cero la energía libre es igual al mínimo de la energía interna. Para un sistema homogéneo podemos asumir que este estado tendrá una densidad uniforme $\rho(\vec{r}) = \rho$ y la energía será:

$$E(R) = \frac{A\rho^2}{2} \int_{\Omega} d^d r d^d r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^{\sigma}} \quad (1.19)$$

Haciendo un cambio de variables $\vec{r} = R\vec{x}$ y $\vec{r}' = R\vec{y}$, Ω se transforma en la hiperesfera de radio unidad. Esto nos permite extraer la dependencia de E en el tamaño R :

$$E(R) = \frac{A\rho^2}{2} R^{2d-\sigma} C \quad (1.20)$$

donde C es una constante independiente de R :

$$C = \int_{R=1} d^d x d^d y \frac{1}{|\vec{x} - \vec{y}|^{\sigma}} \quad (1.21)$$

Tenemos por lo tanto que

$$E_b = \frac{E(R)}{V(R)} = \frac{A\rho^2 C R^{2d-\sigma}}{2V_d R^d} \sim R^{d-\sigma} \quad (1.22)$$

donde V_d es el volumen de la hiperesfera de radio unidad en d dimensiones. En el límite termodinámico E_b diverge, a menos que $\sigma > d$. Que ocurre en el caso $\sigma = d$? De hecho, debemos ser un poco más cuidadosos en el análisis anterior, ya que la integral sobre la esfera unidad representada por C puede no ser convergente. El problema es que el integrando en la Ec.(1.21) es divergente para $\vec{x} = \vec{y}$, y esta divergencia no es integrable para $\sigma > d$. Esto no es muy problemático, ya que para

potenciales de interacción físicos debemos asumir que las partículas no se tocan, lo cual puede representarse añadiendo al potencial una interacción de “carozo duro”, esto es, $U(r) = \infty$ para $r \leq a$ y $U(r) \propto 1/r^\sigma$ para $r > a$. Con esta restricción podemos calcular la integral de la Ec.(1.21) usando el cambio de variables:

$$\vec{u} = \vec{x} - \vec{y}$$

$$\vec{v} = \frac{1}{2}(\vec{x} + \vec{y})$$

cuyo Jacobiano es igual a uno. Dado que el integrando no depende de \vec{v} , la integral en esta variable simplemente nos da el volúmen de la hiperesfera unitaria V_d . Dado que la distancia mínima de $|\vec{r} - \vec{r}'|$ es a , el valor mínimo de $|\vec{u}|$ será a/R . Así

$$C = V_d S_d \int_{a/R}^2 du u^{d-1-\sigma} = V_d S_d \begin{cases} \frac{1}{d-\sigma} \left(2^{d-\sigma} - \left[\frac{a}{R} \right]^{d-\sigma} \right) & \text{para } d \neq \sigma \\ \ln \left(\frac{R}{a} \right) + \ln 2 & \text{para } d = \sigma \end{cases} \quad (1.23)$$

de donde, para $R \gg 1$

$$E_b = \frac{A\rho^2 S_d}{2^{1+\sigma-d}} \begin{cases} \frac{1}{d-\sigma} \left(R^{d-\sigma} - \left(\frac{a}{2} \right)^{d-\sigma} \right) & \text{para } d \neq \sigma \\ \ln \left(\frac{R}{a} \right) & \text{para } d = \sigma \end{cases} \quad (1.24)$$

de donde vemos que el límite termodinámico solo existe para $\sigma > d$, lo cual excluye las interacciones gravitatorias y las interacciones coulombianas entre partículas cargadas del mismo signo. En el caso de partículas cargadas de diferente signo, donde la carga total es nula, el límite termodinámico existe debido a efectos de apantallamiento. Otro sistema relacionado es del de un conjunto de dipolos magnéticos. Las interacciones dipolo–dipolo decaen como $1/r^3$ para distancias grandes, lo cual significa de acuerdo con el análisis anterior que el límite termodinámico no existe en este caso. No obstante, las interacciones dipolares no dependen solo de la distancia, como también de la orientación relativa de los dipolos la cual tiende a favorecer la formación de dominios, haciendo que la existencia de este límite no sea trivial. De

hecho, se demuestra que el mismo existe. Este último resultado se conoce como Teorema de Griffiths⁵.

Ahora bien, que importancia tienen estas consideraciones en el estudio de los fenómenos críticos? Por lo que hemos expuesto en secciones anteriores un fenómeno crítico significa básicamente una singularidad en la energía libre dada por

$$e^{-\beta F} = \text{Tr } e^{-\beta H}.$$

Dado que el Hamiltoniano H es usualmente una función analítica de todos sus parámetros, es claro que un comportamiento no-analítico resulta imposible si la traza se realiza sobre un número *finito* de grados de libertad. En otras palabras, una transición de fase (incluyendo las discontinuas) solo ocurre en un sistema *infinito*, es decir, en el límite termodinámico. Sin embargo, los sistemas reales son siempre finitos, aunque con un número muy grande de partículas ($\sim 10^{23}$). Como es posible entonces la existencia de transiciones fase? Estrictamente las transiciones de fase no existen en el sentido en que las hemos definido desde el formalismo de la Mecánica Estadística. No obstante, esta descripción formal nos brinda una excelente aproximación del fenómeno real. Si dispusiéramos de una resolución instrumental perfecta, en efecto podríamos observar que las divergencias, por ejemplo en el calor específico, no son tales sino que presentan un máximo finito para algún valor de la temperatura. La resolución instrumental necesaria para observar esto depende del tamaño del sistema. Para entender esto recordemos que una de las características distintivas (y, como veremos mas adelante, la mas importante) de un fenómeno crítico es la divergencia en la longitud de correlación $\xi(T)$ al aproximarnos del punto crítico. Lejos del punto crítico ξ toma valores pequeños $\xi \ll L$. Dado que las correlaciones decaen exponencialmente, para un sistema razonablemente grande, tal que los efectos de superficie puedan ser despreciados, el comportamiento global no será diferente al de un sistema infinito (las partículas en el volúmen no se “enteran” de que existe un borde). A medida que nos acercamos al punto crítico ξ crece,

⁵R. B. Griffiths, Phys. Rev. **176**, 655 (1968); S.Banerjee, R. B. Griffiths and M. Widom, J. Stat. Phys.**93**, 109 (1998)

pero este crecimiento no puede ser indefinido, ya que ξ no puede ser superior a L . De esta manera, cuando $\xi \sim L$ los efectos de borde cobran relevancia y observaremos un apartamiento del comportamiento predicho por el límite termodinámico. Podemos obtener una estimación del valor de la resolución necesaria para observar esto en sistemas reales si recordamos que

$$\xi \approx \xi_0 |t|^{-\nu} \quad \text{donde} \quad t \equiv \frac{T - T_c}{T_c}$$

donde ξ_0 es el valor de la longitud de correlación lejos del punto crítico. Para ferromagnetos uniaxiales y fluidos tenemos que $\nu = 2/3$ y $\xi_0 < 10\text{Å}$. Para un sistema con $L = 1$ cm tenemos entonces que $\xi = L$ cuando la temperatura reducida es $t \approx 10^{-11}$. Es claro entonces que con la resolución experimental disponible en general el comportamiento observado será indistinguible del predicho teóricamente. Por otro lado, en simulaciones numéricas de fenómenos críticos, los tamaños accesibles L son bastante mas modestos, siendo usualmente un múltiplo pequeño de ξ_0 y los efectos de tamaño finito deben ser tomados en cuenta cuidadosamente a fin de inferir correctamente el comportamiento de sistemas macroscópicos.

1.2.2 Modelos

Gran parte del conocimiento acerca de los fenómenos críticos se obtiene a través del uso de modelos microscópicos, los cuales representan una versión idealizada de las partículas constituyentes de los materiales y sus interacciones. Al igual que en otras áreas de la física, en la construcción de modelos en Mecánica Estadística se intenta obtener una representación lo mas simplificada posible de los sistemas reales, manteniendo las características esenciales que determinan las propiedades macroscópicas de los mismos. La existencia de universalidad en el comportamiento crítico posibilita una simplificación adicional, ya que las propiedades en el entorno del punto crítico son básicamente independientes de la mayoría de los detalles. De esta manera, se trata de formular para cada clase de universalidad el modelo *mínimo* que describa correctamente las propiedades críticas. En el contexto de la Mecánica Estadística

un modelo se encuentra completamente definido a través de un Hamiltoniano. Lejos de la criticalidad estos modelos pueden resultar insuficientes para describir la física del sistema y será necesario introducir parámetros adicionales en el Hamiltoniano.

En este curso nos concentraremos fundamentalmente en sistemas magnéticos, ya que los modelos asociados permiten un tratamiento teórico mucho más simple. Nuevamente, esto se justifica en base a la universalidad del comportamiento crítico. Por otra parte, varios de estos modelos pueden adaptarse para la descripción de sistemas no magnéticos.

Vamos a dar a continuación una breve descripción de algunos de los modelos más utilizados. A lo largo de este curso iremos profundizando en las propiedades de algunos de ellos.

- **El modelo de Ising**

Este es un modelo que describe un ferromagneto o antiferromagneto uniaxial en una red cristalina. Es el modelo más simple que exhibe un fenómeno crítico y fue introducido en 1925 por Lenz e Ising⁶, quienes mostraron que no presenta transición de fase a temperatura finita en $d = 1$, concluyendo erróneamente que esta propiedad se cumplía para dimensión arbitraria y por lo tanto no era adecuado para describir sistemas reales. Además de su enorme simplicidad (relativa) tiene la enorme ventaja de que es uno de los pocos para los cuales se conoce su solución exacta (no completa) en dos dimensiones, lo cual permite poner a prueba diferentes teorías y métodos. Gran parte del curso estará basada en este modelo, de manera que iremos analizando sus diferentes propiedades a lo largo del curso. Aquí presentaremos solo algunas de sus propiedades más generales.

Consideremos Ω una red de Bravais en d dimensiones con N sitios, cada uno de los cuales tiene asociada una variable de spin clásica discreta $S_i = \pm 1$, donde el índice i denota un sitio de la red $i = 1, \dots, N$. Estas variables representan las dos posibles orientaciones de un momento magnético asociado a un spin $1/2$

⁶E. Ising, *Beitrag zur theorie des ferromagnetismus*, Z. Phys. **31**, 253 (1925)

en la dirección del eje fácil de magnetización. El número total de estados de este sistema es 2^N . En una versión más general que la original el Hamiltoniano de Ising se presenta como

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - \sum_{i \in \Omega} B_i S_i \quad (1.25)$$

donde la suma $\sum_{(i,j)}$ corre sobre todos los pares diferentes de sitios de Ω y las constantes de acoplamiento J_{ij} representan interacciones genéricas entre pares de spines, pudiendo estas incluir interacciones de intercambio, dipolares, etc.. Las constantes B_i corresponden al acoplamiento Zeeman de los spines con un campo magnético externo inhomogéneo, el cual en principio puede ser diferente para cada sitio. Esto último, más que corresponder a una realidad física, es una conveniencia matemática como veremos enseguida. En el caso de un campo homogéneo $B_i = B \forall i \in \Omega$, B representa la componente del campo magnético externo en la dirección del eje fácil de magnetización. En el caso en que $J_{ij} \geq 0$ para todo par de sitios (i, j) el modelo describe un *ferromagneto*, ya que el estado de mínima energía corresponde a una configuración con todos los spines alineados en la misma dirección. Para este sistema la operación Tr representa:

$$\sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} \equiv \sum_{\{S_i=\pm 1\}}$$

y la energía libre está dada por

$$F = -k_B T \ln \text{Tr} e^{-\beta H}$$

La inclusión de un campo inhomogéneo en el Hamiltoniano nos permite calcular diversos promedios mediante diferenciación directa de F . Por ejemplo:

$$\langle S_i \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} S_i e^{-\beta H} = - \frac{\partial F}{\partial B_i}.$$

También es fácil verificar que la función de correlación conectada resulta

$$C_c^{(2)}(i, j) \equiv \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle = -k_B T \frac{\partial^2 F}{\partial B_i \partial B_j}$$

Por otra parte, si consideramos un sistema homogéneo $B_i = B \forall i$ y $J_{ij} = J(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$, tenemos que

$$-\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial B} = \frac{1}{NZ} \text{Tr} \left[\left(\sum_i S_i \right) e^{-\beta H} \right] = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i S_i \right\rangle = m$$

donde $m = \langle S_i \rangle \forall i$ es la magnetización por spin (parámetro de orden) en un sistema homogéneo. Además

$$\begin{aligned} \chi &= -\frac{1}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \\ &= \frac{1}{N} \left[-\frac{\beta}{Z} \left\langle \sum_i S_i \right\rangle \text{Tr} \left[\left(\sum_j S_j \right) e^{-\beta H} \right] + \frac{\beta}{Z} \text{Tr} \left[\left(\sum_i S_i \right) \left(\sum_j S_j \right) e^{-\beta H} \right] \right] \\ &= \frac{\beta}{N} \sum_{i,j} [\langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle] \\ &= \frac{\beta}{N} \sum_{i,j} C_c^{(2)}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \end{aligned} \quad (1.26)$$

La relación (1.26) es un caso particular de lo que se conoce como *Teorema de Fluctuación-Disipación*, ya que conecta la respuesta del sistema a una perturbación externa (campo) con las fluctuaciones del sistema. Por otra parte, si llamamos $M \equiv \sum_i S_i$ a la magnetización *microscópica*, la expresión anterior puede reescribirse como

$$\chi = \frac{\beta}{N} \left[\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right] \quad (1.27)$$

Esta última fórmula es de enorme utilidad en los cálculos mediante simulaciones numéricas, ya que permite estimar la susceptibilidad directamente de las fluctuaciones en la magnetización, sin necesidad de calcular la energía libre y derivarla.

Para analizar la existencia del límite termodinámico en este modelo podemos usar el mismo tipo de argumento que antes. Tomemos por ejemplo el caso ferromagnético a campo nulo. El estado fundamental por spin viene dado por $\sum_{j \neq i} J_{ij}$ para un sistema homogéneo, cantidad que tiene que ser finita en el límite $N \rightarrow \infty$ para que exista el límite termodinámico. De hecho, puede demostrarse que para interacciones arbitrarias $J(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ la condición necesaria para la existencia del límite termodinámico es:

$$\sum_{j \neq i} |J_{ij}| < \infty$$

Por ejemplo, si

$$J_{ij} = \frac{A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^\sigma}$$

puede mostrarse que, al igual que en el ejemplo anterior, que el límite termodinámico solo existe cuando $\sigma > d$.

Notemos que para el caso de campo nulo $B_i = 0$ el Hamiltoniano (1.25) es invariante ante una reflexión del eje de magnetización, esto es, ante un cambio global de signo de los spines $S_i \rightarrow -S_i \quad \forall i$.

Consideremos ahora el modelo con interacciones a primeros vecinos, esto es,

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_i S_i \quad (1.28)$$

donde $\sum_{\langle i,j \rangle}$ denota una suma sobre todos los posibles pares diferentes de sitios primeros vecinos. Este es el modelo original formulado por Lenz e Ising. En el caso $B \neq 0$ un cambio global en el signo de los spines resulta equivalente a invertir el campo externo $B \rightarrow -B$. Si calculamos la función partición:

$$Z(J, B, T) = \sum_{\{S_i = \pm 1\}} \exp \left(\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + \beta B \sum_i S_i \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\{S_i=\pm 1\}} \exp \left(\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \beta B \sum_i S_i \right) \\
&= Z(J, -B, T)
\end{aligned}$$

de donde concluimos que la energía libre por spin es una función par del campo externo $f(B, T) = f(-B, T)$.

Consideremos ahora el Hamiltoniano (1.28) con $B = 0$ y $J < 0$. En este caso la configuración ferromagnética con todos los spines alineados resulta el máximo absoluto de la energía. El mínimo absoluto debería corresponder ahora a una configuración en la cual todo par de spines primeros vecinos se encuentran **anti-alineados**. Es esto posible? Depende de la red. Evidentemente es posible en la red unidimensional, como se muestra en la Fig.(1.6). También es posible en la red cuadrada como se muestra en la Fig.(1.7). ¿Qué tienen en común estas redes? En ambos casos podemos dividir la red en dos subredes A y B, tal que todo sitio de una de las subredes tiene como primeros vecinos solamente sitios de la otra subred. En el caso de la cadena cada subred tiene parámetro de red 2 (suponiendo el parámetro de la red original 1) y en la red cuadrada cada subred es a su vez una red cuadrada con parámetro de red $\sqrt{2}$. Redes que pueden ser subdivididas de esta manera se dicen **bipartitas**. En estas redes el estado fundamental del Hamiltoniano de Ising con $J < 0$ corresponde a cada una de las subredes en configuraciones ferromagnéticas con magnetización opuestas. Estas configuraciones se conocen como **estados de Néel ó antiferromagnéticos**. A fin de cuantificar el orden antiferromagnético se define como parámetro de orden la **magnetización staggered (alternante)**:

$$m_s \equiv m_A - m_B \quad (1.29)$$

donde

$$m_A = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i \in A} S_i \right\rangle \quad m_B = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i \in B} S_i \right\rangle \quad (1.30)$$

A temperatura cero $m_s = 1$. A temperatura finita existe orden antiferro en redes con $d \geq 2$, esto es $m_s(T) \neq 0$ por debajo de cierta temperatura crítica T_N llamada temperatura de Néel. Para $T > T_N$ se tiene que $m_s(T) = 0$. El estado antiferromagnético tiene magnetización total nula para toda T .

Consideremos ahora la función partición:

$$Z(\beta, J) = \sum_{\{S_i = \pm 1\}} \exp \left[\beta J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j \right]$$

Introducimos una transformación: $S_i \rightarrow -S_i \forall i \in B$, esto es, cambiamos el signo de los spines de una sola subred. La suma $\sum_{\{S_i = \pm 1\}}$ permanece invariante y por lo tanto tenemos que

$$Z(\beta, J) = Z(\beta - J)$$

Por otra parte, la aplicación de esta transformación al cálculo del parámetro de orde nos da

$$m(\beta, J) = m_s(\beta, -J)$$

Así, las soluciones para el modelo antiferromagnético a campo nulo son completamente simétricas con las del modelo ferromagnético. En particular tendremos que $T_N = T_c$, donde T_c es la temperatura crítica del modelo ferromagnético.

Finalmente, en redes que no son bipartitas no existe orden antiferromagnético. Tomemos como ejemplo la red triangular y consideremos una celda unitaria.

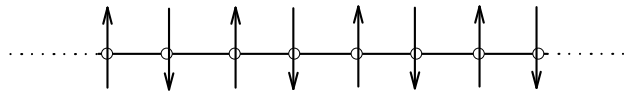


Figura 1.6: Orden antiferromagnético en la cadena lineal.

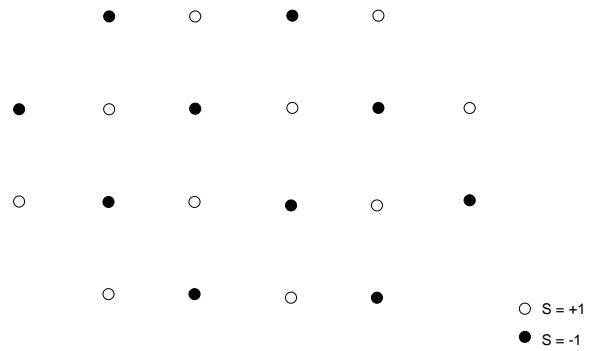


Figura 1.7: Orden antiferromagnético en la red cuadrada.

Es imposible hacer que todos los pares esten antialineados. En esta situación el mínimo de energía corresponde a dos spines en una dirección y el tercero en la opuesta. Este estado tiene degeneración 3. En la red completa la situación es parecida, aunque mucho mas compleja. Sistema con estas características se dicen **frustrados**, y estan caracterizados por una degeneración altísima del estado fundamental (infinita, en el límite termodinámico), sin ningun tipo de orden magnético espacial.

- **El gas de red**

Este es un modelo de partículas interactuantes para describir la transición líquido-gas. En este modelo las partículas solo pueden ocupar posiciones discretas en el espacio. De esta manera, podemos asociar a cada posición un sitio o celda en una red de Bravais con N sitios. El número de sitios N es proporcional al volúmen del sistema. La energía cinética no se toma en cuenta, ya que en un gas clásicos su contribución a la energía libre es aditiva y anaítica. El potencial de interacción entre dos partículas se toma del tipo “carozo duro” (es decir, repulsión infinita) a muy cortas distancias y atractiva a distancias intermedias. El potencial de carozo duro impone que en un sitio no puede haber mas de una partícula. Si llamamos $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ al potencial de interacción entre dos partículas ubicadas en las posiciones \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j , entonces:

$$v(r) = \begin{cases} \infty & r = 0 \\ -\epsilon_0 & r = 1 \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad (1.31)$$

Asociamos a cada sitio i una variable $n_i = 0, 1$, tal que $n_i = 0$ corresponde a un sitio vacio y $n_i = 1$ a un sitio ocupado. Entonces, dada una configuración de n sitios ocupados $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$, con $\sum_{i=1}^N n_i = n$, la energía del gas será

$$H_g = -\epsilon_0 \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j \quad (1.32)$$

y la función gran partición

$$\mathcal{Z}_g = \sum_{n=0}^N \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta(H_g - \mu n)} \quad (1.33)$$

donde la suma $\sum_{\{n_i\}}$ es sobre todas las configuraciones de $\{n_i\}$ tales que $\sum_{i=1}^N n_i = n$. Este modelo se encuentra directamente relacionado con el modelo de Ising, como puede verse mediante el siguiente cambio de variables

$$n_i = \frac{1}{2}(1 + S_i)$$

con $S_i = \pm 1$. Dado que

$$\sum_{n=0}^N \sum_{\{n_i\}} = \sum_{S_1=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1}$$

es simple verificar (queda como ejercicio para el lector) que

$$\mathcal{Z}_g = Z_I \exp \left\{ \frac{\beta N}{2} \left(\mu + \frac{\epsilon_0 z}{4} \right) \right\} \quad (1.34)$$

donde Z_I es la función de partición de un modelo de Ising con $J = \epsilon_0/4$ y $B = \mu/2 + z\epsilon_0/4$, donde z , conocido como *número de coordinación de la red*, es el número de primeros vecinos de un sitio (independiente del sitio para una red de Bravais). El potencial gran canónico resulta entonces

$$\Omega_g(T, \mu, V) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_g = F_I(T, B = \mu/2 + z\epsilon_0/4, J = \epsilon_0/4, N) - \frac{N}{2}(\mu + z\epsilon_0/4) \quad (1.35)$$

donde $F_I(T, B, N, J)$ es la energía libre del modelo de Ising en una red de N sitios. Si consideramos una red hipercúbica en d dimensiones con parámetro de red unitario tenemos que $V = N$. Así, la presión resulta

$$P = -\frac{\Omega_g}{V} = -f_I(T, B = \mu/2 + z\epsilon_0/4, J = \epsilon_0/4) + \frac{1}{2}(\mu + z\epsilon_0/4) \quad (1.36)$$

donde f_I es la energía libre por spin del modelo de Ising y

$$\rho(T, \mu) \equiv \frac{\langle n \rangle}{N} = \frac{1}{2} [1 + m(T, B = \mu/2 + z\epsilon_0/4, J = \epsilon_0/4)] \quad (1.37)$$

donde $m(T, B, J)$ es la magnetización por spin en el modelo de Ising.

- **Aleaciones binarias**

El ejemplo típico de una aleación binaria que sufre una transición de fase continua es el bronce β . Esta es una aleación de Cu y Zn (también conocida como latón), con una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc). A muy bajas temperaturas los átomos de Cu y Zn se ordenan con un átomo de Cu en el centro de cada celda cúbica unitaria y 8 átomos de Zn en los vértices del cubo. A medida que aumenta la temperatura los átomos de Cu y Zn pueden intercambiar posiciones, pero siempre los átomos de Cu tienen una mayor probabilidad de encontrarse en la posición antes indicada. A temperaturas superiores a 742 ° K, no obstante, los átomos de Cu y Zn se mezclan completamente y la probabilidad de encontrar un átomo de Cu en la posición mencionada es exactamente un medio. Esto implica un cambio en la estructura cristalina, de una red cúbica simple con un motivo (bajas temperaturas) a una red bcc y puede detectarse mediante difracción de rayos X.

Podemos formular el siguiente modelo simplificado para una aleación binaria. Supongamos por simplicidad una red hipercúbica en d dimensiones y dos tipos de átomos A y B. Cada sitio de la red estará ocupado por un único átomo de tipo A ó B. Sean N_A y N_B el número de átomos presentes de cada tipo, de manera que $N = N_A + N_B$. Vamos a despreciar la energía cinética y considerar únicamente interacciones entre primeros vecinos. Tendremos tres tipos posibles de configuraciones de primeros vecinos: AA, BB y AB=BA y sean V_{AA} , V_{BB} y V_{AB} las energías de interacción de cada una de estas configuraciones respectivamente; a su vez, vamos a denominar N_{AA} , N_{BB} y N_{AB} a los números de pares de sitios primeros vecinos en dichas configuraciones. La energía de

una dada combinación de valores (N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}) vendrá dada por

$$H_a(N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}) = V_{AA}N_{AA} + V_{BB}N_{BB} + V_{AB}N_{AB} \quad (1.38)$$

Los números $(N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}, N_A, N_B)$ claramente no son independientes. Podemos encontrar las relaciones entre ellos mediante la siguiente construcción (ver Fig.1.8): elijamos un sitio ocupado por A y trazamos una línea hacia cada uno de sus primeros vecinos; tendremos z líneas. Repitamos ahora el procedimiento para cada uno de los sitios ocupados por A. Al finalizar habremos trazado $z N_A$ líneas. Notemos que los pares de sitios primeros vecinos ocupados ambos por A estarán conectados por dos líneas, los pares con AB por una línea y los pares BB por ninguna. Por lo tanto $z N_A = 2N_{AA} + N_{AB}$. El procedimiento puede repetirse intercambiando A por B. Así, obtenemos las relaciones:

$$\begin{aligned} z N_A &= 2N_{AA} + N_{AB} \\ z N_B &= 2N_{BB} + N_{AB} \\ N_A + N_B &= N \end{aligned} \quad (1.39)$$

Vemos que solo dos de las cinco variables son independientes. Despejando N_{AA} y N_{AB} y reemplazando en la expresión (1.38) obtenemos

$$H_a(N_{BB}, N_B) = N_{BB} (V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) + z N_B (V_{AB} - V_{AA}) + \frac{z V_{AA}}{2} N \quad (1.40)$$

La función partición para este sistema, en un ensemble asociado a $\langle N_B \rangle = cte$, viene dada por

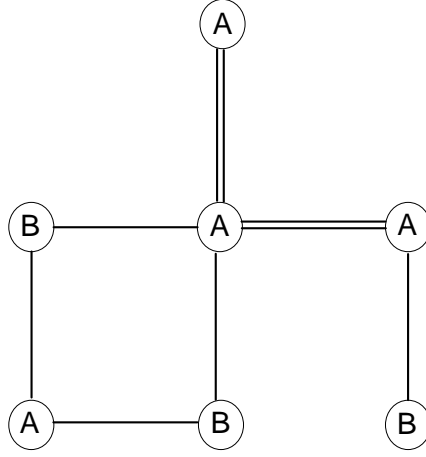


Figura 1.8: Construcción geométrica para la derivación de las relaciones (1.39) en la red cuadrada.

$$Z_a(T, N, \mu_B) = \sum_{N_B=0}^N \sum_{N_{BB}} g(N_B, N_{BB}) e^{-\beta(H_a - \mu_B N_B)} \quad (1.41)$$

donde $g(N_B, N_{BB})$ nos dá el número de estados compatibles con un dado par de valores (N_B, N_{BB}) (degeneración de la configuración), la suma en N_{BB} esta restringida a todos los valores de N_{BB} compatibles con un valor fijo de N_B y μ_B es el potencial químico asociado a la componente B. Ahora estamos en condiciones de mostrar la equivalencia de este modelo con el modelo de Ising. Introducimos variables de spin $S_i \pm 1$ en cada sitio de la red, tal que $S_i = -1$ si el sitio esta ocupado por A y $S_i = +1$ si el sitio esta ocupado por B. Podemos entonces expresar:

$$N_B = \sum_i \frac{1}{2}(1 + S_i)$$

$$N_{BB} = \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{1}{4}(1 + S_i)(1 + S_j) = \frac{Nz}{8} + \frac{1}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + \frac{z}{4} \sum_i S_i$$

Reemplazando en la expresión (1.40) es fácil verificar que el Hamiltoniano de este sistema es equivalente a un Hamiltoniano de Ising con parámetros

$$J = \frac{1}{2} \left[V_{AB} - \frac{1}{2} (V_{AA} + V_{BB}) \right]$$

$$B = \frac{\mu_B}{2} + \frac{z}{4} (V_{AA} - V_{BB})$$

Dado que la doble suma en la Ec.(1.41) (incluyendo la degeneración g) resulta equivalente a sumar sobre todas las posibles combinaciones de $\{S_i\}$ esto completa la equivalencia entre ambos modelos. La fracción de sitios ocupados por B resulta entonces:

$$x_B \equiv \frac{\langle N_B \rangle}{N} = \frac{1}{2} (1 + m(T, B, J))$$

Notemos que el caso $V_{AB} < (V_{AA} + V_{BB})/2$ corresponde a un modelo anti-ferromagnético $J < 0$, con lo cual el estado ordenado corresponde a átomos de ambas especies en posiciones alternadas; esto describe una situación semejante a la del bronce β . El caso $V_{AB} > (V_{AA} + V_{BB})/2$ corresponde a un modelo ferromagnético $J > 0$; en este caso tendremos separación de fases ricas en una u otra de las especies, asociadas a magnetización positiva o negativa (dependiendo del valor del campo B y por lo tanto del potencial químico μ_B).

Vemos que el modelo de Ising permite establecer una equivalencia entre los comportamientos cualitativos de diferentes sistemas, la cual va más allá de la universalidad, incluyendo comportamientos lejos de la criticalidad.

- **El modelo B.E.G. (Blume-Emery-Griffiths)**

Este modelo describe un ferromagneto uniaxial compuesto por spines de tres estados (spin 1, en el lenguaje cuántico) en una red. De esta manera, a cada sitio de la red se le asocia una variable discreta $S_i = 0, \pm 1$. El modelo más

general que podemos construir con variables de este tipo e interacciones de pares entre primeros vecinos es de la forma:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 + D \sum_i S_i^2 - L \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^2 S_j + S_i S_j^2) - B \sum_i S_i$$

Potencias superiores no contribuyen debido a que $S_i^3 = S_i$. Para $L = 0$ este modelo se conoce como *modelo de Blume-Emery-Griffiths* (BEG):

$$H_{BEG} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 + D \sum_i S_i^2 - B \sum_i S_i \quad (1.42)$$

Este modelo fue propuesto originalmente⁷ para describir el diagrama de fases de mezclas de ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ (con una interpretación diferente de las variables S_i)

El caso $K = 0$ del anterior se conoce como *modelo de Blume-Capel*.

El modelo BEG puede interpretarse también como un modelo de Ising de spin 1/2 diluido o *gas de red de Ising*, esto es, un gas de red en el cual las partículas poseen spin 1/2. Esto puede verse asociando a cada sitio i de la red dos variables discretas: $n_i = 0, 1$, que describe la ocupación del sitio y $\sigma_i = \pm 1$ que describe su spin. El Hamiltoniano del gas de red queda entonces:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j \sigma_i \sigma_j - K \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j - \mu \sum_i n_i - B \sum_i n_i \sigma_i \quad (1.43)$$

El primer término de esta ecuación describe la interacción magnética entre spines primeros vecinos, la cual solo ocurre cuando ambos sitios están ocupados; el segundo término describe la interacción no-magnética entre partículas y el tercero es el potencial químico. Definiendo variables $S_i \equiv n_i \sigma_i = 0, \pm 1$ tenemos que $S_i^2 = n_i^2 = n_i$, de donde recuperamos el Hamiltoniano BEG con $\mu = -D$. No obstante, la equivalencia entre ambos modelos no es completa. Mientras que el modelo BEG asigna tres estados $S_i = 0, \pm 1$ a cada

⁷M. Blume, V. J. Emery and R. B. Griffiths, *Ising model for the λ transition and phase separation in He^3 - He^4 mixtures*, Phys. Rev. A **4**, 1071 (1971).

sitio de la red el modelo definido por el Hamiltoniano (1.43) le asigna cuatro ($n_i = 0, 1, \sigma_i = \pm 1$).

El modelo BEG presenta un comportamiento termodinámico mucho más rico que el modelo de Ising para dimensiones $d \geq 2$. En la Fig.1.9 se presenta en forma esquemática el diagrama de fases en el espacio kT/J vs. D/J para el caso más simple del modelo de Blume-Capel. A bajas temperaturas el modelo presenta una fase ferromagnética. Notemos que en el límite $D \rightarrow -\infty$ los estados con $S_i = 0$ resultan prohibidos, ya que la diferencia de energía respecto de los estados con $S_i^2 = 1$ se hace infinita. En este límite por lo tanto este modelo se reduce al de Ising. Para valores finitos de D la transición se mantiene, generando una línea de puntos críticos ó *línea crítica* $T_c(D)$. En todos estos puntos los exponentes críticos son los mismos que los del modelo de Ising. Sin embargo, para un valor particular D_t , la línea de transición cambia de segundo a primer orden, esto es, al atravesar la línea de transición la magnetización cambia a cero de manera discontinua. La tangente de ambas líneas es la misma en el punto $(D, T) = (D_t, T_t)$, el cual se conoce como *punto tricrítico*. Este es también un punto crítico, pero los exponentes críticos asociados a este punto son diferentes a los de la curva de segundo orden.

- **El modelo de Potts**

Otra generalización del modelo de Ising se conoce como *modelo de Potts de q estados*⁸. En este modelo se asigna a cada sitio una variable discreta que puede tomar q valores diferentes $\sigma_i = 1, 2, \dots, q$. El modelo se formula de manera que la energía del sistema disminuye en una cantidad J por cada par de vecinos que se encuentran en el mismo estado, esto es

⁸F. Y. Wu, *The Potts model*, Rev. Mod. Phys. **54**, 235 (1982).

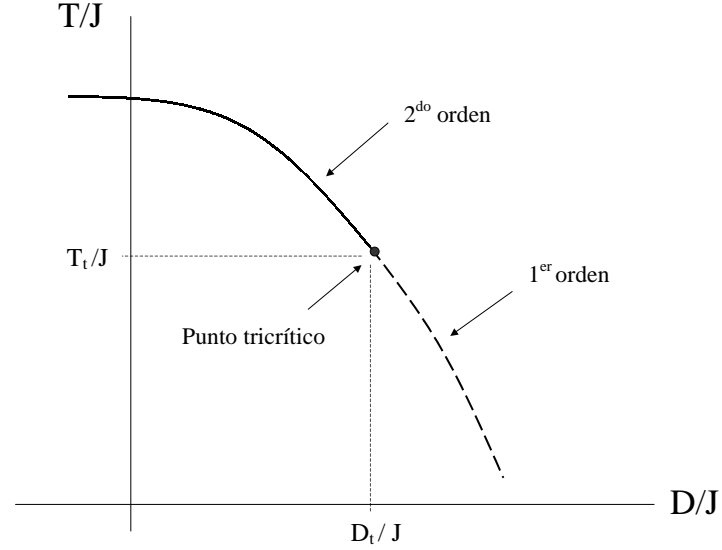


Figura 1.9: Diagrama de fases esquemático del modelo de Blume-Capel.

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \quad (1.44)$$

donde $\delta_{\sigma_i, \sigma_j}$ es una función delta de Kronecker. Para $q = 2$ este modelo tiene dos estados y por lo tanto resulta equivalente al modelo de Ising. La única salvedad es que en el modelo de Potts la diferencia de energía entre un estado con los dos spines primeros vecinos alineados ($\sigma_i = \sigma_j$) y un estado con ambos spines antialineados $\sigma_i \neq \sigma_j$) es J , mientras que para el modelo de Ising esta diferencia es $2J$. Así, ambos modelos resultan completamente equivalentes haciendo $J_{Potts} = 2J_{Ising}$. Para el caso de q genérico, el modelo de Potts presenta un estado fundamental con todos los spines iguales, el cual tiene degeneración q . Para $q = 3$ cada variable de Potts puede tomar 3 estados, al igual que en el modelo BEG. No obstante, el Hamiltoniano de Potts no es equivalente al primer término del Hamiltoniano (1.9), ya que en el modelo de Potts los tres estados que puede tomar una variable resultan enteramente equivalentes, mientras que en el BEG nó. Esto puede verse comparando el espectro de dos spines primeros vecinos en ambos modelos.

El modelo de Potts presenta una transición de fase a temperatura finita para dimensiones $d \geq 2$. No obstante, para $q > 4$ la transición es de primer orden.

- **El modelo n -vectorial**

En este modelo se asocian a cada sitio de red una variable de spin clásica continua \vec{S}_i con n componentes. El modulo de cada spin es constante, pudiendo ser elegido igual a 1 o igual a n , dependiendo del tipo de cálculo a realizar. La dirección de cada spin puede tomar cualquier valor. El Hamiltoniano viene dado por

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.45)$$

La operación de Tr en este caso significa:

$$\text{Tr} = \int \prod_{i=1}^N d\Omega_i^n$$

donde $d\Omega_i^n$ es el diferencial de ángulo sólido en n dimensiones asociado a la variable S_i .

Para $n = 1$ recuperamos el modelo de Ising, ya que la restricción de módulo constante solo permite dos valores discretos para S_i .

Para $n = 2$ tenemos un modelo de rotadores planos, conocido como **modelo X-Y clásico**. Es importante distinguir claramente entre el espacio real en el cual se encuentra la red cristalina y el espacio de los spines. Ambos tienen sistemas de referencia completamente independientes. Así, podemos tener rotadores que giran en un plano cuya orientación es totalmente arbitraria e independiente de la red, la cual por otra parte puede tener cualquier dimensión.

Otra aclaración importante es la siguiente: hasta aquí hemos descrito transiciones de fase que pueden ser caracterizadas por un parámetro de orden **global**, esto es, homogéneo. En estos casos se dice que el sistema presenta **orden de largo alcance** a bajas temperaturas. El modelo X-Y ferromagnético

no presenta orden de largo alcance en dimensiones $d = 1, 2$ y solo presenta una transición ferromagnética para dimensiones $d \geq 3$. Sin embargo, en dimensión $d = 2$ este modelo presenta una transición de fase de otro tipo a temperatura finita conocida como **transición de Kosterlitz-Thouless**. Esta transición no puede ser caracterizada por ningún parámetro de orden local y esta relacionada con la formación de vórtices de spines. La característica más sobresaliente de la fase de bajas temperaturas es que las correlaciones espaciales decaen algebraicamente para toda $T \leq T_c$, no solo en el punto crítico.

Para $n = 3$ tenemos el **modelo de Heisenberg clásico**, que describe un ferromagneto isotrópico. Este modelo se obtiene a partir del modelo de Heisenberg cuántico (en el cual los spines del Hamiltoniano (1.45) se reemplazan por operadores de spin S) normalizando los spines cuánticos por $\sqrt{S(S+1)}$ y tomando el límite $S \rightarrow \infty$. Este límite conduce a considerables simplificaciones teóricas y resulta válido ya que ambos modelos (clásico y cuántico) están en la misma clase de universalidad.

Este modelo solo presenta transición de fase en dimensiones $d \geq 3$. El modelo isotrópico describe varios ferromagnetos reales, tales como MnF_2 . Una versión más realista de este modelo es el modelo de Heisenberg *anisotrópico*:

$$H = -J_z \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z - J_{xy} \sum_{\langle i,j \rangle} [S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y]$$

Para $J_z > J_{xy}$ este modelo se encuentra en la clase de universalidad del modelo de Ising, mientras que para $J_z < J_{xy}$ se encuentra en la clase de universalidad del modelo X-Y.

Notemos que el Hamiltoniano (1.45) para es invariante ante una rotación simultánea de todos los spines

$$H [\{R(\vec{\theta})\vec{S}_i\}] = H [\{\vec{S}_i\}]$$

donde $R(\vec{\theta})$ es el operador de rotaciones asociado a un ángulo $|\vec{\theta}|$ en torno de un eje en la dirección de $\vec{\theta}$. Estas rotaciones se realizan manteniendo la red cristalina invariante. El modelo n-vectorial es *rotacionalmente invariante* y esta simetría se denomina $O(n)$, nombre que también se da al modelo. Esta simetría *continua* se traslada al parámetro de orden y tiene importantes implicancias en las propiedades críticas del modelo como veremos más adelante. Esta simetría continua está en contraposición con la simetría *discreta* del modelo de Ising ($n = 1$)

$$H_I \{-S_i\} = H_I \{S_i\}$$

- **Los modelos gaussiano y esférico**

Los únicos modelos no triviales que han sido resueltos exactamente en dimensiones mayores que 2 son los llamados gaussiano y esférico, introducidos por T. H. Berlin y M. Kac⁹ en 1952. La idea básica fue simplificar el problema de Ising de manera de facilitar su resolución en dimensión arbitraria.

Tomemos la función de partición del modelo de Ising con interacciones a primeros vecinos y campo nulo:

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left[K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \right]$$

donde $K \equiv \beta J$. Podemos cambiar la suma sobre variables discretas a variables de spin continuas introduciendo un factor de peso

$$W\{S_i\} = \prod_i \delta(S_i^2 - 1) \tag{1.46}$$

de manera que

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i dS_i \right] W\{S_i\} \exp \left[K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \right]$$

⁹T. H. Berlin and M. Kac, *The spherical model of a ferromagnet*, Phys. Rev. **86**, 821 (1952).

Podemos entonces interpretar las nuevas variables continuas S_i como variables aleatorias cuya distribución de probabilidad viene dada por el factor de peso (1.46) con $\langle S_i \rangle = 0$ y $\langle S_i^2 \rangle = 1$. Podemos buscar entonces generalizaciones del modelo de Ising cambiando la función de peso (1.46) por otra que permita un tratamiento analítico más sencillo, manteniendo las condiciones anteriores. La primera generalización introducida por Berlin y Kac fue tomar una función de peso gaussiana

$$W\{S_i\} = \prod_i (2\pi)^{-1/2} e^{-S_i^2/2}$$

la cual define el *modelo Gaussiano*:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i dS_i \right] \exp \left[K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \frac{1}{2} \sum_i S_i^2 \right] \quad (1.47)$$

Este modelo puede resolverse analíticamente en dimensión general d y presenta una transición de fase a una temperatura finita $K_c = 1/2d$. No obstante, para $T < T_c$ la energía libre se vuelve compleja. El origen de esta falla del modelo queda clara si analizamos el exponente del integrando en la Ec.(1.47). El mismo constituye una forma cuadrática en las variables S_i . Es fácil verificar que esta forma es definida positiva para $K < K_c$, con lo cual Z diverge en este caso, aún para un sistema finito. Kac llamó a este comportamiento no físico la catástrofe de bajas temperaturas. Para superar este inconveniente y construir un modelo con un comportamiento más semejante al modelo de Ising, Kac y Berlin propusieron la siguiente función de peso

$$W\{S_i\} = A_N \delta \left(\sum_i S_i^2 - N \right)$$

donde A_N es una constante de normalización. La idea por detrás de esta elección es la siguiente. Los 2^N estados del modelo de Ising se encuentran localizados en los vértices de un hipercubo de lado unidad en N dimensiones.

Supongamos que circunscribimos el hipercubo en una hiperesfera de radio $N^{1/2}$ y dejamos que las variables de spin tomen valores solo en dicha esfera. Dado que la distribución es una función par de todos los spines tenemos que $\langle S_i \rangle = 0$. Mas aún, dado que todas las configuraciones de spines satisfacen el *vínculo esférico*

$$\sum_i S_i^2 = N \quad (1.48)$$

tomando el valor medio de la expresión anterior tenemos que $\langle S_i^2 \rangle = 1$. Este modelo se aproxima más al de Ising, ya que las variables de Ising también satisfacen el vínculo (1.48). El **modelo esférico** queda entonces definido por la función partición:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i dS_i \right] \delta \left(\sum_i S_i^2 - N \right) \exp \left[K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \right] \quad (1.49)$$

Este modelo no presenta la anomalía del modelo gaussiano y puede resolverse en forma exacta para dimensión arbitraria, presentando una transición de fase a temperatura finita para dimensiones $d \geq 3$. Esto último está relacionado con el hecho de que el modelo esférico puede obtenerse como el límite $n \rightarrow \infty$ del modelo n-vectorial.

1.2.3 Existencia de transiciones de fase

Hemos visto a través de los ejemplos anteriores que los diferentes sistemas pueden presentar o no transición de fase dependiendo de la dimensión espacial d . En el caso de los modelos de Ising, Potts y BEG estos presentan transición de fase a *temperatura finita* solo para dimensiones $d \geq 2$. En el caso de modelos con simetría continua, como el n-vectorial, estos presentan transición de fase continua, en el sentido de presentar orden de largo alcance, solo en dimensiones $d \geq 3$. Se define de esta manera la **dimensión crítica inferior** d_c , como la dimensión tal que el

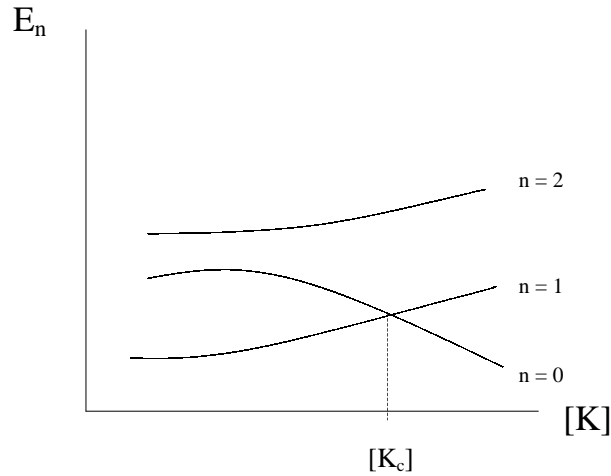


Figura 1.10: Transición de fase de primer orden a temperatura cero por entrecruzamiento de niveles.

sistema presenta una transición de fase con orden de largo alcance a temperatura finita solo para $d > d_c$.

Uno de los métodos para determinar la existencia de transiciones de fase (sin calcular exactamente la función partición) se conoce como *argumento de energía-entropía*. La idea básica es la siguiente. El estado de equilibrio de un sistema a una dada temperatura es aquel que minimiza la energía libre $F = U - TS$. A altas temperaturas el término entrópico siempre domina y el estado de equilibrio es aquel que maximiza la entropía. A suficientemente bajas temperaturas existe la posibilidad de que el término de energía interna domine sobre el entrópico y el estado de equilibrio será aquel que minimice la energía. Si los estados macroscópicos que se obtienen por estos dos procedimientos son diferentes, entonces concluimos que existe al menos una transición de fase de un estado ordenado a bajas temperaturas (el que minimiza la energía) y el estado desordenado a altas temperaturas (el que maximiza la entropía).

Supongamos ahora que para un dado modelo podemos calcular el espectro, esto es, el estado fundamental y los primeros estados excitados. Estos valores dependen de los parámetros del Hamiltoniano. Es posible que al variar estos parámetros el primer nivel excitado y el fundamental se entrecrucen, como se muestra esquemáticamente en la Fig.1.10 para algún conjunto particular de valores de los parámetros. La energía resultará entonces minimizada por un conjunto de configuraciones diferentes, correspondientes al previamente estado excitado. Esto usualmente va a corresponder a una transición de primer orden, ya que va a generar una discontinuidad en la derivada primera de la energía. Esta transición ocurre a temperatura cero. Notemos que en este caso no es necesario tomar el límite termodinámico para tener una transición de fase. El comportamiento no-analítico ocurre en este caso debido al límite $\beta \rightarrow \infty$. Tomemos nuevamente como ejemplo el modelo de Ising ferromagnético. Ya vimos que el término de interacción en el Hamiltoniano se minimiza con todos los spines paralelos. El término de campo se minimiza cuando $S_i = 1$ si $B > 0$ y $S_i = -1$ si $B < 0$. En el estado fundamental tenemos entonces que cada spin es

$$S_i = \begin{cases} +1 & B > 0 \\ -1 & B < 0 \end{cases} \quad (1.50)$$

y la magnetización por spin será $m = +1$ para $B > 0$ y $m = -1$ para $B < 0$. El modelo con $J > 0$ presenta por lo tanto una transición de fase *discontinua* a temperatura cero (ver Fig.1.11).

Las transiciones de fase a temperatura cero pueden o no desaparecer a $T > 0$, dependiendo de la dimensión d . Aplicaremos ahora el argumento de energía-entropía para demostrar que el modelo de Ising para $d = 1$ no presenta transición de fase a $T > 0$. A temperatura cero y campo nulo hemos visto que el sistema presenta dos estados posibles: todos los spines alineados hacia arriba $S_i = 1$ o todos alineados hacia abajo $S_i = -1$; cualquier otra configuración tiene probabilidad cero

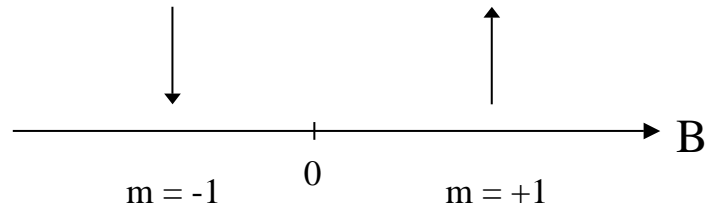


Figura 1.11: Diagrama de fases a temperatura cero del modelo de Ising.

a temperatura cero. A temperatura distinta de cero otras configuraciones presentan una probabilidad finita. El conjunto de configuraciones más probable será aquel que minimice la energía libre. El estado ordenado tiene entropía cero, y por lo tanto su energía libre es $F = -NJ$. Configuraciones que resultan de virar (“spin flip”) al menos un spin tendrán una energía mayor. Consideremos ahora un estado como el que se muestra en la Fig.1.12b. Este estado contiene dos dominios de magnetización opuesta y tiene una energía $E = -NJ + 2J$. Por otra parte, tiene una entropía $S = k \ln N$, ya que la pared de dominio puede ubicarse en N posiciones distintas (asumimos $N \gg 1$, de manera de despreciar efectos de borde). De esta manera, la diferencia de energía libre entre ambos estados es

$$\Delta F = 2J - kT \ln N$$

Para cualquier temperatura $T > 0$, $\Delta F \rightarrow -\infty$ en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$. El sistema puede siempre reducir su energía libre mediante la creación de una pared de dominio para cualquier temperatura $T > 0$. De hecho, la energía libre puede ser reducida aún más partiendo cada dominio en dos subdominios. Este argumento

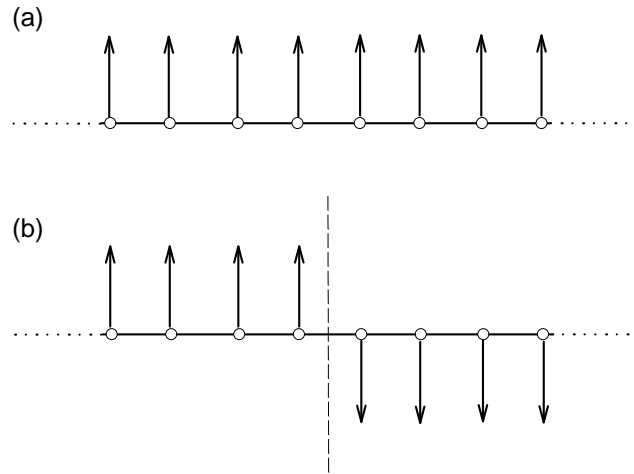


Figura 1.12: (a) Estado fundamental del modelo de Ising unidimensional. (b) Pared de dominio.

puede continuarse hasta que de hecho no existan más dominios. En un sistema infinito cada una de estas configuraciones tiene magnetización cero, y por lo tanto el orden de largo alcance resulta inestable frente a la formación de dominios, como resultado de fluctuaciones térmicas. La magnetización media es estrictamente cero para cualquier temperatura finita y por lo tanto no existe transición de fase, excepto a temperatura cero.

Mediante la aplicación rigurosa del argumento anterior puede demostrarse que ningún sistema unidimensional con *interacciones de corto alcance* presenta transición de fase a temperatura *finita*. De hecho, la base del argumento es que el costo energético de la formación de un dominio es independiente de N . Supongamos ahora un modelo de Ising unidimensional con interacciones de largo alcance con decaimiento algebraico

$$J_{ij} = \frac{A}{|r_i - r_j|^\sigma}$$

Para $\sigma > 0$ ya comentamos que el límite termodinámico para este sistema existe para $\sigma > 1$. Puede demostrarse rigurosamente que el mismo presenta transición de fase a temperatura *finita* T_c , con orden de largo alcance para $T < T_c$, para $1 < \sigma \leq 2$.

Intentemos ahora aplicar el argumento de energía-entropía para el modelo de Ising con interacciones a primeros vecinos ferromagnéticas en $d = 2$. Consideremos por simplicidad un sistema con $L \times L$ spines y condiciones de contorno periódicas, con lo cual la red tiene la forma de un *torus*. Supongamos primero un estado con 2 dominios, uno con magnetización hacia arriba, separado de otro con magnetización opuesta por una pared lineal (círculo). La diferencia de energía con respecto al estado completamente magnetizado es $\Delta E = 4JL$ y la diferencia de entropía es $\Delta S = k_B \ln(2L)$. Así, la diferencia de energía libre $\Delta F = 4JL - k_B T \ln(2L) \rightarrow \infty$ cuando $L \rightarrow \infty$, para cualquier temperatura. Un dominio de este tipo no es capaz de destruir el orden de largo alcance. Supongamos ahora un dominio mas general de spines $S_i = -1$ inmerso en un estado de spines $S_i = +1$, tal como se muestra en la Fig.1.13. El largo del perímetro del dominio es igual al número de ligaduras (bonds) n entre pares de spines antialineados. La diferencia de energía de este estado respecto del fundamental es $\Delta E = 2Jn$. Para estimar la entropía de este estado debemos ver de cuantas maneras podemos trazar un dominio de perímetro n . Para ello tomemos primero un bond particular y trazemos a partir de él todos los posibles perímetros de n bonds que se cierran en el mismo punto. Una cota superior para este número es $(z - 1)^n$, ya que para cada bond (excepto el primero) tenemos $z - 1$ posibilidades (no podemos trazar un bond desandando el anterior). De hecho, esta es una estimación exagerada, ya que incluye muchos contornos que se intersectan, creando por lo tanto mas de un dominio de esa longitud. Una vez que contamos todos los dominios de dicha manera, tendremos una degeneración extra trasladando cada uno de los dominios anteriores. Esto puede realizarse de $N = L^2$ maneras. Así, una cota superior para este número es $N(z - 1)^n$. Nuevamente, esta cota es exagerada, ya que al trasladar los dominios estaremos contando mas de una vez algunos de los dominios. Así, tendremos que

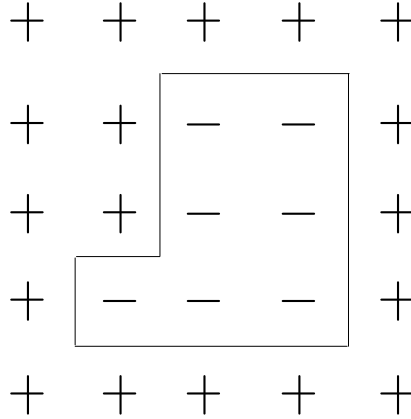


Figura 1.13: Ejemplo de un dominio de espines $S_i = -1$ en un fondo de espines $S_i = +1$ en la red cuadrada.

$$\Delta F \geq [2J - k_B T \ln(z - 1)]n - k_B T \ln(N)$$

Estamos interesados, por otra parte, en dominios pueden destruir el orden de largo alcance, esto es, dominios con una fracción de espines antialineados finita en el límite termodinámico, esto es, $n = xN$ con x independiente de N . En el límite termodinámico tenemos entonces que la diferencia de energía libre por spin es

$$\frac{\Delta F}{N} \geq [2J - k_B T \ln(z - 1)]x$$

Esta diferencia de energía libre solo puede ser ngeativa para temperaturas

$$T > T_c = \frac{2J}{k_B \ln(z - 1)} \quad (1.51)$$

Para temperaturas menores que T_c ningún dominio macroscópico puede desestabilizar el estado ordenado, ya que presenta mayor energía libre. De hecho, el valor de T_c obtenido anteriormente es una cota inferior para la T_c exacta, proveniente

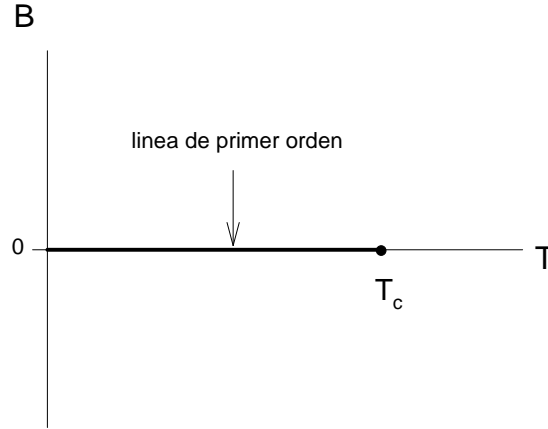


Figura 1.14: Diagrama de fases del modelo de Ising para $d > 1$.

de que hemos usado una cota superior para la entropía. Para una red cuadrada $z = 4$ nuestra estimación da $k_B T_c / J \approx 1.82$, mientras que el resultado exacto es $k_B T_c / J \approx 2.27$. De hecho, cálculos analíticos aproximados en los cuales los resultados pueden ser expresados en función de una dimensión general d (con lo cual podemos considerar dimensiones no-enteras), muestran que el modelo de Ising presenta transición de fase a temperatura finita para toda dimensión $d > 1$. Así, la dimensión crítica inferior para el modelo de Ising es $d_c = 1$.

La transición de fase a temperatura cero en dimensiones $d \geq 2$ se mantiene a temperaturas finitas $0 \leq T \leq T_c$, dando lugar a una línea de transición de primer orden, la cual termina en el punto crítico, tal como se muestra en la Fig.1.14. Notemos que esta transición de fase de discontinua *no presenta calor latente*, ya que ambas fases (con magnetización $m = \pm m_0$) tienen la misma entropía.

Si bien este análisis fué realizado para el modelo de Ising, el único elemento esencial es la posibilidad de tener paredes de dominio. Por lo tanto, el argumento se aplica a cualquier Hamiltoniano con *simetría discreta*. Este argumento deja de

ser válido en el caso de Hamiltonianos con simetría continua, tal como el modelo n -vectorial. En este caso una pared de dominio no está bien definida. La variación continua en la dirección de los spines da lugar a un número mucho mayor (y por lo tanto, con mayor entropía) de configuraciones que destruyen el orden de largo alcance. La estabilización de configuraciones ordenadas requiere por lo tanto de una mayor contribución del término energético, lo cual puede obtenerse aumentando la dimensión espacial d del sistema. De hecho, puede demostrarse rigurosamente (esto se conoce como **Teorema de Mermin-Wagner**) que Hamiltonianos con simetría continua solo pueden presentar orden de largo alcance en dimensiones $d > 2$. Así, para estos sistemas la dimensión crítica inferior es $d_c = 2$.

1.2.4 Ruptura espontánea de simetría

Consideremos por simplicidad (y sin pérdida de generalidad) sistemas ferromagnéticos. Hemos visto que sistemas con simetría discreta pueden presentar orden de largo alcance a bajas temperaturas en $d = 2$. Sin embargo, hemos visto también que la energía libre para estos sistemas es una función *par* del campo externo

$$f(T, B) = f(T, -B)$$

de donde la magnetización

$$m(B, T) = -\frac{\partial f}{\partial B}$$

resulta una función *impar* de B : $m(T, -B) = -m(T, B)$. Pero esto implica que $m(T, 0) = 0$ para toda temperatura, es decir, que no existe transición de fase, lo cual se contradice con el resultado anterior. ¿Dónde está el error? De hecho el resultado es correcto para un sistema *finito* (recordemos que una transición de fase solo es posible en un sistema infinito). Para un sistema infinito el error está en asumir que la energía libre es diferenciable en $B = 0$, esto es, que las derivadas con respecto a B a izquierda y derecha de $B = 0$ son iguales; la paridad de f solo implica $m = 0$ si la función es diferenciable, lo cual es cierto para todo sistema finito. En el límite

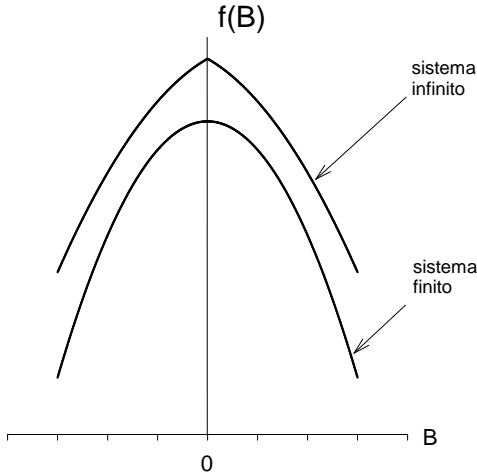


Figura 1.15: Energía libre por spin en función del campo magnético externo B para $T < T_c$ en un sistema finito y uno infinito.

termodinámico la energía libre puede desarrollar una discontinuidad en su derivada primera, sin violar la estabilidad termodinámica (esto es, la concavidad de f), tal como se muestra en la Fig.1.15.

La forma de la energía libre para $T < T_c$ en el límite termodinámico descrita en la Fig.1.15 corresponde al siguiente comportamiento en torno de $B = 0$:

$$f(B) = f(0) - m_0|B| + \mathcal{O}(B^\sigma) \quad \sigma > 1$$

Esta expresión permite mantener la concavidad de f sin ser diferenciable en el origen.

Así

$$\frac{\partial f}{\partial B} = \begin{cases} -m_0 + \mathcal{O}(B^{\sigma-1}) & B > 0 \\ +m_0 + \mathcal{O}(B^{\sigma-1}) & B < 0 \end{cases}$$

de donde, en el límite $|B| \rightarrow 0$

$$m = -\frac{\partial f}{\partial B} = \begin{cases} +m_0 & B \rightarrow 0^+ \\ -m_0 & B \rightarrow 0^- \end{cases}$$

Notemos que en este caso los límites $N \rightarrow \infty$ y $B \rightarrow 0$ **no conmutan**, ya que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{B \rightarrow 0} \frac{1}{N} \frac{\partial F(B)}{\partial B} = 0$$

$$\lim_{B \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{\partial F(B)}{\partial B} \neq 0$$

Este fenómeno se conoce como **ruptura espontanea de simetría**, ya que aún cuando el Hamiltoniano para $B = 0$ es invariante ante una inversión del eje de magnetización, el valor medio de la magnetización no presenta esta simetría.

Podemos comprender mejor este fenómeno, si consideramos la probabilidad de encontrar el sistema en una configuración $\{S_i\}$ la cual, para un sistema finito Ω , viene dada por la *distribución de Boltzmann*:

$$P_{\Omega}(\{S_I\}) = \frac{1}{Z_{\Omega}} \exp[-\beta H_{\Omega}(\{S_I\})].$$

La invariancia del Hamiltoniano ante inversión de todos los spines para campo nulo implica que

$$\langle S_i \rangle = \text{Tr} [S_i P_{\Omega}(\{S_I\})] = 0$$

de donde la magnetización es siempre cero en un sistema finito; esto no es necesariamente cierto en el límite termodinámico, en el cual $Z \rightarrow \infty$. La definición de una medida de probabilidad en un sistema infinito es una cuestión delicada con muchas sutilezas.

Supongamos dos configuraciones de spines que llamaremos A y C, las cuales están relacionadas por la inversión de todos los spines, esto es, cada spin en A tiene el valor contrario que en C. Para campo nulo ambas configuraciones tienen la misma probabilidad y la magnetización microscópica por spin m' en el estado A es menos la magnetización en el estado C. Apliquemos ahora un campo externo B infinitesimal. Las probabilidades de ambos estados ahora serán diferentes, ya que el Hamiltoniano ya no tiene la simetría de inversión. La razón entre las probabilidades de ambos estados será entonces

$$\frac{P_A}{P_C} = \frac{e^{-\beta(-BNm')}}{e^{-\beta(BNm')}} = e^{2\beta BNm'}$$

Para $B > 0$, las configuraciones con $m' > 0$ tendrán una probabilidad mayor que sus correspondientes con $m' < 0$. Mas aún, en el límite termodinámico, si $m' > 0$ en la configuración A

$$\frac{P_C}{P_A} \rightarrow 0$$

y esto es cierto aún cuando $B \rightarrow 0^+$. Por el contrario, si $B < 0$ tendremos que

$$\frac{P_A}{P_C} \rightarrow 0$$

Vemos entonces porqué los límites $B \rightarrow 0$ y $N \rightarrow \infty$ no conmutan. Tomar el límite termodinámico a campo no nulo $B > 0$ ($B < 0$) de un valor de expectación resulta equivalente a promediar sobre un *ensemble restringido*, en el cual todos los microestados con magnetización $m < 0$ ($m > 0$) están excluidos (i.e., tienen probabilidad nula). Los ensembles obtenidos de esta manera para campos $B > 0$ y $B < 0$ son diferentes y de ahí que los límites $B \rightarrow 0^+$ y $B \rightarrow 0^-$ pueden resultar diferentes.

Como ocurre en los sistemas reales esta ruptura espontánea de simetría? Esto es, si realizamos un experimento a campo nulo, enfriando desde temperaturas $T > T_c$, como hace el sistema para elegir entre ambos ensembles inequivalentes, en lugar de escoger el ensemble simétrico? Para empezar, ningún experimento real puede llevarse a cabo a campo estrictamente nulo. Existen siempre campos pequeños (tal como el campo magnético terrestre) los cuales son imposibles de apantallar completamente y que determinan una dirección preferencial para la magnetización espontánea. Pero aún suponiendo que pudiéramos obtener condiciones de campo nulo existe otra cuestión más importante. Recordemos que la conexión de la mecánica estadística con la experiencia es a través de una *hipótesis ergódica*, la cual relaciona los promedios en ensemble con promedios temporales. Para un sistema finito, en

el cual el ensamble de equilibrio da igual probabilidad para las configuraciones con magnetización opuesta, los sistemas son (generalmente) ergódicos y la dinámica de los mismos les permite visitar ambos tipos de configuraciones en un tiempo suficientemente grande. De esta manera, un sistema permanecerá cierto tiempo en cada subensamble, transigiendo de uno a otro con cierto período característico. A bajas temperaturas, donde configuraciones ordenadas tienen una mayor probabilidad que las desordenadas, la transición de una región del espacio de fases con magnetización positiva a la región con magnetización negativa (o viceversa) implica pasar por regiones de baja probabilidad. De hecho, bajo condiciones muy generales para la dinámica, puede verse que el tiempo medio de transición entre ambos estados ordenados $\tau \sim \exp(\beta\Delta F)$, donde ΔF es la diferencia de energía libre entre uno de los estados ordenados y el estado desordenado por el cual el sistema tiene que pasar (esto se conoce como ley de Arrhenius). Esta barrera de energía libre diverge en el límite termodinámico. De esta manera, la separación del ensamble original en dos ensambles inequivalentes se refleja en la dinámica en una *ruptura de ergodicidad*. Si el sistema comienza su evolución en una región ordenada, la probabilidad de transición a la otra es infinitesimal en un sistema macroscópico y esta última región no es nunca visitada. Dentro de una de estas regiones, no obstante, la hipótesis ergódica vale en un sentido restringido, esto es, los promedios temporales resultan equivalentes a promedios en el ensamble restringido. Que subensamble va a escoger el sistema depende por lo tanto de las condiciones iniciales, las cuales pueden estar simplemente determinadas por una fluctuación aleatoria.