

## RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA EN EQUILIBRIO TÉRMICO.

Es bien sabido que el problema de la radiación de un cuerpo negro, es decir, la explicación teórica de la composición espectral de las ondas electromagnéticas en el interior de un recinto a temperatura constante  $T$ , dió lugar a la celebrada hipótesis de Planck. Es decir, que la materia absorbe y emite radiación e. m. en *cuantos* de valor  $\hbar\omega$ , llamados *fotones*. De este modo, la radiación de cuerpo negro puede considerarse como un gas de fotones en equilibrio con las paredes de un horno a una dada temperatura. Los fotones son los cuantos de un campo vectorial (el electromagnético) y por ello tienen espín 1, es decir, son bosones. Pero lo que diferencia a este gas de un gas de bosones como el helio 4 es que no existe una ley de conservación del número de bariones como en los átomos. Para cada frecuencia  $\omega$ , los fotones pueden ser absorbidos o emitidos continuamente, y su número medio queda determinado por la densidad de energía radiante a esa frecuencia.

Para hallar el estado de equilibrio y sus funciones termodinámicas utilizaremos el principio de máxima entropía en el formalismo canónico. Cada frecuencia es independiente de las demás, y su contribución a la energía libre viene dada por la función de partición

$$Z_\omega = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1} \quad (185)$$

donde  $\hbar\omega n$  son los autovalores del hamiltoniano correspondiente al modo  $\omega$  (no consideramos la energía del punto cero, es decir  $\hbar\omega/2$ ). De aquí resulta que

$$F_\omega = T \ln (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) . \quad (186)$$

Para obtener la energía libre del gas de fotones bastará con sumar esta fórmula multiplicándola por la cantidad de modos en el espacio de frecuencia, es decir la ecuación (44) con  $g_s = 2$  (el número de polarizaciones transversales para cada dirección de propagación de una onda e.m. de frecuencia  $\omega$ ) y  $p = \hbar\omega/c = mc$  ( $m$  es la masa relativista de un fotón de energía  $\hbar\omega = mc^2$ )

$$d^3\nu = \frac{2Vd^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega . \quad (187)$$

Al igual que para los niveles de traslación de un gas ideal, se ha supuesto que es válida la aproximación de espectro continuo (es decir, las dimensiones del horno son mucho mayores que la longitud de onda térmica). Por lo tanto

$$F = \frac{VT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) d\omega , \quad (188)$$

una integración por partes y un cambio de variable dan inmediatamente

$$F = -\frac{VT^4}{3\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = -\frac{\pi^2}{45(\hbar c)^3} VT^4 \quad (189)$$

pues la integral, por (72), vale  $\Gamma(4)\zeta(4) = \pi^4/15$ . La entropía es

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4\pi^2 V}{45(\hbar c)^3} T^3, \quad (190)$$

y la energía interna

$$E = F + TS = \frac{\pi^2}{15(\hbar c)^3} VT^4. \quad (191)$$

Esta fórmula suele darse como *densidad de radiación* del cuerpo negro  $E/V = aT^4$ , con

$$a = \frac{\pi^2}{15} k_B^4 (\hbar c)^{-3} = 7.57 \times 10^{-15} \text{ erg cm}^{-3} \text{ K}^{-4} \quad (192)$$

en unidades físicas. Finalmente la presión vale

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{\pi^2}{45(\hbar c)^3} T^4 = \frac{1}{3} \frac{E}{V} \quad (193)$$

ecuación de estado propia de un gas de partículas *ultrarelativista*. Se la puede obtener directamente combinando (190) y (191) en  $E \propto V^{-1/3} S^{4/3}$ , y usando la expresión

$$P = -(\partial \ln E / \partial \ln V)_S (E/V). \quad (194)$$

Debido a la cuarta potencia de la temperatura, la presión de radiación puede dominar a la ecuación de estado de la materia (electrones, núcleos) en condiciones de temperatura extrema (p.ej.  $10^8$  K).

Análogas consideraciones pueden hacerse para cada frecuencia del espectro. Así, escribiendo (189) en forma diferencial

$$dF_\omega = -\frac{1}{3} \hbar \omega \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d^3 \nu \quad (195)$$

con un aporte entrópico

$$TdS_\omega = \frac{4}{3} \hbar \omega \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d^3 \nu \quad (196)$$

se obtiene la fórmula espectral de Planck

$$dE_\omega = \hbar \omega \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d^3 \nu \quad (197)$$

cuyo significado es claro:  $\hbar \omega$  es la energía de un fotón y el factor de Bose-Einstein  $(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1} \equiv N_\omega$  es el número medio de fotones con frecuencia  $\omega$ . Notar que  $N_\omega$

es la ecuación (278) con el potencial químico  $\mu = 0$ , condición que implica la ausencia del vínculo sobre el número de fotones al maximizar la entropía. Este hecho permite una derivación alternativa de las funciones termodinámicas del gas de radiación. En efecto, podría pensarse que las fórmulas obtenidas para el gas de bosones son aplicables directamente al gas de fotones, en el límite  $\mu = 0$  y *sin fracción condensada*. Ello es correcto siempre que los bosones hayan sido tratados como ultrarrelativistas, es decir si su energía  $\varepsilon = mc^2 = pc$  (la masa en reposo es despreciable). El lector puede hallar como ejercicio que las funciones especiales  $\mathcal{F}_n$  y  $\mathcal{E}_n$  deducidas con la energía clásica  $\varepsilon = p^2/2m$ , deben cambiar por

$$\mathcal{E}_n(\alpha) \rightarrow \left(\frac{T\lambda_T}{\hbar c}\right)^3 \frac{\Gamma(n+3/2)}{4\pi^{3/2}\Gamma(n)} \mathcal{E}_{n+3/2}(\alpha) \quad (198)$$

para obtener los resultados correctos en un gas ultrarrelativista. Por ejemplo, el número medio de fotones vale

$$N = g_s V \lambda_T^{-3} \mathcal{E}_{3/2}(\alpha) \rightarrow \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V = 0.2436 \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V \quad (199)$$

que es el mismo resultado que surge de integrar (197) sin el factor  $\hbar\omega$ . Como  $N = \beta\partial\Phi/\partial\alpha$  y  $\zeta(3) = \mathcal{E}_3(\alpha=0)$  se obtiene integrando en  $\alpha$  (recordar que  $\mathcal{E}_3 = -\mathcal{E}'_4$ )

$$\Phi = -PV = -\frac{2\zeta(4)}{\pi^2} \frac{T^4}{(\hbar c)^3} V \quad (200)$$

que coincide con la ecuación de estado (193). Además  $-\partial\Phi/\partial T$  nos da la correcta entropía (190).

Concluimos esta sección con algunos resultados bien conocidos. El límite clásico de (197) ( $\hbar\omega \ll T$ , alta temperatura o baja frecuencia) es la *fórmula de Rayleigh-Jeans*

$$\frac{dE_\omega}{d\omega} \approx T \frac{d^3\nu}{d\omega} = T \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3}, \quad (201)$$

que muestra su divergencia ultravioleta. La expresión anterior coincide con el principio de equipartición: por cada modo hay una energía  $\frac{1}{2}T$  en cada grado de libertad (recordar que el oscilador armónico tiene dos,  $p$  y  $q$ ). A alta frecuencia vale la *aproximación de Wien*

$$\frac{dE_\omega}{d\omega} \approx e^{-\beta\hbar\omega} \frac{V \hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \quad (202)$$

Los extremos (201) y (202) implican que a una frecuencia intermedia la distribución espectral tiene un máximo, que se ubica en

$$\hbar\omega_{\max} = 2.8214 \times T, \quad (203)$$

ley llamada del *desplazamiento* porque el máximo se traslada a mayores frecuencias con la temperatura. A menudo, la distribución espectral se da en términos de la longitud de onda  $\lambda = 2\pi c/\omega$ , o sea

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = (4\pi)^2 V \hbar c \frac{\lambda^{-5}}{e^{\beta\hbar(2\pi c/\lambda)} - 1} \quad (204)$$

cuyo máximo corresponde a  $\lambda_{\max} T = 1.2655 \hbar c \approx 0.2898 \text{ K cm}$ , lo que suministra la siguiente regla práctica: la longitud de onda dominante *en cm* es aproximadamente igual al inverso de la temperatura *en K*. Así, el espectro visible está asociado con temperaturas de cuerpo negro próximas a los  $10^4 \text{ K}$ , mientras que el fondo cósmico a  $2.7 \text{ K}$  puede observarse en microondas. Un objeto a temperatura ambiente irradia en el infrarrojo intermedio ( $\sim 10 \mu$ ).

Finalmente es útil tener una fórmula para la potencia irradiada por el cuerpo negro hacia un hemisferio, a través de una ventana de área unitaria. Si definimos la *función de Planck*  $B_\omega$  como el *flujo de energía por estereorradián* y por intervalo de frecuencia  $d\omega$ , tenemos

$$B_\omega \equiv \frac{c}{4\pi V} \frac{dE_\omega}{d\omega} = 2 \frac{\hbar c}{\lambda^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (205)$$

La última expresión es fácil de recordar si asignamos al fotón un volumen  $\lambda^3$ , pues la densidad de energía  $\hbar\omega\lambda^{-3}$ , multiplicada por la velocidad del fotón  $c$ , da el flujo y se divide por  $\omega$  para normalizar a la unidad de frecuencia. Si proyectamos este flujo normalmente a la superficie emisora, e integramos sobre un hemisferio y sobre todas las frecuencias se obtiene

$$J = 2\pi \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^\infty B_\omega d\omega = \frac{\pi^2}{60} \frac{c}{(\hbar c)^3} T^4 \equiv \sigma T^4 \quad (206)$$

La *constante de Stefan-Boltzmann*  $\sigma = ac/4 = 5.67 \times 10^{-5} \text{ erg s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ .

## VIBRACIONES DE UNA RED CRISTALINA. EL MODELO DE DEBYE.

Los cálculos anteriores son aplicables, con ligeras variantes, al cálculo de las vibraciones de una red cristalina en equilibrio a una temperatura  $T$ . Se puede pensar que un sólido cristalino es un material formado por iones y electrones, estos últimos organizados en grupos más o menos ligados a los iones (electrones de conducción, etc). De momento sólo nos interesa la red iónica. Si un átomo es apartado de su posición de equilibrio en la red, de inmediato aparecen fuerzas restitutivas que lo llevan nuevamente a su posición original. No obstante, los átomos tienen inercia y su desplazamiento genera fuerzas sobre

los átomos vecinos, de modo que no es posible pensar en el movimiento aislado de un solo ion, sino en un movimiento de conjunto de toda la red. Por ejemplo, en un modelo simplificado, con interacciones elásticas entre pares, tendríamos el Lagrangiano

$$\mathcal{L} = \sum_n \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}_n^2 - \sum_{\text{pares}} \frac{\gamma_{nm}}{2} (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)^2 \quad (207)$$

que genera la ecuación de movimiento

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_n}{dt^2} = \sum_m \gamma_{nm} (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) \quad (208)$$

Si la interacción es sólo con los *seis* vecinos más próximos del átomo  $n$  (norte, sur, este, oeste, arriba, abajo) tendremos

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_n}{dt^2} = \gamma_{NS} (\mathbf{r}_N + \mathbf{r}_S - 2\mathbf{r}_n) + \gamma_{EO} (\mathbf{r}_E + \mathbf{r}_O - 2\mathbf{r}_n) + \gamma_{\uparrow\downarrow} (\mathbf{r}_\uparrow + \mathbf{r}_\downarrow - 2\mathbf{r}_n) \quad (209)$$

donde hemos supuesto que las constantes de acoplamiento pueden depender de la dirección. Evidentemente, en ausencia de perturbación,  $\mathbf{r}_n^0 = \frac{1}{2} (\mathbf{r}_{n+1}^0 + \mathbf{r}_{n-1}^0)$  (en cualquier dirección que se numeren los átomos). Pero una onda de pequeña amplitud (para evitar términos anarmónicos) puede propagarse, supongámosla polarizada en la dirección  $x$ , de forma que  $x_n = x_n^0 + A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n^0 - i\omega t)$ . Reemplazando esta expresión en (209) es fácil demostrar que la frecuencia de la onda satisface

$$m\omega^2 = 2 \sum_{i=1}^3 \gamma_i (1 - \cos \varphi_i), \quad \varphi_i \equiv \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i \quad (210)$$

donde ahora  $i$  denota las tres direcciones del espacio y  $\mathbf{a}_i$  es el triedro que caracteriza las distancias entre vecinos. Los vectores de onda están cuantificados por condiciones periódicas de contorno, pero como ya es costumbre tomaremos el límite continuo, ya que las distancias  $a_i \ll L$  (el tamaño del cristal). En otras palabras, el retardo de fase  $\varphi_i$  de la onda entre átomos contiguos varía continuamente desde 0 (longitud de onda muy grande) hasta  $2\pi$ . Si se lo puede suponer uniformemente distribuido al excitarse las ondas de la malla cristalina (llamadas *fonones*) tendremos un espectro de frecuencias distribuido como  $\sum_{i=1}^3 \gamma_i \cos \varphi_i$ , que es la proyección de un *paseo al azar* dando *tres pasos* de largo  $\gamma_i$  con ángulo aleatorio  $\varphi_i$  respecto a cierta orientación. El lector con inquietudes numéricas puede hacer una simulación Monte Carlo de este paseo. El espectro quedará comprendido entre los límites  $0 < \omega^2 < \omega_{\max}^2 \equiv 4 \sum_{i=1}^3 \gamma_i/m$ . Sin embargo, su forma no es manejable

analíticamente, salvo en el límite de gran longitud de onda ( $\varphi_i \rightarrow 0$ ). En ese caso, de (210),

$$\omega^2 \approx \sum_{i=1}^3 \frac{\gamma_i}{m} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i)^2 \quad (211)$$

Supongamos que la terna  $\mathbf{a}_i$  es ortogonal. A  $\omega = cte$  la ecuación anterior es la de un elipsoide, cuyo volumen en el espacio  $k$  vale  $\frac{4}{3}\pi (\omega/c_s)^3$ , siendo  $c_s = (c_1 c_2 c_3)^{1/3}$  la media geométrica de las tres velocidades sónicas  $c_i = \sqrt{\gamma_i/m a_i}$ . La cantidad de modos puede calcularse en ese caso como

$$d^3\nu = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \left( \frac{d^3k}{d\omega} \right) d\omega = \frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c_s^3} d\omega \quad (212)$$

la multiplicidad  $g_s = 3$  es el número de polarizaciones independientes. En un sólido amorfo las velocidades sónicas son dos: una para ondas longitudinales (polarización paralela a  $\mathbf{k}$ ) y otra para ondas transversales (con doble degeneración). La definición de  $c_s$  es

$$\frac{3}{c_s^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \quad (213)$$

La ecuación (212) es la aproximación de longitud de onda larga (acústica) al número de modos de vibración de un sólido, y es la adoptada por Debye para su modelo del gas de fonones, con la siguiente limitación. Como en un cristal de  $N$  átomos, descontando los grados de libertad de un cuerpo rígido, hay  $3N - 6 \approx 3N$  grados de libertad vibratorios, la integral de (212) debe detenerse en una *frecuencia de corte* superior, llamada *frecuencia de Debye*  $\omega_D$ , dada por

$$\frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2} \frac{1}{c_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{1}{2} \frac{V}{\pi^2 c_s^3} \omega_D^3 = 3N \quad (214)$$

o sea  $\omega_D = (6\pi^2)^{1/3} c_s v^{-1/3}$ . Como la relación de dispersión acústica es lineal, igual que la electromagnética, los fonones constituyen un gas de bosones cuyo tratamiento estadístico es en todo semejante al de los fotones, salvo la multiplicidad 3 y el límite superior de integración. El número medio de fonones (no confundir con  $N$ , el número de átomos de la red) vale, por (199), usando también la definición de  $\omega_D$  (214),

$$N_{fonón} = \beta \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} = 9N z^{-3} \int_0^z \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (215)$$

donde  $z \equiv T_D/T$  y  $T_D \equiv \hbar\omega_D$  se llama *temperatura de Debye*. Para integrar en  $\alpha$  reemplazamos la exponencial en el factor de Bose-Einstein por  $e^{x+\alpha}$ . Luego, integrando

por partes, se llega al potencial

$$\Phi = NT [3 \ln (1 - e^{-z}) - \mathcal{D}(z)] \quad (216)$$

donde la *función de Debye*  $\mathcal{D}(z)$  es la integral

$$\mathcal{D}(z) \equiv \frac{3}{z^3} \int_0^z \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (217)$$

cuyos límites son los siguientes:

$$\mathcal{D}(z) \approx \begin{cases} 1 & z \ll 1 \\ \frac{\pi^4}{5} z^{-3} & z \gg 1 \end{cases} \quad (218)$$

La función de Debye se puede calcular en términos de los polilogaritmos  $Li_n(e^z)$  con la fórmula

$$\mathcal{D}(z) = \frac{3}{z^3} \left( 6Li_4 - 6zLi_3 + 3z^2Li_2 - z^3Li_1 - \frac{z^4}{4} - \frac{\pi^4}{240} \right). \quad (219)$$

La entropía es la derivada

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = 4N\mathcal{D}(z) - 3N \ln(1 - e^{-z}) \quad (220)$$

y la energía interna sale inmediatamente de la forma de Euler (173) con  $\mu = 0$

$$E = TS + \Phi = 3NT\mathcal{D}(z). \quad (221)$$

Derivando respecto a la temperatura se obtiene la contribución de las vibraciones de la malla iónica al calor específico a volumen constante

$$c_V = 12\mathcal{D}(z) - 9\frac{z}{e^z - 1}. \quad (222)$$

A altas temperaturas ( $z \rightarrow 0$ ) tenemos que  $c_V \rightarrow 3$ , que es la ley de Dulong y Petit. Un desarrollo en serie de potencias de  $z$  da los términos siguientes

$$c_V = 3 \left( 1 - \frac{z^2}{20} + \frac{z^4}{560} + \dots \right) \quad (223)$$

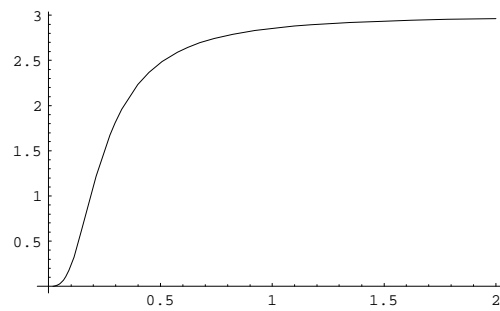
A bajas temperaturas usamos la aproximación a  $\mathcal{D}(z)$  para  $z$  grande y  $c_V$  resulta del primer término de (222), pues el segundo es exponencialmente pequeño,

$$c_V \approx \frac{12}{5}\pi^4 \left( \frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (224)$$

Esta ley se cumple con mucha precisión en los aislantes. En los metales a *muy baja temperatura* la contribución electrónica se vuelve dominante por ser lineal con  $T$ . En

efecto, vimos al estudiar los fermiones que  $c_V \approx \frac{\pi^2}{2} (T/\varepsilon_F)$ . Por lo tanto, hay que agregar en el miembro derecho de (224) un término de la forma  $aT$  para dar cuenta del calor específico electrónico. La tabla siguiente suministra los valores de  $T_D$  y de  $a$  para algunos metales.

<i>Metal</i>	$T_D$ (K)	$a \times 10^4$
<i>Al</i>	419	1.75
<i>Ag</i>	229	.775
<i>Cu</i>	335	.895
<i>Pt</i>	233	8.08
<i>Pb</i>	90	3.60
<i>Mg</i>	410	21.2
<i>Sn</i>	185	2.01



Curva del calor específico de un sólido, según el modelo de Debye, en función de  $T/T_D$ .



## MODELO DE ISING EN UNA DIMENSIÓN.

Tenemos un retículo lineal con  $N$  posiciones. Cada posición puede estar en el estado  $A$  o  $B$ . La energía del retículo es la suma de las energías de interacción de los vecinos próximos, y estas energías pueden tomar los valores  $\varepsilon_{AA}$ ,  $\varepsilon_{AB}$  o  $\varepsilon_{BB}$ . Si  $N_A$  es el número de estados  $A$  en el retículo, entonces  $N_B = N - N_A$  y hay  $\Omega = C_{N_A}^N$  configuraciones distintas correspondientes a esa proporción de estados, pero no todas con la misma energía. La función de partición será

$$Z = \sum_{N_A=0}^N \sum_{i=1}^{\Omega} e^{-\beta E_i} \quad (225)$$

donde  $i$  son las distintas configuraciones para un dado  $N_A$ . Es necesario contar cuántas interacciones hay de cada tipo. Es evidente que

$$N_A = N_{AA} + \frac{1}{2}N_{AB} \quad (226a)$$

$$N_B = N_{BB} + \frac{1}{2}N_{AB} \quad (226b)$$

es decir, cada interacción de tipo  $AA$  tiene *medio* estado  $A$  en cada extremo, etc. Luego, usando estas relaciones para poner  $N_{AA}$  y  $N_{BB}$  en función de  $N_{AB}$ ,

$$E_i = \varepsilon_{AA}N_A + \varepsilon_{BB}(N - N_A) + \left( \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} - \frac{1}{2}\varepsilon_{BB} \right) N_{AB}. \quad (227)$$

Con vistas a aplicar este modelo a los materiales magnéticos, se incluye también una interacción con un campo externo uniforme  $H$ , de la forma  $E_i^H = (N_A - N_B)H$ . Por lo tanto

$$Z = e^{-\beta(\varepsilon_{BB}-H)N} \sum_{N_A=0}^N e^{-2\beta\mathcal{H}N_A} \sum_{i=1}^{\Omega} g(N, N_A, N_{AB}) e^{-\beta w N_{AB}} \quad (228)$$

con las definiciones

$$w \equiv \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad (229a)$$

$$\mathcal{H} \equiv H + \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}). \quad (229b)$$

La suma interna no se puede realizar hasta conocer la multiplicidad  $g(N, N_A, N_{AB})$  con que  $N_{AB}$  participa en la suma. Es decir, dado un valor de  $N_{AB}$ , o sea, del factor de Boltzmann, ¿a cuántas configuraciones distintas pertenece? La fórmula exacta para la multiplicidad  $g(N, N_A, N_{AB})$  es

$$g = \sum C_{N_{gA}-1}^{N_A-1} C_{N_{gB}-1}^{N_B-1} \quad (230)$$

donde  $N_{gA}$  es el número de grupos (o dominios) de  $A$ ,  $N_{gB}$  son los dominios tipo  $B$  y la suma se realiza sobre el conjunto de soluciones de la ecuación

$$N_{gA} + N_{gB} - 1 = N_{AB} \quad (231)$$

Teniendo en cuenta que los grupos  $A$  o  $B$  van intercalados,  $N_{gA} \cong N_{gB}$ . Por ejemplo, cuando  $N_{AB}$  es par, hay dos alternativas:  $N_{gA} = \frac{1}{2}N_{AB} + 1$ ,  $N_{gB} = \frac{1}{2}N_{AB}$  (si el primer grupo desde cualquier extremo del retículo es  $A$ ), o bien la opuesta ( $N_{gA} \leftrightarrow N_{gB}$ ) si es  $B$ . Cuando  $N_{AB}$  es impar, el número de dominios de tipo  $A$  o  $B$  es igual,  $N_{gA} = N_{gB} = \frac{1}{2}(N_{AB} + 1)$ , pero  $\sum = 2$  porque se puede empezar desde la izquierda por un grupo  $A$  o  $B$  indistintamente. La demostración de (230) consiste en apartar de los  $N_A$  estados  $A$  un conjunto de  $N_{gA}$  raíces o núcleos para formar los dominios. Los restantes  $N_A - N_{gA}$  estados tienen que ser repartidos, *sin limitación alguna*, entre los dominios así formados; el número combinatorio  $C_{N_{gA}-1}^{N_A-1}$  es la cantidad de maneras distintas de hacerlo. Otro tanto ocurre con los estados  $B$ . Para que el lector compruebe la fórmula presentamos dos ejemplos. El primero corresponde a los valores

$$N = 5 \quad , \quad N_A = 3 \quad , \quad N_B = N - N_A = 2 \quad , \quad C_{N_A}^N = \frac{5!}{3!2!} = 10.$$

A continuación se da la tabla de configuraciones y número de interfaces  $N_{AB}$  de cada una

A	A	A	B	B	1	A	B	B	A	A	2
A	B	A	A	B	3	B	A	A	A	B	2
A	A	B	A	B	3	B	A	A	B	A	3
A	B	A	B	A	4	B	A	B	A	A	3
A	A	B	B	A	2	B	B	A	A	A	1

De la tabla anterior se obtienen las siguientes multiplicidades

$N_{AB}$	1	2	3	4
$g(N, N_A, N_{AB})$	2	3	4	1

predichas por la ecuación (230). Observar que  $\sum g(N_{AB}) = C_{N_A}^N$ . Más numerosas son las configuraciones del caso  $N = 10$ ,  $N_A = 6$ ,  $N_B = 4$ ,  $C_{N_A}^N = \frac{10!}{6!4!} = 210$ , cuya tabla de multiplicidades vale

$N_{AB}$	1	2	3	4	5	6	7	8
$g(N, N_A, N_{AB})$	2	8	30	45	60	40	20	5

A efectos prácticos,  $g$  se puede aproximar por la fórmula

$$g(N, N_A, N_{AB}) \approx 2 \frac{N_A! N_B!}{(N_A - N_g)! (N_B - N_g)! (N_g!)^2} \quad (232)$$

donde  $N_g \equiv N_{AB}/2$  y hemos supuesto que los números bajo el factorial son todos grandes y es posible despreciar la unidad. Por la misma razón se puede usar la aproximación de Stirling y, si  $\mathcal{H} = 0$ , buscar el máximo de  $g$  en función de  $N_A$ , a fin de obtener la máxima contribución en la sumatoria externa de  $Z$ . Ésta se obtiene para  $N_A = N/2$ , con lo cual resulta finalmente, con precisión logarítmica, que

$$g(N, N_A, N_{AB}) \approx \frac{N!}{(N - N_{AB})! N_{AB}!} \quad (233)$$

En la función de partición, que queda en la forma

$$Z = e^{-\beta N \varepsilon_{AB}} e^{\beta N w} \sum_{N_{AB}=0}^N \frac{N!}{(N - N_{AB})! N_{AB}!} e^{-\beta w N_{AB}} \quad (234)$$

la suma es la potencia del binomio  $(1 + e^{-\beta w})^N$ , por lo tanto

$$Z = e^{-\beta N \varepsilon_{AB}} e^{\beta N w/2} \left( e^{\beta w/2} + e^{-\beta w/2} \right)^N = e^{-\beta(\varepsilon_{AB} - w/2)N} (2 \cosh K)^N \quad (235)$$

donde, siguiendo la costumbre, se ha introducido la llamada *constante de acoplamiento*  $K \equiv \beta w/2$ . En *ferromagnetismo* se toma  $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = -J$  y  $\varepsilon_{AB} = J$  (porque si  $A = \uparrow$  y  $B = \downarrow$ , un par de espines paralelos tiene mínima energía y uno de espines antiparalelos, máxima), luego  $w = 2J$  y  $\varepsilon_{AB} - \frac{w}{2} = 0$ . En conclusión, la función de partición del modelo de Ising *unidimensional*, para el caso ferromagnético, *sin campo externo*  $H = \mathcal{H} = 0$ , es  $Z = (2 \cosh K)^N$ . La energía libre es  $F = -T \ln Z$  y la interna (llamada en este caso *configuracional*)

$$E = T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = -JN \tanh \left( \frac{J}{T} \right) \quad (236)$$

cuya derivada respecto a la temperatura da el calor específico configuracional

$$\frac{C}{N} = \left( \frac{J}{T} \frac{1}{\cosh \frac{J}{T}} \right)^2, \quad (237)$$

una función suave de  $T/J$  con un máximo en  $T/J = 0.834$ . Notar que a alta temperatura  $E$  se anula (desorden configuracional) y tiende al límite  $E/N = -J$  a baja temperatura, lo cual indica alineación de los espines. Sin embargo, la transición del estado ordenado al desordenado es continua en un sistema unidimensional.

Cuando  $\mathcal{H} \neq 0$ , con las definiciones

$$x \equiv e^{-2K}, \quad y \equiv e^{-2\beta\mathcal{H}} \quad (238)$$

podemos escribir la función de partición en la forma

$$Z = e^{-\beta(\varepsilon_{BB}-H)N} \sum_{N_A, N_{AB}} g(N_A, N_{AB}) y^{N_A} x^{N_{AB}} \quad (239)$$

y buscar el máximo del sumando, como función de  $N_A$  y de  $N_{AB}$ , en la doble sumatoria.

En términos de las densidades

$$\rho = \frac{N_A}{N}, \quad a = \frac{N_{AB}}{2N} \quad (240)$$

las condiciones de máximo se escriben

$$(\rho - a)(1 - \rho - a)x^2 = a^2 \quad (241a)$$

$$\frac{\rho}{1 - \rho} \frac{1 - \rho - a}{\rho - a} = \frac{1}{y} \quad (241b)$$

La solución de este sistema es elemental: de la segunda ecuación se despeja  $a$

$$a = \frac{\rho(1 - \rho)(y - 1)}{\rho y - (1 - \rho)} \quad (242)$$

y reemplazando en la primera se llega a que  $\rho$  es una raíz de la ecuación de segundo grado

$$\rho^2 - \rho + \frac{x^2 y}{4x^2 y + (1 - y)^2} = 0$$

El signo de la raíz se elige para que  $N_A \rightarrow 0$  en el límite  $\mathcal{H} \rightarrow +\infty$  ( $y \rightarrow 0$ ), es decir

$$2\rho = 1 + (y - 1) / \sqrt{4x^2 y + (1 - y)^2}. \quad (243)$$

De ahora en adelante utilizaremos la solución (242) y (243) como la que da los valores más probables (medios) de  $N_A$  y  $N_{AB}$ . La magnetización se define como  $\mathcal{M} = N_B - N_A = N(1 - 2\rho)$ . Por lo tanto, reemplazando las definiciones de  $x$  e  $y$ , la magnetización específica vale

$$\frac{\mathcal{M}}{N} = \sinh \beta\mathcal{H} / \sqrt{e^{-4K} + \sinh^2 \beta\mathcal{H}} \quad (244)$$

Para el caso  $K = 0$  resulta simplemente  $\mathcal{M}/N = \tanh \beta\mathcal{H}$ . Mayores valores de  $K$  dan curvas de magnetización que aumentan más rápidamente con el campo  $\mathcal{H}$  (la pendiente

en el origen es  $e^{2K}$ ). Con la solución hallada es posible completar el cálculo de la función de partición (239). Para el máximo sumando encontramos que

$$(gy^{\rho N} x^{2aN})_{\max} = \left( \frac{1-\rho}{1-\rho-a} \right)^N \quad (245)$$

Se puede eliminar  $a$  en función de  $\rho$  y  $x$ , resolviendo la ecuación cuadrática (241a) y tomando la raíz que se anula cuando  $\rho = (0, 1)$ , es decir, cuando todos los espines son paralelos ( $N_{AB} = 0$ )

$$a = \frac{1-b}{2(1-x^{-2})} = \frac{2\rho(1-\rho)}{b+1}, \quad b \equiv \sqrt{1-4\rho(1-\rho)(1-x^{-2})} \quad (246)$$

Completamos entonces la función de partición

$$\frac{1}{N} \ln Z = \beta\mathcal{H} + \ln \left( e^K \frac{b+1}{b+1-2\rho} \right). \quad (247)$$

Con ayuda de (244) se pueden escribir  $\rho$  y  $b$  en función del campo  $\mathcal{H}$

$$2\rho = 1 - \frac{1}{\mathcal{R}} \sinh(\beta\mathcal{H}), \quad b = \frac{1}{\mathcal{R}} \cosh \beta\mathcal{H}, \quad \mathcal{R} \equiv \sqrt{e^{-4K} + \sinh^2(\beta\mathcal{H})} \quad (248)$$

y

$$\frac{b+1}{b+1-2\rho} = e^{-\beta\mathcal{H}} (\mathcal{R} + \cosh \beta\mathcal{H}). \quad (249)$$

Finalmente

$$\frac{1}{N} \ln Z = -\beta \frac{F}{N} = \ln \left( \sqrt{e^{-2K} + e^{2K} \sinh^2(\beta\mathcal{H})} + e^K \cosh \beta\mathcal{H} \right) \quad (250)$$

El lector puede comprobar que la derivada de esta expresión respecto a  $\mathcal{H}$  es la magnetización calculada en (244), concretamente

$$-\frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}} = \frac{N}{\mathcal{R}} \sinh \beta\mathcal{H} = \mathcal{M} \quad (251)$$

de modo que la diferencial de energía se escribe  $dF = -SdT - \mathcal{M}d\mathcal{H}$ , el campo es una variable *intensiva*.

## MODELO DE ISING EN DOS DIMENSIONES.

La ecuación (250) es la función de partición exacta en una dimensión. Para el caso simple  $\mathcal{H} = 0$  vale  $Z = (2 \cosh K)^N$ . En más de una dimensión el modelo presenta una *transición de fase de segundo orden*, así llamada para distinguirla de una transición de fase

ordinaria o de primer orden, que es aquella en que las *derivadas primeras* del potencial de Gibbs (es decir, entropía y volumen) son discontinuas. Las transiciones de segundo orden son también designadas como *puntos de Curie* o *puntos  $\lambda$* . Dos ejemplos de este tipo de cambios de fase son las transiciones *orden-desorden* en aleaciones metálicas y la transición *paramagnético-ferromagnético*. En este último caso, observamos en (251) que no existe magnetización si  $\mathcal{H} = 0$ . Pero este resultado vale sólo en una dimensión, pues en dos existe una *temperatura de Curie* debajo de la cual el material se magnetiza espontáneamente *sin necesidad de campo externo*. Ello se debe a la tendencia de los espines a alinearse paralelamente. Supongamos que cada espín tiene cuatro vecinos próximos (en general  $2d$ , donde  $d$  es la dimensión de la red), luego la energía de interacción por espín cuando todos están alineados será  $E = -dJ$ . Lamentablemente, si bien Onsager (1944) dedujo la expresión analítica de la función de partición para  $d = 2$  y  $\mathcal{H} = 0$ , el método utilizado no es elemental. Podemos exponer su resultado en la forma más parecida al caso  $d = 1$

$$Z = [2e^I \cosh(2K)]^N \quad (252)$$

donde

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\phi \ln \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \phi} \right) \right] \\ \kappa &= 2 \sinh(2K) / \cosh^2(2K) \end{aligned} \quad (253)$$

Notar que  $K$  aparece multiplicado por 2 debido a que en la red plana se duplica el número de vecinos. Al pasar, digamos que aún no se conoce un resultado analítico exacto para el caso  $d = 3$ . La energía de configuración vale

$$E = -J \frac{\partial \ln Z}{\partial K} = -JN \coth 2K \left[ 1 + \frac{2}{\pi} (2 \tanh^2 2K - 1) \mathcal{K}_1(\kappa) \right] \quad (254)$$

donde

$$\mathcal{K}_1(\kappa) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \phi}} d\phi \quad (255)$$

es la integral elíptica completa de primera especie, logarítmicamente singular en  $\kappa = 1$ , o sea cuando  $\sinh(2K) = 1$ , cuya raíz es  $K_c = 0.44069$  (la temperatura crítica o de Curie vale  $T_c = 2.269 J$ ). Sin embargo, la singularidad no se manifiesta en  $E$  porque el factor delante de  $\mathcal{K}_1$  se anula en el punto singular. En cambio, sí es evidente en el calor específico, que se comporta como

$$\frac{C}{N} = \frac{8}{\pi} K_c^2 \ln \left| \frac{1}{T - T_c} \right| + \dots \quad (256)$$

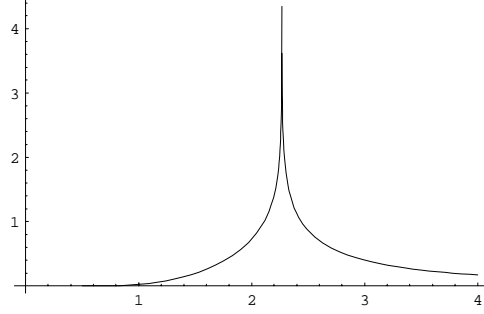


FIG. 1. Gráfico del calor específico en el modelo de Ising 2D, en función de  $T$ .

los puntos suspensivos denotan términos regulares. La figura fue calculada exactamente, derivando (254) respecto a la temperatura.

Respecto a la magnetización espontánea, también ha sido encontrado su valor exacto en  $d = 2$  calculando el límite  $\mathcal{H} \rightarrow 0+$ . Resulta ser la expresión

$$\mathcal{M}_e = (1 - \sinh^{-4} 2K)^{1/8} \quad , \quad T < T_c \quad (257)$$

cuya representación gráfica en función de la temperatura se muestra en la próxima figura. Desarrollando en serie el paréntesis cerca del punto de Curie obtenemos

$$\mathcal{M}_e \approx (8\sqrt{2}K_c)^{1/8} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/8} = 1.2224 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/8} \quad (258)$$

El exponente en el factor dependiente de la temperatura se llama *exponente crítico*, depende del modelo y es uno de los parámetros que busca calcular o aproximar la teoría de las transiciones de fase de segundo orden. Siendo logarítmica, la singularidad del calor específico (256) corresponde, en el modelo de Ising, a un exponente crítico  $\alpha = 0$ .

### Métodos aproximados.

La dificultad, creciente con  $d$ , para hallar resultados exactos conduce a proponer aproximaciones en el cálculo de la función de partición. Por ejemplo, si volvemos a la ecuación

(239)

$$e^{\beta(\varepsilon_{BB}-H)N} Z = \sum_{N_A} y^{N_A} \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_{AB}) x^{N_{AB}} \quad (259)$$

la *aproximación de Bragg-Williams* consiste en despreciar las correlaciones entre vecinos próximos y reemplazar  $N_{AB}$  en la suma interna por un número *medio* de interfaces, función de  $N_A$ , calculado suponiendo una distribución puramente al azar (sin correlaciones)

$$\overline{N_{AB}} = 2 \frac{N_A}{N} \left( \frac{N - N_A}{N} \right) (Nd) , \quad (260)$$

los tres primeros factores dan la probabilidad de una interacción  $AB$  y el último factor es el número total de pares de átomos en interacción. La multiplicidad se toma  $g = C_{N_A}^N$ .

En consecuencia

$$e^{\beta(\varepsilon_{BB}-H)N} Z = \sum_{N_A} C_{N_A}^N (yx^{2d})^{N_A} x^{-2dN_A^2/N} \quad (261)$$

Para estimar esta suma buscamos el máximo sumando (con la aproximación de Stirling), para ello  $\rho$  debe satisfacer

$$\frac{\rho}{1-\rho} = yx^{2d} (x^{4d})^{-\rho} . \quad (262)$$

Poniendo que  $\rho = \frac{1+\eta}{2}$ , donde  $-1 < \eta < 1$  es el *parámetro de orden*, la ecuación anterior se lleva a la forma

$$\ln \left( \frac{1+\eta}{1-\eta} \right) \equiv 2 \arg \tanh \eta = \ln y - 2d\eta \ln x \quad (263)$$

o sea, recordando (238),

$$\eta = \tanh (2dK\eta - \beta\mathcal{H}) \quad (264)$$

Empecemos con  $\mathcal{H} = 0$ . La ecuación (264) es equivalente a

$$\frac{1}{2dK}\xi = \tanh \xi , \quad \xi = 2dK\eta \quad (265)$$

que se resuelve gráficamente. Además de la solución trivial  $\xi = 0$ , es obvio que existen otras dos soluciones de opuesto signo y  $\xi \neq 0$  (es decir, parámetro de orden no nulo) *sólo si*  $K_c \equiv \frac{1}{2d} < K$ . Como por otra parte  $\eta$  es la magnetización específica  $-\mathcal{M}/N$ , si se cumple la desigualdad hay una magnetización espontánea dada por el valor de la raíz no nula, de uno u otro signo. La forma implícita de la magnetización como función de la temperatura es la ecuación (264) donde  $K = J/T$ . Resolviéndola numéricamente en el rango  $T < T_c$  se obtuvo la curva de magnetización que se compara en la figura con la exacta (257). Ésta arranca a menor temperatura porque los puntos de Curie no son iguales en la teoría



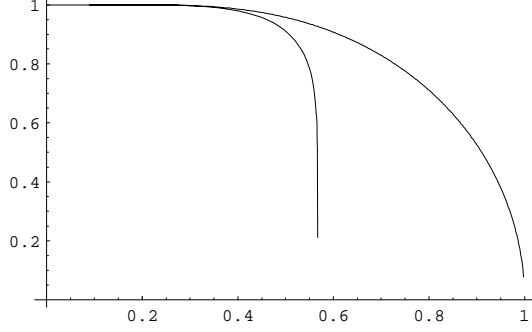


FIG. 2. Curvas de magnetización espontánea en función de  $T/4J$ . Teoría exacta ( $d = 2$ ) vs. aproximación de Bragg-Williams.

exacta que en la aproximación de Bragg-Williams. Por la forma del pie de ambas curvas se puede notar también que los exponentes críticos son bastante diferentes. Desarrollando (264) en serie para  $\eta \ll 1$  se llega cerca del punto de Curie a la magnetización

$$\eta \approx \sqrt{3} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (266)$$

cuyo exponente crítico es  $1/2$ .

Para entender el caso con campo externo conviene escribir (264) en la forma

$$-\beta\mathcal{H} = -\frac{T_c}{T}\eta + \arg \tanh \eta \quad (267)$$

Si  $T < T_c$  la curva de  $\eta$  en función del argumento  $-\beta\mathcal{H}$  (que se obtiene graficando primero el miembro derecho de la ecuación (267) y luego girando los ejes) tiene forma de S, es decir, existe todo un intervalo de valores de campo cerca del origen en que hay tres raíces reales de la magnetización como función de  $\mathcal{H}$ . El caso  $\mathcal{H} = 0$  ya fue estudiado y corresponde a una raíz  $\eta = 0$  y otras dos opuestas, que son las magnetizaciones espontáneas. Con la extensión a campo no nulo aparece una rama de raíces cuya derivada  $\partial\mathcal{M}/\partial\mathcal{H} < 0$  no es termodinámicamente aceptable (el sistema se desmagnetiza al aumentar el campo). Sin embargo, las otras dos ramas, con derivada positiva, son lícitas y en un material real

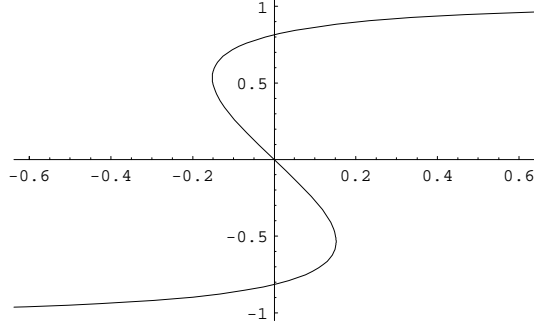


FIG. 3. Magnetización en función de  $\beta\mathcal{H}$  para  $T_c/T = 1.4$ .

forman parte del ciclo de histéresis (aunque  $\mathcal{M}$  y  $\mathcal{H}$  tengan signos opuestos).

Finalmente, si  $T > T_c$  la derivada en el origen de la curva de magnetización, en función del campo, es positiva y sólo existe una raíz real para cada valor de  $\mathcal{H}$ . Cerca del origen vale que  $\eta = -\chi\mathcal{H}$  (el primer término del desarrollo en serie de potencias), donde  $\chi$  es la *susceptibilidad magnética* del material. Poniendo  $\mathcal{H} = -\chi^{-1}\eta$  en (264) y desarrollando a primer orden en  $\eta$  se deduce la *ley de Curie* del paramagnetismo

$$\chi^{-1} = T - T_c, \quad (268)$$

la inversa de la susceptibilidad específica es función lineal del exceso de temperatura respecto a la temperatura de Curie.

Estimando la función de partición (261) por el máximo término de la suma y tomando su logaritmo para hallar la energía libre  $F$  se encuentra que

$$\frac{F}{N} = -T \left[ \frac{1-\eta}{2} \ln \left( \frac{2}{1-\eta} \right) + \frac{1+\eta}{2} \ln \left( \frac{2}{1+\eta} \right) \right] + \frac{T_c}{2} (1-\eta^2) \quad (269)$$

(con  $\mathcal{H} = 0$  y sustrayendo la energía de las configuraciones completamente ordenadas  $|\eta| = 1$ ). El corchete es la entropía de una distribución de probabilidad con dos eventos posibles (de probabilidades  $\frac{1\pm\eta}{2}$ ), que llamaremos *entropía de mezcla* de los estados  $A$  y  $B$ . El segundo término es la energía de *desalineación* de espines. El equilibrio resulta

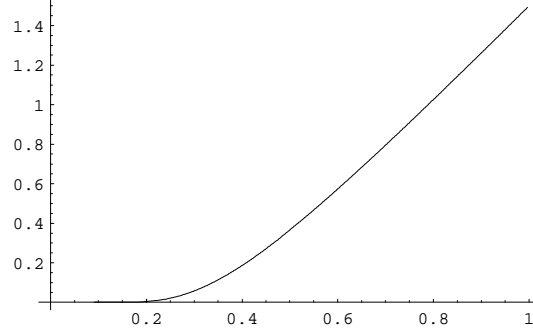


FIG. 4. Calor específico en función de  $T/T_c$  en la aproximación de Bragg-Williams. Encima de la temperatura de Curie  $C = 0$ .

de dos tendencias opuestas: una mecánica (minimizar la energía de desalineación) y la segunda estadística (maximizar la entropía), objetivos obviamente contradictorios, pero que cooperan (por el signo negativo del término entrópico) en la *minimización* de la energía libre. Cuando  $T > T_c$  la energía libre  $F$  tiene un único extremo (mínimo) en  $\eta = 0$  (el estado máximamente desordenado). Pero si  $T < T_c$ ,  $F$  tiene tres extremos: un *máximo* en  $\eta = 0$  (que no es el estado de equilibrio) y dos mínimos simétricos que satisfacen la ecuación (263). Por lo tanto, a temperaturas mayores que la de Curie, la entropía específica está congelada en el máximo posible  $S = \ln 2$  y como no depende de la temperatura, el calor específico  $C = T\partial S/\partial T = 0$ . Pero debajo de la temperatura crítica, en virtud de (263),

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = T \frac{d\eta}{dT} \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1-\eta}{1+\eta} \right) = -\eta T_c \frac{d\eta}{dT} = -\frac{T_c}{2} \frac{d\eta^2}{dT} \quad (270)$$

donde la derivada se refiere a la curva de magnetización espontánea en función de  $T$ . Usando la aproximación (266)  $C(T \rightarrow T_c^-) = 3/2$ . A temperaturas menores tiende a cero casi linealmente hasta saturarse la magnetización.

Ya dijimos que la aproximación de Bragg-Williams desprecia las correlaciones entre vecinos, lo cual explica su pobre desempeño en el cálculo de la magnetización y el calor

específico. Existe otra aproximación, la de *Bethe-Guggenheim*, que siendo exacta para  $d = 1$ , preserva en otras dimensiones una parte de las correlaciones. La idea es considerar, más que los átomos, los segmentos entre vecinos que simbolizan la interacción. Éstos son de cuatro tipos:  $AA$ ,  $BB$ ,  $AB$  o  $BA$ , y el número total de pares o segmentos vale  $Nd$ . En las ecuaciones (226) los miembros izquierdos también se multiplican por  $d$  (porque cada átomo es compartido por  $2d$  pares). La aproximación consiste en suponer que la multiplicidad  $g(N, N_A, N_{AB})$  es proporcional (*no igual*) al número de configuraciones distintas *de los pares*, es decir

$$g(N, N_A, N_{AB}) = \frac{1}{\Gamma(N, N_A)} \frac{(Nd)!}{(N_A d - \frac{1}{2} N_{AB})! (Nd - N_A d - \frac{1}{2} N_{AB})! \left[ \left( \frac{N_{AB}}{2} \right)! \right]^2} \quad (271)$$

Es obvio que la constante de proporcionalidad  $\Gamma$  tiene que ser un número grande, porque muchas configuraciones son irrealizables, por ejemplo un par  $AA$  seguido de  $BB$  constituye una configuración prohibida (el átomo intermedio sería mitad  $A$  y mitad  $B$ ), pero se espera corregir este exceso de cuentas dividiendo por  $\Gamma$ . La constante de proporcionalidad se calcula mediante la condición de normalización

$$\sum_{N_{AB}} g(N, N_A, N_{AB}) = C_{N_A}^N \quad (272)$$

Maximizando  $g$  respecto a  $N_{AB}$  se obtiene

$$\frac{N_{AB}}{2} = N_A (N - N_A) \frac{d}{N} \quad (273)$$

y

$$g_{\max} = \frac{1}{\Gamma} \frac{(Nd)!}{\left( N_A^2 \frac{d}{N} \right)! \left[ N_B^2 \frac{d}{N} \right]! \left[ (N_A N_B \frac{d}{N})! \right]^2} \approx \frac{1}{\Gamma} (C_{N_A}^N)^{2d}, \quad (274)$$

para llegar a la última expresión se usa la fórmula de Stirling. Aproximando la suma en (272) por (274) se deduce que  $\Gamma = (C_{N_A}^N)^{2d-1}$  (efectivamente un número grande). Volviendo a la definición (271) con  $d = 1$  se observa que  $g(N, N_A, N_{AB})$  es igual a la expresión (232), que es exacta. No es posible afirmar lo mismo en mayores dimensiones, aunque la aproximación es sensiblemente mejor que la de Bragg-Williams. Para calcular las funciones termodinámicas se procede como antes: partiendo de (239) se busca la máxima contribución a la función de partición, como función de  $N_A$  y  $N_{AB}$ . Se obtienen las ecuaciones (241) con pocas variantes: cambia la definición de  $a = N_{AB}/(2dN)$  y los exponentes de la segunda ecuación son función de  $d$

$$(\rho - a)(1 - \rho - a)x^2 = a^2, \quad (275a)$$

$$\left(\frac{1-\rho-a}{\rho-a}\right)^d \left(\frac{\rho}{1-\rho}\right)^{2d-1} = \frac{1}{y}. \quad (275b)$$

La ecuación (275a) también se puede escribir, con ayuda de las ecuaciones (226) modificadas, en la forma

$$\frac{N_{AA}N_{BB}}{N_{AB}^2} = \frac{e^{4K}}{4} \quad (276)$$

que corresponde a la ecuación de equilibrio de reacción del proceso



Con  $K > 0$  adviértase que el equilibrio se desplaza hacia la derecha, es decir, se favorecen los apareamientos entre especies iguales, por esta razón a la aproximación de Bethe-Guggenheim se la llama también *cuasi-química*. Por el contrario, el lector puede comprobar fácilmente, usando (260), que la aproximación de Bragg-Williams equivale a poner  $K = 0$  en el miembro derecho de (276), es decir la distribución de pares se toma completamente aleatoria.

Para la máxima contribución a la función de partición se tiene ahora, en sustitución de (245),

$$(gy^N \rho x^{2adN})_{\max} = \left[ \frac{(1-\rho)^{2d-1}}{(1-\rho-a)^d} \right]^N = \left[ \frac{\rho^{2d-1}}{(\rho-a)^d} \right]^N \quad (278)$$

En el caso sin campo ( $y = 1$ ), de las cinco ramas ( $d = 2$ ) de solución de (275b), interesan

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(1 - 4a - 2a^2 - 2\sqrt{(4a^3 + a^4)}\right)}, \\ a &= \frac{x^4}{1 - 3x^2 + 2x^4}, \quad \text{si } 0 < a < \frac{1}{6}, 0 < x < \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (279)$$

y

$$\rho = \frac{1}{2}, \quad a = \frac{x}{2(1+x)}, \quad \text{si } x > \frac{1}{2} \left( T > \frac{2}{\ln 2} J \equiv T_c \right). \quad (280)$$

Salvo una constante aditiva, la energía libre específica se obtiene del logaritmo de (278)

$$\frac{F}{N} = T [d \ln(\rho - a) - (2d - 1) \ln \rho] \quad (281)$$

Derivando dos veces esta expresión y multiplicando por  $T$ , usando (279) o (280) según el rango de temperatura, se obtiene la curva del calor específico que muestra la figura. Siempre con  $y = 1$ , pero en tres dimensiones  $d = 3$ , el punto crítico se encuentra en  $\rho = \frac{1}{2}$ ,  $a = \frac{1}{5}$ ,  $x = \frac{2}{3}$ . De las siete ramas de solución de (275b), interesan: la rama  $T > T_c$ , es decir

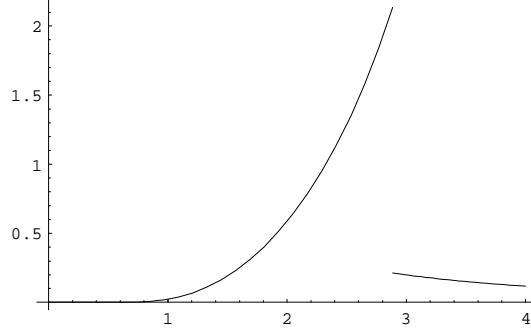


FIG. 5. Calor específico en la aproximación cuasi-química. La abscisa es  $T/J$ .

$\rho = \frac{1}{2}$ ,  $a > \frac{1}{5}$ , y las dos ramas de temperatura subcrítica, espontáneamente ordenadas, que unen el punto crítico con los puntos  $\rho = (0, 1)$ ,  $a = 0$ . Para hallar su expresión analítica conviene usar el parámetro de orden  $\eta = 2\rho - 1$ , separar la raíz  $\eta = 0$  y observar que (275b) queda reducida a un polinomio de *tercer grado en  $\eta^2$*  (por simetría ante cambio de  $A$  por  $B$ ). Luego, usando la fórmula de Cardano con

$$\begin{aligned} q &= -\frac{16}{9}a^4(15 + a^2 + 12a)(1 + 3a)^{-2}, \\ r &= -\frac{32}{27}a^5(54a + 153a^2 + 27 + 36a^3 + 2a^4)(1 + 3a)^{-3} \end{aligned} \quad (282)$$

se ve que  $q^3 + r^2 > 0$ , caso en el que sólo hay una raíz real, dada por

$$\eta^2 = \left[ r + \sqrt{q^3 + r^2} \right]^{1/3} + \left[ r - \sqrt{q^3 + r^2} \right]^{1/3} - \frac{\frac{4}{3}a^3 + 8a^2 + a - 1}{1 + 3a} \quad (283)$$

Con esta fórmula y las expresiones para  $x$  y la energía libre, se pueden encontrar todas las cantidades de interés en función de la temperatura.

### EL GAS RETICULAR.

El modelo de Ising se usa también para estudiar la transición gas-líquido en un "modelo reticular" de gas. En este caso el estado  $B$  de un nodo es el *vacío* y el  $A$  es obviamente el

*ocupado*. Las energías de interacción valen  $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BB} = 0$  y  $\varepsilon_{AA} < 0$ . En la aproximación de Bragg-Williams la energía libre (269) se puede llevar a una forma más apropiada para un gas, introduciendo el *volumen molecular*  $v_0$  de cada posición de la red. Luego

$$\frac{1 + \eta}{2} = \rho = \frac{N_A}{N} = \frac{V_A}{V} \quad \text{donde } V \equiv N v_0. \quad (284)$$

En consecuencia

$$F = \frac{VT}{v_0} \left[ \left(1 - \frac{V_A}{V}\right) \ln \left(1 - \frac{V_A}{V}\right) + \frac{V_A}{V} \ln \left(\frac{V_A}{V}\right) \right] - |\varepsilon_{AA}| d \frac{V_A}{v_0} \left(\frac{V_A}{V}\right) \quad (285)$$

donde se usó que  $2T_c = |\varepsilon_{AA}| d$ . La presión vale

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, V_A} = \frac{T}{v_0} \ln \left( \frac{V}{V - V_A} \right) - d \frac{|\varepsilon_{AA}|}{v_0} \left( \frac{V_A}{V} \right)^2 \quad (286)$$

que es la ecuación de estado del *gas reticular de Bragg-Williams*. El punto crítico se obtiene de  $\partial P / \partial V = \partial^2 P / \partial V^2 = 0$ , cuya solución es  $T = T_c$ ,  $V = 2V_A$ . La función  $\Omega = \beta P v$  vale en el punto crítico  $\Omega_c = 2 \ln 2 - 1 = 0.3863$  (recordar que el volumen por partícula es  $v = V/N_A = (V/V_A) v_0$ ). El segundo término de (285) no depende de la temperatura porque este modelo no toma en cuenta la energía interna de las moléculas. Por lo tanto, la entropía  $S = -(\partial F / \partial T)_{V, V_A}$  es sólo la de mezcla (el corchete de (285)) multiplicada por el número de nodos del retículo.

Es fácil comprobar que, al igual que la ecuación de van der Waals, la ecuación de estado (286) presenta un tramo no físico a temperaturas subcríticas, en el cual  $\partial P / \partial V > 0$  (¡si se aumenta la presión el gas se expande!). Como las transiciones líquido (*l*)-vapor (*v*) ocurren a presión y temperatura constantes, el potencial termodinámico apropiado es el de Gibbs

$$G = F + PV = \frac{V_A T}{v_0} \ln \left( \frac{V_A}{V - V_A} \right) - \frac{4T_c}{v_0} \frac{V_A^2}{V} \quad (287)$$

que debe ser igual en ambas fases. Como  $dG = -SdT + VdP$ , integrando a temperatura constante desde una fase hasta la otra, se deduce la conocida *ley de las áreas* del plano  $V - P$

$$\int_l^v dG = G_v - G_l = 0 = \int_l^v V dP \quad (288)$$

ecuación que debe ser resuelta simultáneamente con  $P_v = P_l$  para hallar los volúmenes específicos, o densidades, de ambas fases en equilibrio. El miembro derecho de (288) es suma de dos áreas de signos opuestos que pueden balancearse gráfica o numéricamente, lo

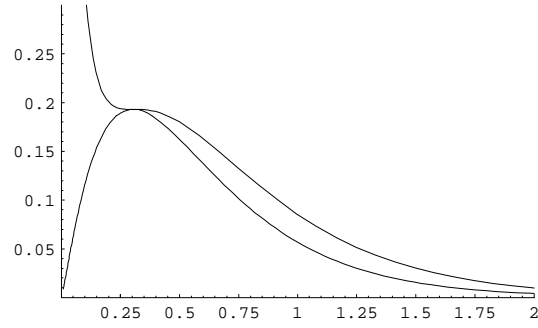


FIG. 6. Isotherma crítica del gas reticular de Bragg-Williams, y curva de coexistencia de las fases líquida y vapor. La ordenada es  $Pv_0/T_c$  y la abscisa  $\log_{10}(V/V_A)$ .

cual permite ver de manera sencilla que la solución existe y es única. La figura muestra la isoterma crítica y la curva de equilibrio de fases obtenida numéricamente para cada presión de equilibrio en la región de temperaturas subcríticas.