

# CAPITULO II

## EL FORMALISMO

### 1 INTRODUCCION

Para el estudio de las transiciones de fase de orden-desorden orientacional utilizamos un formalismo de mecánica estadística clásica, donde las distribuciones de carga de las moléculas son representadas por momentos multipolares reorientables y los espines de electrón por sus momentos magnéticos. Este formalismo será aplicado a un sistema formado por moléculas que pueden reorientarse de manera continua y a un sistema de espines que pueden tomar sólo dos orientaciones. La orientación más probable y el grado de desorden, dado por la agitación térmica, de las moléculas (espines) estarán dados por un conjunto de funciones de distribución continuas (discretas)  $n_l$ . A través de estas funciones pueden obtenerse los valores medios de los momentos multipolares de las moléculas o espines (momentos multipolares medios y magnetización, respectivamente).

Para describir el comportamiento del sistema, alcanza con obtener la función de partición  $Z$ , en nuestro caso en el conjunto canónico, ya que toda la termodinámica puede ser obtenida a partir de relaciones que involucran a  $Z$ . Sin

embargo, no es sencillo obtener una expresión analítica de  $Z$  en sistemas donde los constituyentes interactúan entre sí, y es necesario, en general, hacer algunas aproximaciones para dar cuenta del comportamiento físico del sistema. Una primera aproximación, que resulta ser de suma utilidad, es suponer que el sistema (en general nos referiremos a redes cristalinas) presenta una cierta periodicidad. Esto es, el cristal está formado por un conjunto muy grande de agrupamientos de  $N$  partículas (las celdas unidad) que se repiten en el espacio. El conjunto de todas las partículas correspondientes a la  $i$ -ésima de la celda unidad (o sea, las que están relacionadas unas con otras a través de traslaciones de la red) constituyen la  $i$ -ésima subred. Todos los multipolos (espines) de la misma subred tendrán la misma orientación promedio, y por lo tanto el campo que siente cada uno de éstos es el mismo.

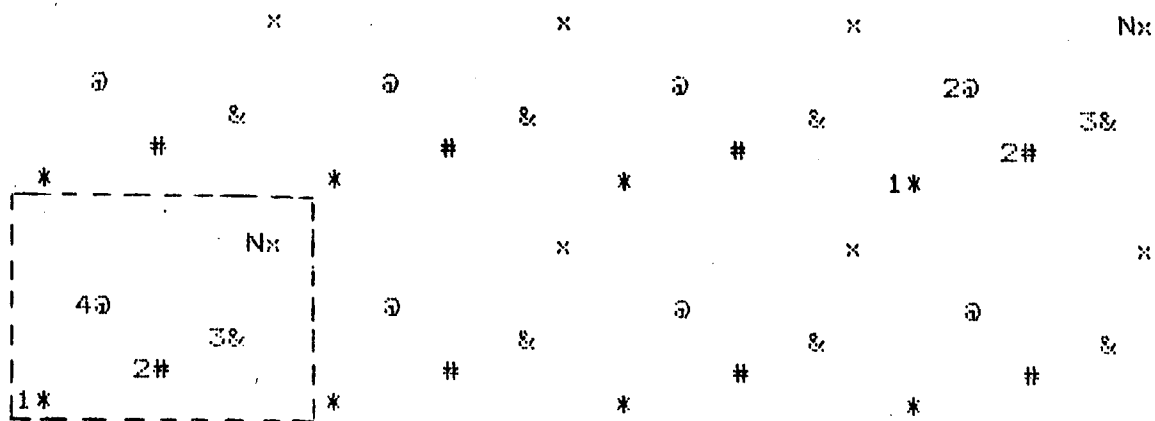


FIGURA II.1. Esquema de una estructura con  $N$  subredes.

El interés de este trabajo se halla centrado en la obtención de los diagramas de fases, es decir en poder determinar la fase más estable bajo ciertas condiciones

externas. Para esto se requiere conocer la energía libre de Helmholtz ( $F$ ) para las distintas posibles configuraciones, a distintas temperaturas, de manera de incluir en el diagrama de fases las más estables (las de menor  $F$ ). Como al sistema lo consideramos dividido en bloques (las celdas unidad) que se repiten a través del cristal, bastará conocer la  $F$  de cualquiera de estos bloques para determinar la mayor o menor estabilidad de las distintas fases.

En lo que sigue de este capítulo se describirán las cantidades involucradas en los cálculos. Todas las relaciones que se deriven corresponden a interacciones de a pares (el caso de interacciones de cuatro cuerpos será estudiado con detalle en el capítulo V). Además, cada item desarrollado estará explicitado para el caso de *i*) moléculas reorientables y *ii*) espines reorientables.

## 2 LA ENERGIA INTERNA

*i*) Energía electrostática de una red de multipolos

Dada una distribución de cargas  $\rho(x)$  situada en el entorno de un origen de coordenadas, los momentos multipolares vienen dados por

$$t_{\alpha_1 \dots \alpha_n} = \int x_{\alpha_1} \dots x_{\alpha_n} \rho(\vec{x}) d^3x . \quad (2.1)$$

El caso  $n = 0$  corresponde a la carga total  $q$ , el caso  $n = 1$  al momento dipolar  $\vec{p}$ , etc..

En presencia de un potencial externo  $\phi(\vec{x})$ , la energía electrostática será

$$W = \int \rho(\vec{x}) \phi(\vec{x}) d^3x . \quad (2.2)$$

Si  $\phi(\vec{x})$  es un potencial que varía suavemente en la región donde  $\rho(\vec{x})$  toma un valor apreciable, puede ser desarrollado en serie de Taylor

$$\phi(\vec{x}) = \phi(0) + \vec{x} \vec{\nabla} \phi(0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\vec{x}=0} + \dots \quad (2.3)$$

Reemplazando 2.3 y 2.1 en 2.2, se obtiene que la energía electrostática en función de los momentos multipolares es

$$W_T = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}}{k!} \frac{\partial^k}{\partial \alpha_1 \dots \partial \alpha_n} \phi(\vec{x}) \Big|_{\vec{x}=0} \quad (2.4)$$

$\partial/\partial \alpha_1$  denota la derivada parcial con respecto a la componente  $\alpha_1$  de  $\vec{x}$ .

Calculemos ahora la energía debida a la interacción entre las moléculas. Si a cada distribución de carga la representamos por sus momentos multipolares, el potencial en un punto  $\vec{x}$  debido a estas distribuciones será:

$$\phi(\vec{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\{R_j\}}' \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p!} t_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^j \frac{\partial^p}{\partial \alpha_1 \dots \partial \alpha_p} \left\{ \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}'|} \right\}_{\vec{x}' = \vec{R}_j} \quad (2.5)$$

La prima en la sumatoria sobre el conjunto de vectores indica que si el punto  $\vec{x}$ , donde se calcula el potencial, coincide con una de las fuentes, esa fuente debe ser excluida. El vector  $\vec{R}_j$  es la posición de una partícula cualquiera dentro del cristal.

Para calcular la energía total  $W_T$  conviene imaginar que la distribución de carga se construye mediante un número muy grande de pasos, en cada uno de los cuales se trae desde el infinito a cada  $\vec{x}$ , simultáneamente, una fracción  $\lambda$  de la carga  $\rho(\vec{x})$ . Esto asegura que en cada instante haya en cada sitio la misma fracción  $\lambda$  de la carga final. A continuación se calcula el trabajo necesario para pasar de una distribución del tipo  $\lambda t_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^j$  a otra  $(\lambda + d\lambda) t_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^j$ , es decir

$$dW = \sum_{\{R_j\}}' \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^j}{k!} \frac{\partial^k}{\partial \alpha_1 \dots \partial \alpha_k} \phi(\vec{R}_j, \lambda) d\lambda \quad (2.6)$$

Como las magnitudes dependientes de  $\lambda$  son funciones homogéneas de grado 1, la integración en  $\lambda$  entre 0 y 1 es inmediata, y se obtiene

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\{R_j\}}' \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^j}{k!} \frac{\partial^k}{\partial \alpha_1 \dots \partial \alpha_k} \phi(\vec{R}_j) \quad (2.7)$$

Dada la periodicidad del cristal en lugar de  $R_j$  podemos asignar a cada partícula un índice  $i$ , que rotule la subred, y una terna  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  que de la ubicación dentro de la subred. Reemplazando  $\phi(\vec{x})$  de 2.5 en 2.7 obtenemos que la energía total es

$$W = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k,p=0}^{\infty} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\vec{\sigma}} t_{i,\alpha_1\dots\alpha_k}^{\vec{\sigma}} \frac{(-1)^p}{p!k!} \sum_{\vec{\lambda}} t_{j,\beta_1\dots\beta_p}^{\vec{\lambda}} \times \frac{\partial^{k+p}}{\partial\alpha_1\dots\partial\alpha_k\partial\beta_1\dots\partial\beta_p} \left( \frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}_{\vec{m}}^j|} \right)_{\vec{x}=\vec{r}_{\vec{n}}^i} \quad (2.8)$$

Esta expresión es totalmente general y para poder manejarla se deberán hacer algunas aproximaciones. Introduzcamos el volumen de la celda  $v$  ( $v = V/N$ , donde  $V$  es el volumen del cristal y  $N$  el numero de celdas unidad en el mismo). Escribiendo la densidad de momento multipolar  $T = t/v$  y teniendo en cuenta que  $T_j^{\vec{\lambda}}$  no depende de la posición de la celda  $\vec{\lambda}$  (en una misma subred todas las distribuciones de carga son las mismas), es posible obtener una expresión simplificada de la energía electrostática

$$W \equiv W_T - W_{qq} = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{k,p=0}^{\infty} \sum_{i,j=1}^N \frac{(-1)^p}{p!k!} T_{i,\alpha_1\dots\alpha_k} T_{j,\beta_1\dots\beta_p} S_{ij,\alpha_1\dots\alpha_k\beta_1\dots\beta_p} \quad (2.9)$$

donde los  $S_{ij,\alpha_1\dots\alpha_k\beta_1\dots\beta_p}$  son las llamadas sumas reticulares y están dados por

$$S_{ij,\alpha_1\dots\alpha_k\beta_1\dots\beta_p} = \frac{v}{4\pi} \sum \partial_{\alpha_1\dots\alpha_k\beta_1\dots\beta_p} \left( \frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}_{\vec{m}}^j|} \right) \Big|_{\vec{x}=\vec{r}_{\vec{n}}^i}, \quad (2.10)$$

con  $\partial_{\alpha_1\dots\alpha_k\beta_1\dots\beta_p} = \frac{\partial^{k+p}}{\partial\alpha_1\dots\partial\alpha_k\partial\beta_1\dots\partial\beta_p}$ . La energía de interacción carga-carga  $W_{qq}$  se ha descontado ya que no afecta la orientación de la molécula.

Los coeficientes  $S_{ij,\alpha}$  y  $S_{ij,\alpha\beta}$  dependen de la forma del cristal, pues son sumas de series condicionalmente convergentes. Estas magnitudes corresponden a cristales perfectos. En los cristales reales existen efectos de superficie que hacen que los campos internos (dados por las sumas reticulares) sean independientes de

la forma. Estos efectos superficiales son equivalentes a los de cortocircuitar un cristal perfecto [1], de modo que los cálculos de las  $S$  deben ser realizados teniendo en cuenta este hecho. Las  $S_{ij,\alpha\beta}$  pueden ser reemplazadas por otras cantidades llamadas "factores de Lorentz"  $f_{ij,\alpha\beta}$ , a través de la relación

$$f_{ij,\alpha\beta} = \frac{v}{4\pi} [S_{ij,\alpha\beta}] - \delta_{\alpha_3} \delta_{\beta_3} \quad (2.11)$$

Estos factores sólo dependen de la estructura cristalina y no de la forma.

Hasta aquí los desarrollos de la energía electrostática fueron generales para cualquier tipo de distribución de carga. Sin embargo, las distribuciones que serán utilizadas a lo largo de este trabajo son aquéllas que contienen momentos dipolares (que serán equivalentes a los momentos magnéticos del espín del electrón) y cuadrupolares. De acuerdo a esto, podemos reescribir la energía electrostática de la siguiente manera

$$4\pi\epsilon_0 W = -\frac{1}{2} \sum_{lm,\alpha\beta} p_{l,\alpha} p_{m,\beta} S_{lm,\alpha\beta} + \frac{1}{8} \sum_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} Q_{l,\alpha\beta} Q_{m,\gamma\delta} S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{1}{2} \sum_{lm,\alpha\beta\gamma} p_{l,\alpha} Q_{m,\beta\gamma} S_{lm,\alpha\beta\gamma} \quad (2.12)$$

Si el sistema es mantenido a 0 K, los valores de  $\vec{p}$  y  $\vec{Q}$  están fijos, es decir no fluctúan. Al aumentar la temperatura los momentos multipolares comienzan a fluctuar alrededor de un valor medio. En la MFA lo que interesa es este valor medio, que se obtiene pesando los valores instantáneos con la función de distribución de probabilidades  $n_l(\varphi)$ , e integrando sobre todas las orientaciones posibles.

A lo largo de este trabajo supondremos que las moléculas pueden reorientarse solamente en un plano. Sea  $\varphi$  el ángulo que forma el eje de la molécula con una dada dirección fija (en general será el eje  $x$ ). Cabe mencionar que la función  $n_l(\varphi)$  satisface la condición de normalización

$$\int_0^{2\pi} n_l(\varphi) d\varphi = 1 \quad . \quad (2.13)$$

El valor medio del momento dipolar estará dado por

$$\begin{aligned} \vec{p}_l &= \int_0^{2\pi} \mu (\cos \varphi \vec{e}_x + \text{sen} \varphi \vec{e}_y) n_l(\varphi) d\varphi \\ &\equiv \int_0^{2\pi} \mu \sum_{\alpha=1}^2 c_\alpha(\varphi) \vec{e}_\alpha n_l(\varphi) d\varphi \quad , \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde  $\mu$  es el módulo del valor instantáneo del momento dipolar (de ahora en adelante suponemos que todas las moléculas son iguales, de modo que suprimimos el subíndice  $l$  en el módulo de  $\vec{p}$  y en las componentes  $Q_{\alpha\beta}^0$  correspondientes al tensor cuadrupolar en la orientación  $\varphi = 0$ ),  $c_1 = \cos \varphi$ ,  $c_2 = \text{sen} \varphi$  y  $\vec{e}_1$  y  $\vec{e}_2$  los versores en la dirección  $x$  e  $y$  respectivamente.

El tensor del momento cuadrupolar será

$$\vec{Q}_l = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\text{sen} \varphi \\ \text{sen} \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_{xx}^0 & Q_{xy}^0 \\ Q_{yx}^0 & Q_{yy}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & \text{sen} \varphi \\ -\text{sen} \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

siendo sus componentes

$$Q_{l,\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} Q_{\gamma\delta}^0 a_{\alpha\gamma}(\varphi) a_{\beta\delta}(\varphi) \quad , \quad (2.16)$$

con

$$\{a_{\alpha\beta}\} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\text{sen} \varphi \\ \text{sen} \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad . \quad (2.17)$$

Los valores medios de las componentes son

$$Q_{l,\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} Q_{\gamma\delta}^0 \int_0^{2\pi} a_{\alpha\gamma}(\varphi) a_{\beta\delta}(\varphi) n_l(\varphi) d\varphi \quad . \quad (2.18)$$

Para poder evaluar la energía electrostática es necesario conocer, además de las funciones de distribución  $n_l(\varphi)$ , los valores numéricos de las sumas 2.10. Esto es posible a través de un programa de cálculo que evalúa dichas cantidades por el método de "sumas por planos" [2,3].

ii) Energía Magnética de una red de espines

Una vez obtenida la expresión de la energía electrostática para un sistema de moléculas con momentos multipolares reorientables es sencillo, a partir de esta expresión, deducir el término de energía magnética para interacciones entre espines, reasignando determinados valores a ciertas cantidades. Esto se hace como sigue. Llamemos  $W_{i,000;h,\lambda_1\lambda_2\lambda_3}$  a la energía de interacción entre el espín de la subred  $i$  en la celda 0,0,0 y el espín de la subred  $h$  que está en la celda  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ . La energía por espín será

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{i,h} \sum_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} W_{i,000;h,\lambda_1\lambda_2\lambda_3} , \quad (2.19)$$

donde  $N$  es el número de espines en la celda unidad.

Para un modelo de Ising axial, que es el que usaremos en este trabajo, la interacción es proporcional a una cierta componente del espín (recordemos que éste sólo puede tomar los valores "arriba" y "abajo"), o sea

$$W_{i,000;h,\lambda_1\lambda_2\lambda_3} = -K_{ih,\lambda_1\lambda_2\lambda_3} \sigma_i \sigma_h . \quad (2.20)$$

Si efectuamos la suma sobre los  $\lambda$  en 2.20, y hacemos

$$J_{ih} = \sum_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} K_{ih,\lambda_1\lambda_2\lambda_3} , \quad (2.21)$$

la expresión 2.19 toma la forma

$$U = -\frac{1}{2N} \sum_{ih} J_{ih} \sigma_i \sigma_h , \quad (2.22)$$

que en el caso de interacciones a primeros vecinos se reduce al modelo de Ising simple, del cual hablamos en el capítulo anterior. Las  $J_{ih}$  son llamadas constantes de acoplamiento. Observando la ecuación 2.22, se ve claramente que es similar a 2.12, haciendo 0 el valor del momento cuadrupolar de ésta y cambiando las sumas  $S_{lm,\alpha\beta}$  por las constantes  $J_{ih}$ .



Como dijimos anteriormente los  $\sigma$  solo pueden tomar dos valores, que aquí supondremos  $\pm 1$ . Esto quiere decir que la función de distribución  $n_i(\varphi)$  se reemplaza por el par de valores  $n_{i\uparrow}, n_{i\downarrow}$  (probabilidad que el  $i$ -ésimo espín apunte hacia arriba o hacia abajo, respectivamente). La condición  $n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} = 1$  lleva a que sólo una de ellas sea independiente:

$$n_{i\downarrow} = 1 - n_{i\uparrow} \equiv 1 - n_i . \quad (2.23)$$

Tal como ocurría con los momentos multipolares, el espín comienza a fluctuar a medida que se agrega energía térmica al sistema. Nuevamente, lo que nos interesa es el valor medio del espín (magnetización). Este se obtiene a partir del valor instantáneo, de acuerdo con

$$M_i = \langle \sigma_i \rangle = \sigma (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) = \sigma (2n_i - 1) , \quad (2.24)$$

donde  $\sigma = 1$  en nuestro caso. Esto nos permite expresar el valor de la energía magnética media por espín como

$$U = -\frac{1}{2N} \sum_{ih} J_{ih} M_i M_h . \quad (2.25)$$

### 3 LA ENTROPIA

La manera de introducir la temperatura en el sistema es dándole un enfoque probabilístico a la agitación térmica.

Cuando un sistema se encuentra en contacto con una fuente de calor, los sistemas en los conjuntos estadísticos representativos están distribuidos sobre sus estados accesibles de acuerdo con la distribución canónica

$$P_r = C e^{-\beta E_r} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} , \quad (2.26)$$

donde  $E_r$  denota la energía de un cierto estado  $r$ ,  $Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$  es la función de partición del sistema y  $\beta = 1/k_B T$ .

Por las relaciones termodinámicas, la entropía satisface

$$S = k_B (\ln Z + \beta \bar{E}) . \quad (2.27)$$

El valor de  $\bar{E}$  se obtiene en forma simple haciendo una suma sobre la energía de cada estado y pesándola con la probabilidad  $P_r$ :

$$\bar{E} = \sum_r E_r P_r = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{Z} . \quad (2.28)$$

Reemplazando 2.28 en 2.27 resulta

$$S = k_B (\ln Z + \beta \sum_r E_r P_r) . \quad (2.29)$$

De 2.26

$$E_r = -\frac{1}{\beta} \ln P_r Z , \quad (2.30)$$

lo que nos permite obtener para 2.27

$$\begin{aligned} S &= k_B (\ln Z - \sum_r P_r \ln (Z P_r)) \\ &= k_B (\ln Z - \ln Z \sum_r P_r - \sum_r P_r \ln P_r) \end{aligned} \quad (2.31)$$

y como  $\sum_r P_r = 1$

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r . \quad (2.32)$$

Cabe remarcar que esta expresión es válida sólo en sistemas donde los componentes son independientes entre sí, es decir donde se desprecian las correlaciones entre dos o más cuerpos.

Veamos ahora qué ocurre para los dos casos que estamos estudiando.

i) En el caso de la molécula puntual, la  $n_l(\varphi)$  que representa a la  $P_r$  de 2.32 es una función continua en las orientaciones, por lo que la entropía será una integral de la forma

$$S = -k_B \sum_l \int_0^{2\pi} n_l(\varphi) \ln n_l(\varphi) d\varphi , \quad (2.33)$$

donde la suma sobre los  $l$  es, como siempre, sobre las distintas subredes, y  $\varphi$  debe ser entendido como el ángulo de la molécula de la subred  $l$  con el eje  $x$ .

ii) En el caso de espines, la suma sobre estados se reduce a sólo dos términos, de manera que la entropía será

$$S = -k_B \sum_l [n_{l\uparrow} \ln n_{l\uparrow} + n_{l\downarrow} \ln n_{l\downarrow}] , \quad (2.34)$$

que con la condición 2.23 toma la forma

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_l [n_l \ln n_l + (1 - n_l) \ln (1 - n_l)] \\ &= -k \sum_l [n_l \ln \frac{n_l}{1 - n_l} + \ln (1 - n_l)] , \end{aligned} \quad (2.35)$$

que, por otro lado, podemos describir en función de la magnetización  $M$  de 2.24

$$S = -\frac{k_B}{2} \sum_l [M_l \ln (\frac{1 + M_l}{1 - M_l}) + \ln (\frac{1 - M_l^2}{4})] . \quad (2.36)$$

## 4 LA ENERGIA LIBRE (F)

Una vez obtenida la energía interna y el término de entropía, la expresión de la energía libre está dada por

$$F = U - TS \quad . \quad (2.37)$$

Ahora es necesario escribir a la  $F$  como función de las  $n(\varphi)$ .

i) Para el caso de moléculas debemos utilizar las ecuaciones 2.12 y 2.33, de manera que

$$\begin{aligned} F\{n_l(\varphi)\} = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{1}{2} \mu^2 \sum_{lm} \sum_{\alpha\beta} S_{lm,\alpha\beta} \int c_\alpha(\varphi) n_l(\varphi) d\varphi \right. \\ & \times \int c_\beta(\varphi') n_m(\varphi') d\varphi' - \frac{1}{2} \mu \sum_{lm} \sum_{\eta\rho} Q_{\eta\rho}^0 \sum_{\alpha\beta\gamma} S_{lm,\alpha\beta\gamma} \\ & \times \int c_\alpha(\varphi) n_l(\varphi) d\varphi \int a_{\beta\eta}(\varphi') a_{\gamma\rho}(\varphi') n_m(\varphi') d\varphi' \\ & + \frac{1}{8} \sum_{lm} \sum_{\eta\rho\sigma\tau} Q_{\eta\rho}^0 Q_{\sigma\tau}^0 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} \\ & \times \left. \int a_{\alpha\eta}(\varphi) a_{\beta\rho}(\varphi) n_l(\varphi) d(\varphi) \int a_{\gamma\sigma}(\varphi') a_{\delta\tau}(\varphi') n_m(\varphi') d\varphi' \right\} \\ & + k_B T \sum_l \int n_l(\varphi) \ln n_l(\varphi) d\varphi \quad . \quad (2.38) \end{aligned}$$

donde  $c_1 = \cos\varphi$  y  $c_2 = \sin\varphi$  y los  $a_{\alpha\beta}$  estan dados por (2.17).  $\varphi$  y  $\varphi'$  son los ángulos que forman las moléculas de las subredes  $l$  y  $m$ , respectivamente, con el eje  $x$ .

Lo que interesa conocer son las funciones de distribución  $n_l(\varphi)$ , ya que éstas contienen la información acerca del orden de las moléculas y las orientaciones más probable para las mismas. Para hallar estas funciones, es necesario obtener el mínimo de la energía libre  $F$ . Como  $F$  depende de un conjunto de funciones, la forma de hacerlo es usando un método variacional, del cual nos ocuparemos en la sección siguiente.

ii) Para el caso magnético, la expresión final de la energía libre es mucho más sencilla y toma la forma

$$F = -\frac{\sigma^2}{2} \sum_{lm} J_{lm} (2n_l - 1)(2n_m - 1) + k_B T \sum_l [n_l \ln n_l + (1 - n_l) \ln (1 - n_l)] , \quad (2.39)$$

que en términos de la magnetización puede ser reescrita como

$$F = -\frac{1}{2} \sum_{lm} J_{lm} M_l M_m + \frac{k_B T}{2} \sum_l \left\{ M_l \ln \left( \frac{1 + M_l}{1 - M_l} \right) + \ln \left( \frac{1 - M_l^2}{4} \right) \right\} . \quad (2.40)$$

El mínimo de la energía libre se halla fácilmente derivando 2.40 respecto de las  $M_j$  e igualando a 0, obteniéndose el sistema

$$\partial F / \partial M_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N) . \quad (2.41)$$

## 5 EL METODO VARIACIONAL

En la mecánica cuántica uno se halla familiarizado con el siguiente principio variacional. Si el Hamiltoniano de un sistema es un operador hermítico, la energía del estado fundamental es el menor valor posible del valor esperado del Hamiltoniano con respecto a una función de onda arbitraria, excepto que satisface las condiciones de contorno y las simetrías del problema. Este principio puede ser usado para encontrar un límite superior para la energía del estado fundamental. Un principio similar puede ser aplicado a la energía libre de Helmholtz y está basado en el teorema de Peierls [4], que establece lo siguiente:

"Si  $H$  es un operador Hamiltoniano hermítico y  $\{\phi_n\}$  un conjunto de funciones de onda ortonormales, arbitrarias, y no necesariamente completo del sistema, la función de partición satisface la desigualdad

$$Z \leq \sum_n e^{-\beta(\phi_n, H\phi_n)} , \quad (2.42)$$

donde el signo igual corresponde a un conjunto completo de autofunciones  $\{\phi_n\}$  de  $H$ ".

Acorde a este teorema uno puede obtener  $Z$  variando el conjunto  $\{\phi_n\}$  hasta que el miembro de la derecha tome el máximo valor posible. La relación entre  $Z$  y la energía libre establece que esta última decrece cuando  $Z$  aumenta.

Para encontrar la energía libre hay que encontrar primero todos los valores de la energía del sistema. Estos definen la función de partición de la cual se obtiene la  $F$ . Variando los  $\{\phi_n\}$  de manera que la  $F$  tome el mínimo, se obtiene la "verdadera" energía libre de Helmholtz.

En nuestro caso, donde se está en el límite clásico y la descripción probabilística está dada por las funciones de distribución de una partícula, lo que debemos hallar son estas funciones, de manera que la  $F$  tenga un mínimo.

i) Para variar la función de distribución aplicaremos el método variacional. Dado que existe una condición de vínculo (ecuación 2.13), es necesario introducir los multiplicadores de Lagrange  $\lambda_l$ . De ésta manera la energía libre como función de los  $n_l$  y los  $\lambda_l$  se escribe como

$$F'\{n_l(\varphi_l)\} = F\{n_l(\varphi_l)\} + \sum_l \lambda_l \int n_l(\varphi_l) d\varphi_l . \quad (2.43)$$

Si la función de distribución de una molécula, en una dada subred, cambia en una función infinitesimal  $\delta_l(\varphi_l)$ , es decir

$$n_l(\varphi_l) \longrightarrow n_l(\varphi_l) + \delta_l(\varphi_l) , \quad (2.44)$$

el principio variacional establece que

$$\delta F' = F'\{n_l(\varphi_l) + \delta_l(\varphi_l)\} - F'\{n_l(\varphi_l)\} = 0 \quad . \quad (2.45)$$

De la aplicación del método variacional a la ecuación 2.38, obtenemos

$$\begin{aligned} \delta F' = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{lm} \int d\varphi d\varphi' \left\{ -\frac{1}{2}\mu^2 \sum_{\alpha\beta} S_{lm,\alpha\beta} c_\alpha(\varphi) c_\beta(\varphi') \right. \\ & - \frac{1}{2}\mu \sum_{\alpha\beta\gamma\eta\rho} Q_{\eta\rho}^0 S_{lm,\alpha\beta\gamma} c_\alpha(\varphi) a_{\beta\eta}(\varphi') a_{\gamma\rho}(\varphi') \\ & + \left. \frac{1}{8} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\eta\rho\sigma\tau} Q_{\eta\rho}^0 Q_{\sigma\tau}^0 S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} a_{\alpha\eta}(\varphi) a_{\beta\rho}(\varphi) a_{\gamma\sigma}(\varphi') a_{\delta\tau}(\varphi') \right\} \\ & \times [\delta_l(\varphi) n_m(\varphi') + n_l(\varphi) \delta_m(\varphi')] \\ & + \sum_l \int \delta_l(\varphi) d\varphi \{k_B T [1 + \ln n_l(\varphi)] + \lambda_l\} = 0 \quad , \quad (2.46) \end{aligned}$$

a menos de términos de orden superior al primero en  $\delta_l(\varphi)$ , ya que hemos hecho la aproximación

$$(n + \delta) \ln(n + \delta) - n \ln n \cong \delta (1 + \ln n) \quad . \quad (2.47)$$

Efectuando un cambio de índices apropiado se llega a la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} & k_B T [1 + \ln n_l(\varphi)] + \lambda_l + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_m \int n_m(\varphi') d\varphi' \\ & \left\{ -\mu^2 \sum_{\alpha\beta} S_{lm,\alpha\beta} c_\alpha(\varphi) c_\beta(\varphi') - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\eta\rho} S_{lm,\alpha\beta\gamma} \right. \\ & \times \left[ \mu Q_{\eta\rho}^0 c_\alpha(\varphi) a_{\beta\eta}(\varphi') a_{\gamma\rho}(\varphi') - \mu Q_{\eta\rho}^0 c_\alpha(\varphi') a_{\beta\eta}(\varphi) a_{\gamma\rho}(\varphi) \right] \\ & \left. + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{\eta\rho\sigma\tau} Q_{\eta\rho}^0 Q_{\sigma\tau}^0 S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} a_{\alpha\eta}(\varphi) a_{\beta\rho}(\varphi) a_{\gamma\sigma}(\varphi') a_{\delta\tau}(\varphi') \right\} = 0 \quad . \quad (2.48) \end{aligned}$$

De esta ecuación se sigue que  $\ln n_l(\varphi)$  es la suma de términos lineales y cuadráticos en  $\sin\varphi$  y  $\cos\varphi$  (además de un término constante). Por lo tanto la solución debe ser de la forma

$$n_l(\varphi) = A_l e^{u_l \cos(\varphi - \alpha_l) + 2v_l \cos^2(\varphi - \beta_l)} \quad (2.49)$$

Esto concuerda con lo siguiente. La distribución de Boltzmann de cualquier sistema físico es una exponencial en la energía. En este caso todas las moléculas de una dada subred, representadas por sus momentos dipolares y cuadrupolares, tienen una energía que está dada por la interacción con el campo local y su gradiente, y contiene términos lineales y cuadráticos en  $\sin\varphi$  y  $\cos\varphi$ . En la MFA este campo es el mismo para todas las moléculas de una dada subred.

En la ecuación 2.49  $A_l$  es la constante de normalización y está dada por

$$A_l = \left\{ 2\pi e^{v_l} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{2in(\alpha_l - \beta_l)} I_{2n}(u_l) I_n(v_l) \right\}^{-1} \quad (2.50)$$

Los parámetros  $\alpha_l$  y  $\beta_l$  están relacionados con la orientación más probable de la molécula  $l$  y  $u_l$  y  $v_l$  con su grado de desorden orientacional ( $u_l$  y  $v_l$  se relacionan con los momentos dipolar y cuadrupolar, respectivamente). De esto nos ocuparemos en el capítulo III.  $I_n$  son las funciones de Bessel modificadas. Reemplazando la función de distribución 2.49 en la expresión 2.48, obtenemos

$$\begin{aligned} & 4\pi\epsilon_0 kT [1 + \ln A_l + u_l \cos(\varphi - \alpha_l) + 2v_l \cos^2(\varphi - \beta_l)] \\ & + 4\pi\epsilon_0 \lambda_l + \sum_m \int n_m(\varphi') d\varphi' \left\{ -\mu^2 \sum_{\alpha\beta} S_{lm,\alpha\beta} c_\alpha(\varphi) c_\beta(\varphi') \right. \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\eta\rho} S_{lm,\alpha\beta\gamma} \left[ \mu Q_{\eta\rho}^0 c_\alpha(\varphi) a_{\beta\eta}(\varphi') a_{\gamma\rho}(\varphi') \right. \\ & \left. \left. - \mu Q_{\eta\rho}^0 c_\alpha(\varphi') a_{\beta\eta}(\varphi) a_{\gamma\rho}(\varphi) \right] + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{\eta\rho\sigma\tau} Q_{\eta\rho}^0 Q_{\sigma\tau}^0 S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} \right. \\ & \left. \times a_{\alpha\eta}(\varphi) a_{\beta\rho}(\varphi) a_{\gamma\sigma}(\varphi') a_{\delta\tau}(\varphi') \right\} = 0 \quad (2.51) \end{aligned}$$

Desarrollando las sumas y reemplazando los valores de  $c_\alpha$  y de los  $a_{\alpha\beta}$ , y utilizando los valores de las integrales [5]

$$\int_0^{2\pi} n_m(\varphi) f(\varphi) d\varphi, \quad (2.52)$$



con  $f(\varphi) = \cos \varphi, \operatorname{sen} \varphi, \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi, \cos^2 \varphi$ , se obtiene una expresión del tipo

$$Z_1 + Z_2 \cos \varphi + Z_3 \operatorname{sen} \varphi + Z_4 \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi + Z_5 \cos^2 \varphi = 0 \quad (2.53)$$

para cada subred  $l$ .

Los  $Z_i$  dependen de los  $u_l, v_l, \alpha_l, \beta_l$  y  $\lambda_l$ . Como la ecuación 2.53 debe cumplirse para cada  $\varphi$ , resulta que habrá cinco ecuaciones para cada valor de  $l$ . Dado que tenemos un número  $N$  de subredes, habrá  $5N$  ecuaciones, que nos permitirán calcular los  $4N$  parámetros  $u_l, v_l, \alpha_l$  y  $\beta_l$ , y los  $N$  multiplicadores de Lagrange  $\lambda_l$ .

Las ecuaciones son

$$\begin{aligned} \cos \varphi \rightarrow & \epsilon_T u_l \cos \alpha_l - \mu^2 \sum_m [S_{lm,11} \bar{c}_m + S_{lm,12} \bar{c}_m] \\ & - \frac{\mu}{2} \sum_m \left\{ Q_1 [S_{lm,122} + (S_{lm,111} - S_{lm,122}) \bar{c}_m^2 \right. \\ & + (S_{lm,112} + S_{lm,121}) \bar{s}c_m] + Q_2 [S_{lm,111} \\ & \left. + (S_{lm,122} - S_{lm,111}) \bar{c}_m^2 - (S_{lm,121} - S_{lm,112}) \bar{s}c_m] \right\} = 0 \quad (2.54) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} \varphi \rightarrow & \epsilon_T u_l \operatorname{sen} \alpha_l - \mu^2 \sum_m [S_{lm,21} \bar{c}_m + S_{lm,22} \bar{s}c_m] \\ & - \frac{\mu}{2} \sum_m \left\{ Q_1 [S_{lm,222} + (S_{lm,211} - S_{lm,222}) \bar{c}_m^2 \right. \\ & + (S_{lm,221} + S_{lm,212}) \bar{s}c_m] + Q_2 [S_{lm,211} \\ & \left. + (S_{lm,222} - S_{lm,211}) \bar{c}_m^2 - (S_{lm,221} + S_{lm,212}) \bar{s}c_m] \right\} = 0 \quad (2.55) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos^2 \varphi \rightarrow & 2\epsilon_T v_l \cos 2\beta_l + \frac{1}{2} \sum_m \mu \left\{ (Q_1 - Q_2) [(S_{lm,111} - S_{lm,122}) \bar{c}_m + \right. \\ & \left. + (S_{lm,211} - S_{lm,222}) \bar{s}c_m] \right\} + \frac{1}{4} (Q_1 - Q_2) \sum_m \left\{ (Q_1 - Q_2) \right. \\ & \times [(S_{lm,1111} - 2S_{lm,1122} + S_{lm,2222}) \bar{c}_m^2 \\ & + 2(S_{lm,1112} - S_{lm,1222}) \bar{s}c_m] + Q_1 (S_{lm,1122} - S_{lm,2222}) \\ & \left. + Q_2 (S_{lm,1111} - S_{lm,1122}) \right\} = 0 \quad (2.56) \end{aligned}$$

Cambiando índices en el primer sumando, y teniendo en cuenta que los dos últimos terminos se cancelan entre sí, obtenemos una ecuación trascendente de la forma

$$k_B T \ln \left( \frac{1 + M_h}{1 - M_h} \right) = \sum_l J_{lh} M_l \quad (2.59)$$

que, usando la relación

$$\ln \left( \frac{1 + x}{1 - x} \right) = 2 \tanh^{-1} x \quad , \quad (2.60)$$

se puede reescribir como

$$M_h = \tanh \left[ \beta \sum_l J_{lh} M_l \right] \quad . \quad (2.61)$$

Aquí también obtendremos tantas ecuaciones como número de subredes tenga el sistema. Nuevamente necesitamos de programas numéricos para poder obtener la solución de 2.61. La similitud entre sistemas con dipolos eléctricos y sistemas con espines nos lleva a que si a los últimos se les permite desordenarse tomando cualquier orientación en un plano, el desarrollo hecho para dipolos y cuadrupolos es totalmente equivalente, poniendo el valor del momento cuadrupolar igual a 0, lo mismo que el de los parámetros  $v_l$  en la función de distribución  $n_l(\varphi)$ . Del sistema 2.54-2.57 sólo quedarán las dos primeras ecuaciones, cuidando de reemplazar los valores de los  $S$ 's por las correspondientes constantes de acoplamiento  $J$ 's. De esto nos ocuparemos en el capítulo IV.

## 6 CONCLUSIONES

En este capítulo hemos desarrollado un formalismo para el cálculo de la función de distribución de moléculas o espines reorientables. Hemos encontrado una forma

funcional para las mismas en términos de un conjunto de parámetros (que dependen de la temperatura) y el conjunto de ecuaciones que satisfacen los mismos. Esto permite obtener toda la información termodinámica de los sistemas físicos antes mencionados. Algunos ejemplos serán desarrollados en los capítulos II y III.

## BIBLIOGRAFIA

- 1- F.W.de Wette and G.E.Schacher, Phys. Rev. 137, A78 (1965), ERRATA: Phys. Rev. 138, AB4 (1965).
- 2- J.A.Hernando and V.Massidda, Comput. Phys. Commun. 22, 13 (1981), ERRATA: 25, 111 (1982).
- 3- J.A.Hernando and V.Massidda, Comput. Phys. Commun. 30, 403 (1983).
- 4- R.E.Peierls, Phys. Rev. 54, 918 (1938).
- 5- V.Massidda, Math. of Computation 41, 555 (1983).

Como bibliografía general se utilizarón los siguientes textos:

- J.D.Jackson, Classical Electrodynamics, John Wiley and Sons, N.Y. (1967).
- F.Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, Mc Graw Hill, N.Y. (1965).
- K.Huang, Statistical Mechanics, J. Willey and Sons, N.Y. (1963).
- J.Hernando, Tesis de Doctorado, UBA (1984).