

Aquí comienza una serie que de principio busca ser una oportunidad, para saber, experimentar y simular. Es ante todo una propuesta para abordar diversos temas de la química en forma integral, buscando relacionar los tres ejes centrales sobre los que se construye la ciencia de hoy: teoría, experimento y simulación. Quizás al perseguir esta ilusión queden muchas cosas por decir, de forma que la serie también es un reto para entablar comunicación; un espacio para quien quiera completar, aclarar, discutir o modificar. Un espacio para buscar nuevas alternativas prácticas en educación.

Transiciones de fase y universalidad

Vicente Talanquer y Glinda Irazoque*

Para saber, ...

Cómo, si pudiéramos, crearíamos un mundo simple y multiforme, aparentemente azaroso pero infinitamente estructurado. Cuántas leyes o principios como máximo nos concederíamos el privilegio de establecer. Quizás, en el intento de soñar, decidiéramos escribir unas pocas frases y multiplicarlas aleatoriamente en numerosos idiomas bien diferenciados. Quizá, sólo por jugar, generaríamos orden dentro del azar.

Si nuestra propia naturaleza fuera capaz de tal maquiavelismo, el trabajo de estudiarla y comprenderla debía concentrarse en la búsqueda de traducciones que nos permitieran descubrir tales principios universales. Hoy día, las evidencias sobre la realidad de este "juego sucio" son abrumadoras.

En el campo de la fisicoquímica, el carácter universal del comportamiento de sistemas muy diversos se ha puesto de manifiesto en muchas de sus áreas. El ejemplo más claro se encuentra quizás en el estudio de las propiedades termodinámicas de sistemas que exhiben transiciones de fase y fenómenos críticos. Todos ellos, entre los que podemos encontrar imanes, fluidos puros y multicomponentes, cristales líquidos, microemulsiones, polímeros, cerámicas superconductoras, aleaciones metálicas, etcétera, son sujetos de anomalías equivalentes en la vecindad de una transición o de un punto

crítico. Anomalías tan generales que muy posiblemente son semejantes a las que se generaron durante el proceso de formación de nuestra galaxia (de Gennes, 1974).

La ebullición del agua, la pérdida del carácter magnético de un imán al calentarlo, la adquisición del carácter superfluido del helio líquido a bajas temperaturas, etcétera, son ejemplos de cambios de estado cuyas características básicas están determinadas por la naturaleza de la variación del potencial termodinámico que los describe con la temperatura y la presión. El tipo u "orden" de la transición, que es indicativo del comportamiento de las propiedades de respuesta del sistema ante variaciones de los parámetros externos, puede ser diferente y determinar la posibilidad de coexistencia de dos o más fases distintas (Pippard, 1964). Sin embargo, el resultado en todos ellos es la manifestación clara de la presencia de fenómenos muy similares en su seno.

Una transición de fase puede ser concebida como una catástrofe en la que todos los participantes se han puesto de acuerdo. En ella siempre se presentan modificaciones drásticas de propiedades tales como la densidad, la magnetización, la capacidad calorífica, la susceptibilidad magnética, la compresibilidad o la conductividad eléctrica, entre otras (Pippard, 1964). Modificar los parámetros externos de un sistema y acercarlo a un punto de transición es obligarlo a desplazarse buscando alcanzar su estado de mínima energía a lo largo de un sendero que se bifurca. El final del camino dependerá de sus características propias y las

* División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM, 04510 México, D.F.

Recibido: 7 de diciembre de 1990; Aceptado: 20 de febrero de 1991.

de sus alrededores, pero las sinuosidades de la ruta son universales.

El comportamiento termodinámico general de un sistema cualquiera normalmente se representa con un diagrama de fases en el que se delimitan zonas de estabilidad, líneas de equilibrio de fases, puntos críticos, etcétera. La representación gráfica del mismo puede ser tan compleja como se quiera. Sin embargo, cuando se eligen como variables independientes propiedades intensivas que tienen la propiedad de tener el mismo valor en todas las fases en un estado de equilibrio (*campos termodinámicos* como la temperatura (T), la presión (P), el potencial químico (μ), el campo magnético (H), el campo eléctrico (E), etcétera), se hacen evidentes rasgos en común para todos los sistemas (Griffiths, 1970).

La figura 1 representa un diagrama de fases típico para un sistema definido por dos campos independientes ϕ_1 y ϕ_2 (por ejemplo, T y P , μ y T , etcétera).

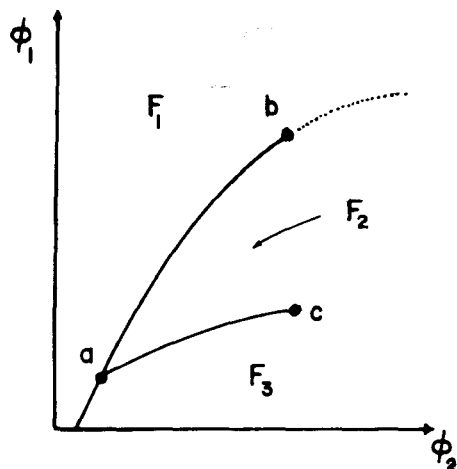


Figura 1. Diagrama de fases típico en el espacio de los campos termodinámicos ϕ_1 y ϕ_2 , para un sistema que presenta transiciones de fase de primer orden (líneas sólidas) y orden superior (líneas punteadas). Se indican las regiones de estabilidad de cada fase F_i .

Sobre él, normalmente se marcan con líneas sólidas las transiciones de fase, a lo largo de las cuales las *densidades termodinámicas* (propiedades intensivas que no toman valores iguales en fases en coexistencia, como la densidad o la magnetización) no son funciones continuas de los campos termodinámicos asociados y, por tanto, señalan la presencia de estados en coexistencia de fases (transiciones de primer orden). Por otra parte, se utilizan líneas punteadas para indicar transiciones de fase de mayor orden, a través de las cuales todas las densidades termodinámicas varían continuamente. Adicionalmente pueden tenerse puntos extraordinarios en los que coexistan más de dos fases (a), se den cambios en el orden de una transición (b), o señalen el inicio de regiones en las cuales no es posible establecer distinción alguna entre fases antes en coexistencia (punto crítico c).

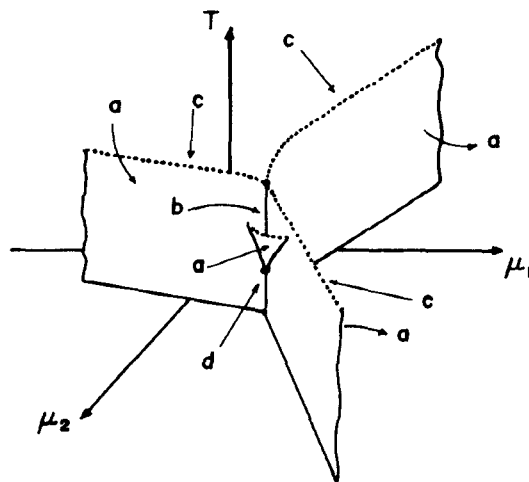


Figura 2. Para un sistema fluido de dos componentes, la representación de su diagrama de fases general puede incluir superficies de coexistencia de dos fases (a), líneas de puntos triples (b) y críticos (c), puntos cuádruples (d), etcétera.

Debe ser claro que para un mayor número de campos termodinámicos independientes, por ejemplo m , nuestras líneas y puntos serán ahora hipersuperficies en un espacio de m dimensiones, y a pesar de la dificultad para representarlo o concebirlo, su interpretación física será exactamente la misma (figura 2). Debe ser claro, también, que no hay más que decir que el esquema es completamente general, y que todo sistema, por complicado que sea, cabe dentro de él.

El carácter universal de los fenómenos que caracterizan a una transición de fase se hace aún más evidente cuando se trabaja en la vecindad de un punto crítico (o hipersuperficie crítica!). Para comprenderlo es necesario introducir ciertas definiciones.

Imaginemos que tomamos un imán y lo calentamos hasta que el desorden molecular sea tal que pierda su carácter magnético (la magnetización vale cero y el sistema es paramagnético). Si ahora lo enfriamos lentamente observaremos que comienza a imantarse de nuevo a partir de una temperatura T_c bien definida, a la que denominaremos crítica o de Curie (el material se vuelve ferromagnético). La magnetización a bajas temperaturas es el resultado del alineamiento de los momentos magnéticos de cada átomo del sistema y, por tanto, una consecuencia directa de su orden magnético a largo alcance, esto es, a distancias mucho más grandes que la distancia interatómica característica del material (figura 3). De hecho, a temperaturas sólo un poco mayores que la crítica, el sistema ya presenta regiones alineadas magnéticamente cuyo tamaño está caracterizado por una "longitud de correlación" del orden de decenas de nanómetros (figura 4). La magnetización aparece entonces como una propiedad física vectorial adecuada para caracterizar la transición de orden-desorden (ferromagneto-paramagneto) en el sistema, y por ello se le llama su "parámetro de orden" (de Gennes, 1974).

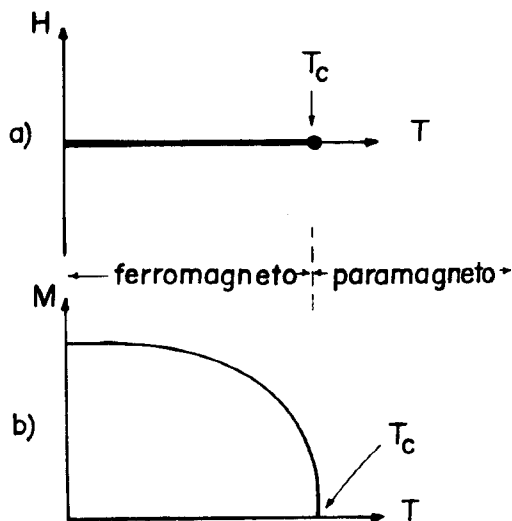


Figura 3. a) En el espacio de los campos termodinámicos (H, T) el diagrama de fases de un imán es muy simple. La transición de fase se produce al alcanzar el punto crítico (T_c) en ausencia de campo magnético externo. b) La magnetización del sistema desaparece más allá de la temperatura crítica o de Curie T_c .

A toda transición de fase como la descrita, y que es análoga a la que sufre cualquier sistema físico al transitar por el punto crítico a lo largo de la línea de coexistencia, puede asociársele un parámetro de orden que normalmente se hace cero al alcanzar el estado que se identifique como desordenado. Por ejemplo, en el punto crítico líquido-vapor, la diferencia de densidades entre las fases en coexistencia es un excelente candidato a jugar el papel de parámetro de orden (en este caso, un escalar).

En la vecindad de un estado crítico, el sistema "duda" en la elección entre la multitud de estados que, caracterizados por un valor distinto del parámetro de orden, le son accesibles. Esto hace que sea extremadamente sensible a toda variación de los campos externos

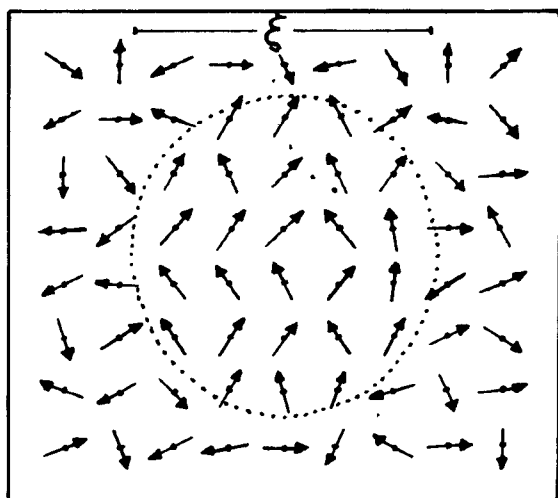


Figura 4. En un sistema magnético a temperaturas sólo un poco mayores que la crítica existen regiones alineadas cuyo tamaño se caracteriza por una longitud de correlación ξ .

que lo confinan. Su susceptibilidad extrema se manifiesta en la divergencia de cantidades tales como la longitud de correlación, la capacidad calorífica, la compresibilidad, la susceptibilidad magnética, (funciones de respuesta en general) etcétera, que se disparan a infinito. Como resultado de esto se producen enormes fluctuaciones en las densidades termodinámicas correspondientes, las cuales en ocasiones son observables a simple vista como sucede en sistemas fluidos (opalescencia crítica).

La divergencia de la longitud de correlación y las funciones de respuesta al acercarnos a un punto crítico puede representarse a través de una ley de potencias en función de la diferencia entre la temperatura del sistema (T) y su valor en el crítico (T_c):

$$X \propto 1/|T - T_c|^\xi$$

donde X representa cualquiera de las cantidades divergentes de interés, y ξ es el "exponente crítico" asociado a ella. El hecho sorprendente es que los valores de dichos exponentes, característicos para cada parámetro, son los mismos para muchos sistemas físicos (Bruce, 1989).

Los experimentos y teorías desarrollados alrededor del fenómeno crítico en la década de 1960 permitieron generar una explicación completa para el comportamiento que mencionamos. Dicha explicación está basada en dos principios fundamentales conocidos con los nombres de universalidad y escalamiento.

El principio de universalidad establece que para sistemas en los que las partículas constituyentes interactúan a través de fuerzas de alcance finito, el valor de los distintos exponentes críticos sólo depende de dos parámetros geométricos característicos: la dimensionalidad del sistema (d) y el número de componentes independientes (n) necesario para definir un parámetro de orden ($n = 1$ si es escalar, 2 o más si es vectorial). De ahí que sistemas tan diferentes como el helio superfluido, algunos sistemas magnéticos que sólo exhiben momentos magnéticos en un plano, y ciertos cristales líquidos cuyas moléculas presentan orden orientacional (figura 5), estén caracterizados por los mismos exponentes críticos (se dice que pertenecen a la "clase de universalidad" definida por $d = 3$ y $n = 2$). Todas las otras características del sistema, como su composición química, su estructura, etcétera, no tienen influencia alguna sobre este comportamiento (de Gennes, 1974).

El segundo principio o hipótesis de escalamiento se basa en la idea de que cerca de un punto crítico toda variación en la temperatura es equivalente a un cambio en la escala con la que se analizan las propiedades del sistema. Si recordamos el ejemplo de nuestro imán, esta hipótesis nos permitiría afirmar que si observamos al sistema a una temperatura T superior a la crítica, $T = T_c + 1$ por ejemplo, podríamos delimitar regiones alineadas del tamaño de la que sea entonces su longitud de correlación. Al disminuir la temperatura y acercar-

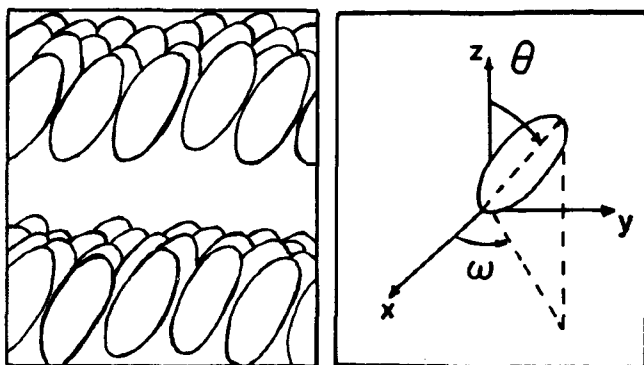


Figura 5. En algunos cristales líquidos llamados esmécticos, las moléculas del sistema se agrupan en planos superpuestos que presentan orden orientacional. La transición de fase a un estado desordenado está caracterizada por un parámetro de orden que es función de los ángulos θ y ω ($n = 2$, en este espacio de tres dimensiones $d = 3$).

nos al crítico, dichas regiones ocuparán un espacio cada vez mayor, pero el resultado de este experimento sería el mismo si hubiéramos observado nuestro sistema inicial con una escala menor. Incluso los detalles microscópicos de la observación resultarían equivalentes, lo que sólo puede ser cierto si las fluctuaciones térmicas cerca de un punto crítico únicamente afectan regiones espaciales de extensión mayor a la longitud de correlación (Fisher, 1983).

En la hipótesis de escalamiento está escondida una sorprendente afirmación. En la vecindad del punto crítico la única escala relevante está determinada por la longitud de correlación, y como ésta diverge al alcanzarlo, toda característica microscópica del sistema resulta irrelevante para determinar su evolución (universalidad). En el punto crítico, la longitud de correlación es infinita y el sistema se pierde, como el reflejo de un espejo sobre otro, en un mundo que a toda escala resulta similar (Bruce, 1989).

Las características universales de los fenómenos estudiados han permitido que muchas de sus propiedades hayan podido extraerse de sólo un modelo teórico básico, el modelo de Ising, que de manera directa o a través de sus generalizaciones, ha guiado y dominado durante años la investigación básica en el campo de las transiciones de fase (Brush, 1967).

Desarrollado alrededor de 1920 con la esperanza de reproducir adecuadamente la magnetización espontánea que a bajas temperaturas es propia de los sistemas ferromagnéticos, el modelo de Ising ha sido utilizado desde entonces para modelar desde imanes hasta polímeros, desde sistemas micelares hasta vidrios de espín.

El modelo supone que el sistema físico en estudio puede representarse por un arreglo espacial de N partículas distribuidas sobre una malla regular (en ese sen-

tido se dice que el modelo es discreto y no continuo). Cada sitio de esta red puede ser ocupado por una partícula en uno de dos posibles estados, a los que de manera genérica podemos identificar por el valor asignado a una variable σ ($+1$ y -1 , por ejemplo). Cada uno de ellos puede representar ya sea un momento magnético, una orientación particular en el espacio, una especie química, la presencia o ausencia de partícula, una conformación molecular, etcétera (figura 6). De ahí la generalidad de sus aplicaciones.

Adicionalmente se considera que cada partícula sólo interactúa con sus primeros vecinos (la interacción es de corto alcance o alcance finito), y tanto la intensidad como la naturaleza de la interacción vienen dadas por el valor y signo de un parámetro de acoplamiento J . Cada arreglo específico de las N partículas sobre la malla constituye una "configuración" del sistema y tiene una energía total bien determinada.

El valor de modelos como éste en el estudio de las propiedades termodinámicas de sistemas reales se basa en la suposición de que las propiedades de equilibrio de estos últimos son tan sólo la manifestación del promedio de sus valores en las diversas configuraciones del modelo que son compatibles con los campos termodinámicos que condicionan al sistema (T , P , H , etcétera). Muchas configuraciones distintas corresponden al mismo estado macroscópico (Huang, 1963).

Para un sistema a temperatura constante, el número de configuraciones posibles aumenta con la energía pero, simultáneamente, disminuye la probabilidad de ocurrencia de éstas. De ahí que el comportamiento físico observado esté regido por una competencia entre la energía de cada estado y el número de configuraciones que le son compatibles (su entropía). El hecho distintivo de un sistema que exhibe un punto crítico es que en el transcurso de esta competencia, el sistema se ve obligado a elegir entre un número considerable de conjuntos

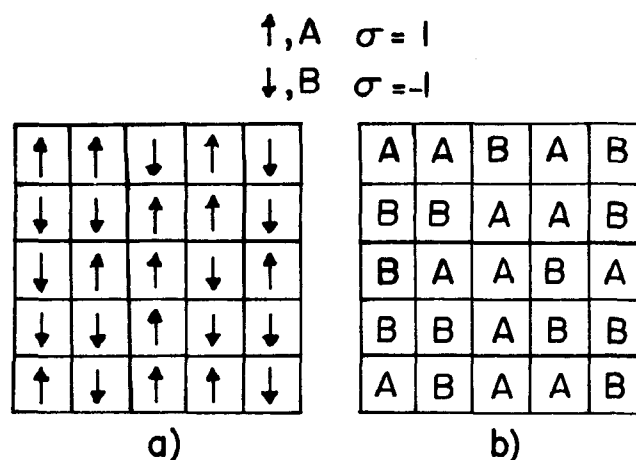


Figura 6. Las diferentes interpretaciones de la variable σ en el modelo de Ising permiten modelar desde un imán (a) hasta una mezcla binaria (b). Cada distribución espacial de las partículas en la malla corresponde a una configuración del sistema.

distintos constituidos, cada uno de ellos, por una multitud de arreglos microscópicos diferentes. El éxito del modelo de Ising reside en tomar en cuenta adecuadamente todos estos factores.

El modelo de Ising representa bien el comportamiento de sistemas que tienen un punto crítico (aunque su solución exacta en tres dimensiones aún no ha sido encontrada). Las modificaciones que han surgido a partir de él y que se basan en incrementar el número de estados que caracterizan cada punto de la malla, modificar el alcance de las interacciones, introducir otros acoplamientos, etcétera, han abierto la posibilidad de estudiar innumerables sistemas complejos (Domb). Las técnicas desarrolladas para ello son tan generales que se han extendido a ramas completamente distintas de la física y la química.

Los fenómenos que subyacen detrás de una transición de fase o un punto crítico son tan universales que las ideas, modelos, técnicas, etcétera, desarrollados para comprenderlos se aplican hoy a campos tan diversos como las teorías del caos y la turbulencia, el estudio de interacciones entre partículas elementales, y en la búsqueda de una visión unificada de las fuerzas fundamentales de la naturaleza (Davies, 1989). Como si todo fuera uno, como si todo se repitiera.

Experimentar, ...

Para ilustrar desde el punto de vista experimental la universalidad del comportamiento que caracteriza a sistemas que exhiben transiciones de fase y fenómenos críticos, las mezclas fluidas que presentan inmiscibilidad parcial o total son particularmente adecuadas. Para muchas de ellas resulta relativamente sencillo obtener en un laboratorio la composición de las dos o tres fases líquidas en coexistencia a temperatura y presión ordinarias. Esto hace que la literatura general y especializada en el tema sea rica en datos experimentales para una amplia variedad de casos bajo las condiciones más variadas (Francis, 1961 y Stephen, 1963).

El estudio general de sistemas inmiscibles o parcialmente miscibles no requiere del manejo de mezclas exageradamente complejas ya que los criterios termodinámicos que caracterizan la miscibilidad parcial se conocen bien, independientemente del número de componentes. De ahí que las conclusiones obtenidas para mezclas de dos o tres especies sean generalizables al comportamiento de sistemas multicomponentes.

Entre los campos termodinámicos adecuados para la representación gráfica del comportamiento de este tipo de sistemas encontramos, como ya se ha mencionado, la temperatura (T), la presión (P), y el potencial químico de cada especie (μ_i). Sin embargo, siendo la temperatura y la composición (x_i) variables naturales de trabajo en el laboratorio, es común que los diagramas de fases se construyan utilizando estos parámetros.

En mezclas binarias y ternarias estos diagramas generalmente se caracterizan por exhibir una región de

segregación de dos fases, cada una rica en distintos componentes (L_1 y L_2). La diferencia de composiciones entre ellas resulta un parámetro de orden adecuado en el análisis de su comportamiento termodinámico en la vecindad del punto crítico. Para la mezcla, este punto marca el fin de la región de coexistencia y puede alcanzarse, para distintos sistemas, ya sea aumentando la temperatura (punto crítico de cosolución superior o PCCS, figura 7a) o disminuyéndola (punto crítico de cosolución inferior o PCCI, figura 7b).

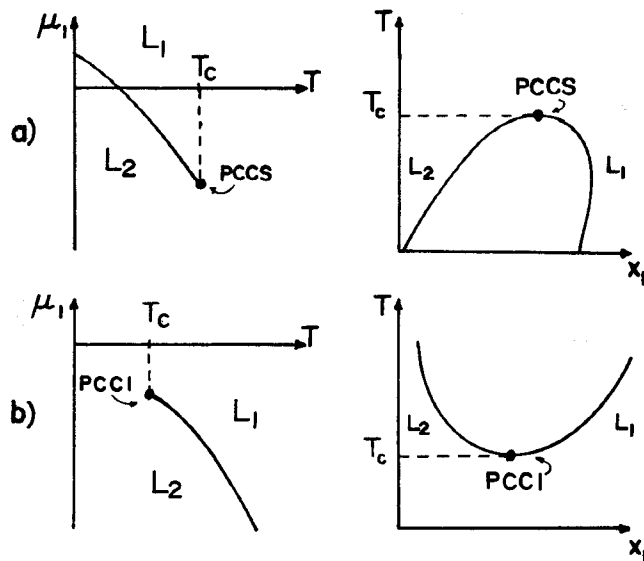


Figura 7. Diagramas de fases en los campos μ vs T y sus correspondientes T vs x para los diferentes tipos de mezclas binarias. a) Mezclas tipo ciclohexano-anilina que presentan una región de segregación a bajas temperaturas, terminada por un punto crítico de cosolución superior PCCS. b) Sistemas como trietilamina-agua cuyo punto crítico de cosolución inferior PCCI marca el inicio de la región de coexistencia a alta temperatura.

En ambos casos, la aparición de fases en coexistencia o su desaparición en el punto crítico implican modificaciones drásticas en la apariencia del sistema, y muchas veces ligeras variaciones de la temperatura provocadas por el simple calor de las manos o el flujo de un chorro de agua, pueden provocar redistribuciones de los componentes de la mezcla a través de procesos difusionales verdaderamente sorprendentes.

La mezcla binaria ciclohexano-anilina, con un PCCS a 30.95 °C y 41.4% en volumen de anilina, es un claro ejemplo de todo esto. Para comprobarlo basta preparar una batería de tres sistemas con distintas composiciones; uno de ellos a las condiciones críticas, y los otros dos en lados opuestos de la región de coexistencia (Tabla 1). Estos últimos presentan dos fases en equilibrio a temperatura normal y pueden ser forzados a abandonar la región de coexistencia por simple calentamiento con las manos. Su respuesta ante la variación de parámetros externos no es sutil, y se exagera si ésta se produce bruscamente. De ahí que puedan observarse

transformaciones espectaculares con sólo sumergir los sistemas en baños de agua fría y caliente (los detalles del flujo de ambas fases se observan con más claridad por adición de un colorante inerte, como el azul de metileno, soluble en sólo uno de los componentes presentes).

Tabla 1. Composiciones volumétricas de sistemas binarios y ternarios representativos.

Sistema ANILINA (1) + CICLOHEXANO (2)				
Mezcla	X ₁ (mL)	X ₂ (mL)	Características generales	
1	3.50	6.50	X ₁ < X _{1c}	
2	4.14	5.86	X ₁ = X _{1c} ; T _c = 30.95 °C	
3	5.80	4.20	X ₁ > X _{1c}	
Sistema TRIETILAMINA (1) + AGUA (2)				
Mezcla	X ₁ (mL)	X ₂ (mL)	Características generales	
1	4.10	5.90	X ₁ < X _{1c}	
2	5.78	4.22	X ₁ = X _{1c} ; T _c = 18.50 °C	
3	7.50	2.50	X ₁ > X _{1c}	
Sistema ACETONITRILLO (1) + CICLOHEXANO (2) + ETANOL (3)				
Mezcla	X ₁ (mL)	X ₂ (mL)	X ₃ (mL)	Características generales
1	0.81	7.88	1.31	X ₁ < X _{1c}
2	1.28	6.56	2.16	X ₁ = X _{1c} ; T _c = 25 °C
3	5.36	2.75	1.89	X ₁ > X _{1c}

En la composición crítica, las fluctuaciones de densidad, al abandonar la región de coexistencia son gigantescas y la gran dispersión de luz que provocan torna al

sistema opalescente (opalescencia crítica). Las características del proceso se pueden resaltar iluminando la mezcla con un foco incandescente.

Por su parte, el sistema trietilamina-agua se caracteriza por tener un PCCI a 18.5 °C y una composición de 57.8% en volumen del componente orgánico. La solubilidad de la mezcla a bajas temperaturas es el resultado de la asociación de sus componentes a través de enlaces débiles pero altamente direccionales. Éstos se rompen fácilmente por agitación térmica, y la mezcla segrega a temperaturas superiores a la crítica. Como en el caso anterior, basta analizar el comportamiento de sólo tres sistemas (Tabla 1), para sorprenderse con la riqueza de la fenomenología que implica toda transición de fases.

Algunos sistemas son particularmente sensibles a las variaciones de temperatura en sus alrededores. Éste es el caso de la mezcla ternaria constituida por acetonitrilo-ciclohexano-etanol, cuyo punto crítico de cosolución superior se alcanza a los 25 °C, y corresponde a las siguientes composiciones en por ciento en volumen: 12.8% C₂H₃N, 65.6% C₆H₁₂, y 21.6% C₂H₆O (Tabla 1).

En esta mezcla los fenómenos típicos de una transición de fases están acoplados a modificaciones drásticas en las propiedades de mojado del sistema, por lo que pequeñas perturbaciones externas pueden generar desplazamientos de grandes masas de fluido que ascendiendo en forma de gotas o deslizándose a través de las paredes, ilustran las infinitas posibilidades de un sistema que, fuera de equilibrio, busca desesperadamente alcanzar un nuevo estado estable (figura 8).

Los fenómenos asociados con el equilibrio de fases

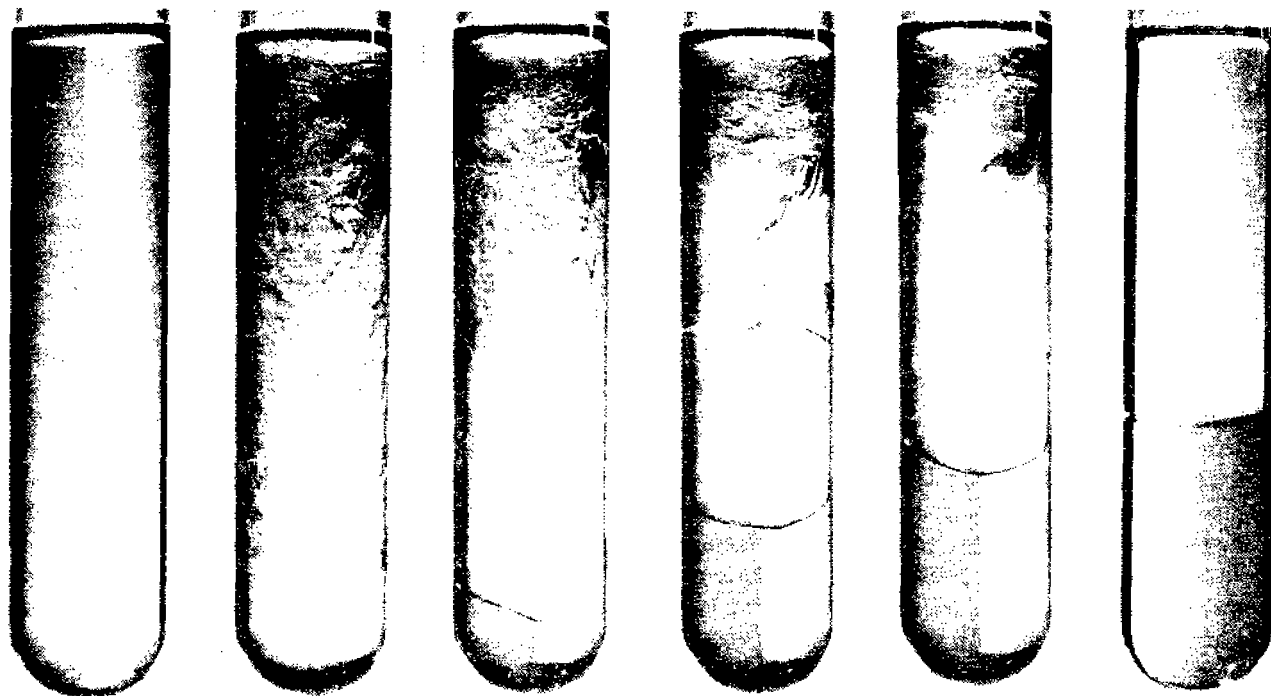


Figura 8. Evolución de la mezcla ternaria acetonitrilo-ciclohexano-etanol al disminuir la temperatura a partir de un estado homogéneo. (Fotografías tomadas por Guillermo Sosa.)

en mezclas multicomponentes son sorprendentemente numerosos y variados en carácter. La sencillez con la que pueden evidenciarse en un laboratorio los hacen aún más atractivos para ilustrar las propiedades y características de toda transición de fase. Ante un mundo de posibilidades, los experimentos que presentamos son sólo un ejemplo de un gran número de oportunidades.

...Y simular

Las simulaciones numéricas de modelos estadísticos como el modelo de Ising se han convertido en una herramienta fundamental en el estudio de transiciones de fase y fenómenos críticos (Gould, 1988). En particular, los cálculos tipo Monte Carlo han permitido generar resultados similares a los de experimentos reales excepcionalmente bien controlados (Binder, 1988). El método está esencialmente basado en realizar un muestreo aleatorio, pero controlado, del conjunto de configuraciones posibles para el sistema en estudio, de forma tal que se pueda asegurar que la distribución estadística del total de arreglos visitados sea similar a la que describe a un sistema en equilibrio. Para lograrlo se han diseñado una gran cantidad de algoritmos distintos (conjunto de instrucciones), pero el llamado "Metrópolis" es sin duda el más conocido.

El algoritmo de Metrópolis comienza estableciendo una configuración inicial aleatoria para el modelo, y realizando algún cambio sobre ella mediante la selección azarosa de una partícula o conjunto de partículas. Esta modificación puede consistir en invertir el espín de la partícula, cambiar su orientación en el espacio, desplazarla a otro punto, etcétera. El cálculo de la energía necesaria para provocar esta alteración permite estimar la probabilidad del proceso. Si ésta resulta ser mayor que un número r elegido aleatoriamente en el intervalo $[0,1]$, el cambio se acepta; si no es así, la configuración se mantiene inalterada.

Analizando el estado de cada partícula del sistema se puede estimar el valor de cantidades tales como la energía, la densidad, la magnetización, etcétera, que correspondan al nuevo arreglo obtenido. En el algoritmo de Metrópolis el mecanismo descrito se repite un gran número de veces hasta generar un conjunto lo suficientemente grande de configuraciones sobre el cual realizar el promedio estadístico de las cantidades físicas relevantes.

Para ilustrar los alcances de este método elaboramos una versión muy simplificada de un programa que permite simular el comportamiento de un modelo de Ising bidimensional modificado para reproducir el comportamiento de sistemas que exhiben coexistencia de dos fases y un punto crítico (Harris, 1990). Aunque los resultados que se obtienen de él pueden aplicarse a sistemas magnéticos, fluidos puros, etcétera, decidimos presentarlo en el lenguaje común para mezclas binarias y así simular los resultados que experimentalmente se obtienen con la mezcla de anilina-ciclohexano descrita

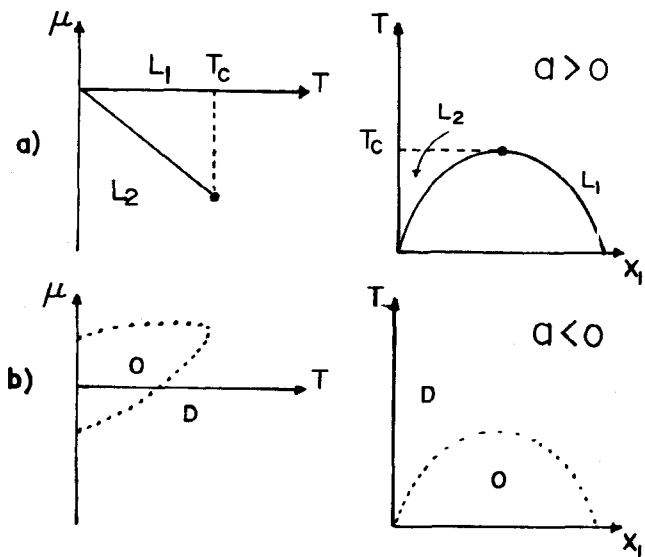


Figura 9. En la simulación del comportamiento del modelo de Ising el signo del parámetro de interacción, α , determina la posibilidad de estudiar el diagrama de fases de una mezcla que segrega (a) o se ordena (b) a bajas temperaturas. En este último caso existe una región bien definida en el espacio de campos para la cual la fase ordenada es estable. La transición orden-desorden es continua y no hay coexistencia de fases.

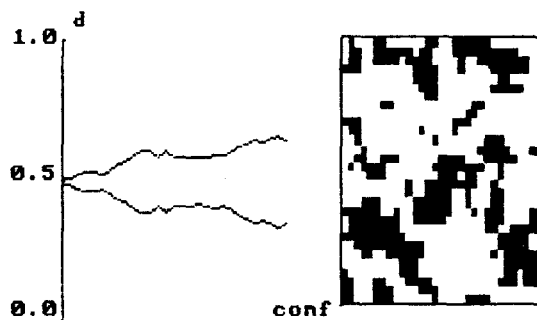
en la sección anterior.

El programa que mostramos está escrito en GW BASIC para el sistema operativo MS-DOS y se inicia con la incorporación de los datos que definen al sistema. La modificación de los mismos permite analizar el comportamiento de mezclas cuyos diagramas de fase tienen la estructura que se muestra en la figura 9, la cual depende del valor y signo asignado al parámetro de interacción α ($\alpha > 0$ —segregación—, $\alpha < 0$ —ordenamiento—). Podemos así estudiar sus características en zonas de estabilidad de una o dos fases, en la vecindad de un punto crítico, etcétera, u observar la estructura de una fase homogénea u ordenada, o una región interfásica. La naturaleza de la simulación mejora entre mayor sea tanto el tamaño del sistema (número de celdas) como el número de configuraciones consideradas (Gelover, 1988). En este sentido, la temperatura crítica calculada en el programa corresponde a la exacta (sistema infinito), y es por tanto sólo indicativa para mallas finitas como las que se trabajan.

El soporte gráfico que se incluye sirve de base para representar la densidad (d) de cada componente como función de cada una de las configuraciones visitadas, así como la estructura microscópica de las mismas (figura 10). En el despliegue de la pantalla puede observarse la estructura de cada configuración generada, para las cuales el estado de una celda (componente A o B) se distingue por el color asignado.

El corazón del programa corresponde a un algoritmo tipo Metrópolis en el que cada nueva configuración se obtiene después de analizar la probabilidad de tran-

Modelo de Ising para una mezcla binaria
 $a=1.0$ $T=1.7$ $\mu=-3.4$ $D=0.61$



Modelo de Ising para una mezcla binaria
 $a=-1.0$ $T=0.1$ $\mu=0.2$ $D=0.50$

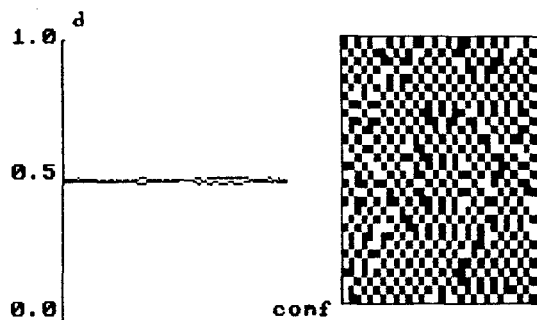


Figura 10. El despliegue en la pantalla del programa que se lista permite analizar tanto la estructura microscópica como las densidades de cada configuración de la muestra estadística generada. Cada estado del sistema queda definido por el valor del parámetro de interacción a , la temperatura T , el potencial químico μ , y la densidad media de un componente D (para la otra especie la densidad media está dada por $1 - D$).

sición de la mitad de las celdas que forman el sistema. Esto permite acelerar el cálculo sin alterar los resultados finales entre los que se incluye la densidad promedio de uno de los componentes (D), correspondiente al conjunto de arreglos visitados.

Si pretender ser exhaustiva en sus posibilidades y estando abierta a cualquier modificación que enriquezca sus resultados, esta simulación numérica por el Método de Monte Carlo puede ser de gran utilidad para ilustrar las características macro y microscópicas de una transición de fase o un punto crítico (Landau, 1973). Adicionalmente permite comprender mejor la estructura y alcances del modelo descrito, y establecer una conexión que en ocasiones parece distante, entre el comportamiento real de la naturaleza y la teoría que se desarrolla para comprenderla.

Extras

Los autores estamos muy interesados en establecer comunicación directa con todos aquellos que después de analizar esta propuesta deseen enriquecerla, aclararla, ampliarla o ponerla en práctica. Toda información extra que se considere necesaria está a disposición de quien la solicite.

Adicionalmente, quisiéramos agradecer de manera particular a Fernando Estrada y Pilar Mariscal por su valiosa colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Bibliografía

- Binder, K. y Heermann, D. W. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer-Verlag, Germany, 1988.
- Bruce, A. y Wallace, D. *Critical Point Phenomena: Universal Physics at Large Scale Length*. En *The New Physics* editado por P. Davies. Cambridge University. Great Britain, 1989, p. 236.
- Brush, S. G. History of the Lenz-Ising Model. *Reviews of Modern Physics*. 39 (4) 883 (1967).
- Davies, P. (Ed.) *The New Physics*. Cambridge University. Great Britain, 1989.
- de Gennes, P. G. Fluctuations géantes et phénomènes critiques. *La Recherche*, 5 (51), 1022 (1974).
- Domb, C. y Lebowitz, J. L. (Ed.) *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Academic Press, New York. (Serie anual)
- Fisher, M. *Critical Phenomena. Lecture Notes in Physics* No. 186. Springer-Verlag. Germany, 1983.
- Francis, W. H. *Critical Solution Temperatures*. Advances in Chemistry Series. No. 31. ACS, 1961.
- Gelover, A. L. *Simulación del Modelo de Ising con el Método de Monte Carlo. Una presentación pedagógica*. Fac. de Ciencias, UNAM. México, 1988.
- Gould, H. y Tobochnik, J. *An Introduction to Computer Simulation Methods. Applications to Physical Systems*. Part 2. Addison-Wesley. USA, 1988.
- Griffiths, R. B. y Wheeler, J. C. Critical Points in Multicomponent Systems. *Phys. Rev. A* 2 (3) 1047 (1970).
- Harris, R. Demons at work. *Computers in Physics*. May/June. 314 (1990).
- Huang, K. *Statistical Mechanics*. Capítulos 15 y 16. John Wiley & Sons. USA. 1963.
- Landau, D. P. y Alben, R. Monte Carlo Calculations as an Aid in Teaching Statistical Mechanics. *Am. J. Phys.* 41, 394 (1973).
- Pippard, A. B. *The Elements of Classical Thermodynamics*. Capítulos 8 y 9. Cambridge University. USA, 1964.
- Stephen, H. y Stephen, T. (Ed.) *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. Vol. 1 y 2. Pergamon Press. England, 1963.

**Programa para la simulación del comportamiento termodinámico de una mezcla binaria:
el modelo de Ising y el método Monte Carlo**

```
CLS: KEY OFF
SCREEN 1: COLOR 0,1
DIM dens(41,41),vec(4),op(5,2)
      REM "INCORPORACION DE DATOS"
LOCATE 3,1
  INPUT "CUANTAS FASES QUIERES VER
  ";fases
  INPUT "CUANTAS CELDAS POR LADO DE LA
  MALLA (DE 10 a 40 y PAR) ";nc
  INPUT "DAME EL NUMERO TOTAL DE
  CONFIGURACIONES ";conf
  INPUT "DAME EL PARAMETRO DE
  INTERACCION: a = (Eaa + Ebb - 1/2Eab)/4 ",jj
IF jj=0 THEN PRINT "TU MEZCLA SEGREGA"
  ELSE PRINT "TU MEZCLA ORDENA"
tc = 2.26918*ABS(jj)
PRINT "LA TEMPERATURA CRITICA DEL
SISTEMA INFINITO ES = ",tc
  INPUT "DAME LA TEMPERATURA ",t
PRINT "LA TRANSICION SE DA EN EL
POTENCIAL QUIMICO mu = ",-2*jj*t
  INPUT "DAME EL POTENCIAL QUIMICO ",h
CLS
      REM "INSTRUCCIONES
  GENERALES PARA LA REPRESENTACION
  GRAFICA"
LOCATE 3,1
a$ = "Modelo de Ising para una mezcla binaria"
  PRINT USING "\ \ ";a$;
LOCATE 4,2: PRINT USING "\ \ "; "a = "
LOCATE 4,4: PRINT USING "##.#";jj;
LOCATE 4,12: PRINT USING "\ \ "; "T = ";
LOCATE 4,14: PRINT USING "##.#";t;
LOCATE 4,22: PRINT USING "\ \ "; "mu = ";
LOCATE 4,25: PRINT USING "##.#";h;
LOCATE 4,32: PRINT USING "\ \ "; "D = ";
tope = 14*conf/50
WINDOW (-tope,-.1)-(2*conf+tope,1.4)
LINE (0,0)-(conf,0)
LINE (0,0)-(0,1)
FOR i=0 TO 2
  y = .5*i
  LINE (0,y)-(.5*conf/50),y)
  yn = PMAP(y,1)
  LOCATE CINT(24*yn/200) + 1,1: PRINT
  USING "##.#";y;
NEXT i
LOCATE 6,6: PRINT USING "\ \ "; "d";
LOCATE 23,19: PRINT USING "\ \ "; "conf";
WINDOW (-1.75*nc,-.15*nc)-(1.4*nc,1.45*nc)
LINE (.7,.7)-(nc+1.3,nc+1.3),,b
      REM "CONDICIONES INICIALES
  ALEATORIAS"
IF fases = 1 THEN lim = 0 ELSE lim = .25
RANDOMIZE TIMER
mag = 0: tot = 0
FOR i = 1 TO nc
  FOR j = 1 TO nc/2
    IF RND(1).5-lim THEN dens(i,j) = 1 ELSE
    dens(i,j) = -1
    IF dens(i,j) = 1 THEN c = 1 ELSE c = 2
```

```

    mag = mag + dens(i,j)
    LINE (i,j)-(i+1,j+1),c,BF
  NEXT j
  FOR j = nc/2+1 TO nc
    IF RND(1).5+lim THEN dens(i,j) = 1
    ELSE dens(i,j) = -1
    IF dens(i,j) = 1 THEN c = 1 ELSE c = 2
    mag = mag + dens(i,j)
    LINE (i,j)-(i+1,j+1),c,BF
  NEXT j
NEXT i
mag = mag/(nc*nc): r1v = (1+mag)/2: r2v = 1-r1v
      REM "CALCULO DE
  PROBABILIDADES"
FOR i = 1 TO 5
  op(i,2) = exp(-2*(jj*(2*i-6) + h + 2*jj*t)/t)
  op(i,1) = 1/op(i,2)
NEXT i
      REM "INICIA EL CALCULO DE
  NUEVAS CONFIGURACIONES"
FOR k = 1 TO conf
  REM "SE ESTABLECEN
  CONDICIONES PERIODICAS"
  FOR j = 1 TO nc
    dens(0,j) = dens(nc,j):
    dens(nc+1,j) = dens(1,j)
    dens(j,0) = dens(j,nc):
    dens(j,nc+1) = dens(j,1)
  NEXT j
      REM "SE DETERMINA LA NUEVA
  CONFIGURACION DE LAS CELDAS"
  n = INT(2*RND+1): m = INT(2*RND+1)
  FOR i = n TO nc STEP 2
    FOR j = m TO nc STEP 2
      s = 0
      vec(1) = dens(i+1,j): vec(2) = dens(i-1,j)
      vec(3) = dens(i,j+1): vec(4) = dens(i,j-1)
      FOR l = 1 TO 4
        s = s + vec(l)
      NEXT l
      z = op(INT(3+s/2),INT((3+dens(i,j))/2))
      IF RNDz THEN 10
      dens(i,j) = -dens(i,j)
      mag = mag + 2*dens(i,j)/(nc*nc)
      IF dens(i,j) = 1 THEN c = 1 ELSE c = 2
      LINE (i,j)-(i+1,j+1),c,BF
    NEXT j
  NEXT i
      REM "REPRESENTACION GRAFICA
  DE RESULTADOS"
  r1 = (1+mag)/2: r2 = 1-r1
  WINDOW (-tope,-.1)-(2*conf+tope,1.4)
  LINE (k-1,r1v)-(k,r1),1: LINE
  (k-1,r2v)-(k,r2),2 r1v = r1: r2v = r2
  IF kconf/5 THEN tot = tot + r1
  WINDOW
  (-1.75*nc,-.15*nc)-(1.4*nc,1.45*nc)
NEXT k
r1 = tot/(k-conf/5)
LOCATE 4,34: PRINT USING "##.#";r1;
END
```