

UNIVERSITAT DE BARCELONA



**SIMULACIO MONTE CARLO DE SISTEMES
AMB ACOBLAMENT DE GRAUS DE LLIBERTAT.**

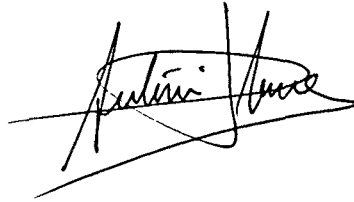
**Memòria de la Tesi Doctoral presentada
per n'Eduard Vives i Santa-Eulàlia.**

Barcelona, 30 de novembre de 1990.

A l'Anna i al fill que esperem.

Antoni Planes i Vila, professor titular de Matèria
Condensada de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICO: que la memòria "Simulació Monte Carlo de
sistemes amb acoblament de graus de llibertat" que
presenta n'Eduard Vives i Santa Eulàlia per aspirar al
grau de Doctor en Física, ha estat realitzada sota la
meva direcció al Departament d'Estructura i Constituents
de la Matèria d'aquesta Universitat.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Antoni Planes i Vila', with a large, sweeping flourish underneath.

Barcelona, desembre de 1990.

AGRAIMENTS

En primer lloc voldria agrair al Toni, el meu director de tesi, la seva constant e incondicional ajuda durant els quatre darrers anys, i sense el qual aquest treball no hagués estat possible.

També al professor Per-Anker Lindgård per haver-me acollit calurosament dins el seu grup de treball al Risø National Laboratory, i per haver-me introduït en el camp de les transicions de fase en sistemes de partícules adsorbides sobre substrats.

Als meus companys, Teresa, Lluís i Jordi per la seva afectuosa col.laboració en aquest treball.

Al Martí per treure'm dels laberints de les màquines IBM9375 i IBM3090.

A tots els membres del Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria de la Universitat de Barcelona, i en particular als antic i actual directors, Rolf Tarrach i José Maria Sancho, pel suport rebut.

Al Ferran per l'ajuda en la feina de dibuix.

Al meu pare per la correcció lingüística.

A la C.I.R.I.T. i "Cray España" per l'ajut econòmic.

I finalment a tots els familiars i amics que han patit aquesta tesi més que jo.

INDEX

Introducciō.	1
1 Sistemes amb acoblament de graus de llibertat.	1
1.1 Termodinàmica Clàssica i Mecànica Estadística.	2
1.1.1 Mecànica Estadística i Mecànica Clàssica.	3
1.1.2 Graus de llibertat.	3
1.1.3 Lligams.	4
1.2 Diagrames de fases i acoblament.	5
1.2.1 Models.	5
1.2.2 Exemples.	7
1.2.3 Acoblament controlat externament.	11
1.3.4 Els sistemes bidimensionals de partícules.	12
Bibliografia.	15
2 Mecànica Estadística de l'acoblament de graus de llibertat.	17
2.1 Introducciō.	17
2.2 Funciō de particiō.	17
2.3 Desenvolupaments pertorbatius.	18
2.4 Teoria de Landau amb dos paràmetres d'ordre.	19
2.4.1 Introducciō.	19
2.4.2 Trencament de simetria del sistema.	21
2.4.3 Energia lliure de Landau.	22
2.4.4 Paràmetre d'ordre principal.	24
2.4.5 Paràmetres d'ordre secundaris.	26
2.4.6 Acoblament entre paràmetres d'ordre.	27
2.4.7 Acoblament $x^2+x^4+y^2+y^4+x^2y^2$.	27
2.4.8 Acoblament $x^2+x^4+y^2+y^3+y^4+x^2y^2$.	31
2.4.9 Altres acoblaments.	33
Bibliografia.	36
3 El mètode de simulaciō de Monte Carlo en Mecànica Estadística.	37
3.1 Introducciō: la simulaciō.	37
3.2 Els mètodes de Monte Carlo.	38
3.2.1 Mètodes de mostratge simple.	39

3.2.2	Mostratge d'acord amb la importància.	40
3.2.3	Algorisme de Metròpolis.	42
3.2.4	Limitacions del mètode.	45
3.3	Mesura de propietats i efectes de mida finita.	46
3.3.1	Sistemes finits, condicions de contorn.	47
3.3.2	Energia i calor específica.	48
3.3.3	Paràmetres d'ordre i susceptibilitats.	49
3.3.4	Extrapolació a $L \rightarrow \infty$. Mètode dels subblocs.	54
3.3.5	Teoria del "finite size scaling".	57
3.4	Nous mètodes de Monte Carlo.	59
3.4.1	Mètodes informàticament optimitzats.	59
3.4.2	Algorismes de Monte Carlo ràpids.	60
3.4.3	Noves aplicacions.	61
	Bibliografia.	62
4	Aplicació a cristalls líquids i cristalls plàstics.	64
	Bibliografia.	69
	"Lattice-gas model of orientable molecules: Application to liquid crystals."	71
	"Lattice-gas model of particles with orientational and positional degrees of freedom: Mean field treatment."	81
	"Monte Carlo study of the critical behaviour of a system with coupled phase transitions."	89
	"Critical behaviour of a system with orientational and positional degrees of freedom: A Monte Carlo simulation study."	93
	"Monte Carlo simulation study of a Smectic-Nematic-like transition in a two dimensional lattice-gas model of cylindrical particles."	122
5	Aplicació a transicions estructurals i ordre-desordre.	135
	Bibliografia.	139
	"Elastic constants of BCC binary alloys near the A_3B composition and their relation to martensitic transitions."	141
	"Diffusionless first order phase transitions in systems with frozen configurational degrees of freedom."	151

6 Sòlids i líquids sobre substrats.	181
Bibliografia.	186
"Substrate influence on two dimensional solids and liquids: a Monte Carlo simulation study."	187
"Two dimensional solids and liquids influenced by small and large substrate potential."	224
Conclusions.	241
Anexos.	243

INTRODUCCIO

Aquesta memòria és la recopilació dels treballs teòrics i de simulació que constitueixen la tesi doctoral de l'autor. S'estructura en dues parts:

La primera part, formada pels capítols 1,2 i 3, és una presentació dels conceptes que després s'han aplicat en els següents capítols i es basa fonamentalment en estudis bibliogràfics, tot i que inclou alguns exemples que són contribucions pròpies de l'autor. En el capítol 1 es presenta el concepte d'acoblament de graus de llibertat i se'n fa una classificació. En el capítol 2 s'introdueixen algunes de les diferents teories que estudien els sistemes amb acoblament, amb èmfasi en la teoria de Landau amb dos paràmetres d'ordre. Al capítol 3 es presenta la tècnica de la simulació de Monte Carlo que és una eina imprescindible per a la resolució de models complexos.

La segona part és una recopilació de les diferents aplicacions que s'han fet en aquest camp durant la realització d'aquesta tesi. Cada capítol està format per un resum introductori en català que situa els diferents treballs en el contexte general descrit a la primera part, i pels propis treballs en anglès que han estat publicats en revistes internacionals o es troben en procés de revisió. Són 3 capítols (4, 5 i 6) que respectivament presenten algunes contribucions concretes en els camps de: cristalls líquids, transformacions estructurals en aliatges binaris i sistemes bidimensionals.

Finalment es presenta una llista de les conclusions més importants de tot el treball i uns annexes que inclouen la llista de publicacions i resums d'aquesta memòria.

1 SISTEMES AMB ACOBLAMENT DE GRAUS DE LLIBERTAT.

1.1 Termodinàmica i Mecànica Estadística.

La Termodinàmica dels sistemes en equilibri és una ciència que preten trobar relacions entre les diferents magnituds macroscòpiques que es poden mesurar en un sistema. Aquesta descripció es fa a partir d'uns pocs principis bàsics que es coneixen com a Principis de la Termodinàmica que són generalitzacions preses de l'experiència. Aquests principis i les conclusions que d'ells se'n deriven no permeten descriure el comportament dels sistemes sinó que posen condicions a les descripcions fenomenològiques que puguin proposar-se.

La Mecànica Estadística comparteix amb la Termodinàmica l'objectiu de modelitzar els processos que succeeixen a la Natura mitjançant lleis que lliguin les variables macroscòpiques. Ara bé, parteix d'una descripció dels sistemes de tipus microscòpic, és a dir, dels elements que componen els sistemes i de quines propietats tenen. Mitjançant mètodes de tipus estadístic dedueix, a partir de les propietats individuals, les propietats col·lectives de sistemes constituïts per moltes partícules. La validesa dels resultats estadístics que s'obtenen es basa en el gran nombre de components dels sistemes reals: 10^{22} - 10^{23} són quantitats típiques en aquests problemes.

Igual que la Termodinàmica, la Mecànica Estadística pot dividir-se en dues grans branques corresponents a la descripció dels fenòmens d'equilibri i de no equilibri. La primera va ésser establerta a començament de segle per Gibbs i es troba ara en una etapa de maduresa, mentre que la segona és molt més recent i les seves bases no estan encara ben fonamentades.

Els treballs que s'han realitzat en aquesta tesi corresponen a la Mecànica Estadística de l'equilibri (excepte alguns aspectes

del capítol 5). Són per tant treballs que utilitzen les bases tradicionals de la Mecànica Estadística per enfrontar-se a models complicats i arribar a obtenir resultats que puguin comparar-se amb els experiments.

1.1.1 Mecànica Estadística i Mecànica Clàssica.

Per a la descripció de les partícules que constitueixen els sistemes que es volen estudiar, i abans de calcular les propietats col·lectives, cal decidir quin model se seguirà. Les diverses opcions existents (Mecànica Clàssica, Mecànica Relativista, Mecànica Quàntica...) condueixen a diferents branques de la Mecànica Estadística. En aquest treball ens hem restringit a l'estudi de partícules newtonianes clàssiques. Sense menysprear les altres descripcions cal no oblidar que tot i essent una restricció molt forta permet, encara avui, descriure la majoria de fenòmens que ens envolten.

1.1.2 Graus de llibertat.

El concepte de grau de llibertat és difícil de definir en general ja que depèn del model de constituent elemental que s'utilitza. Així, d'acord amb la Mecànica Clàssica les partícules puntuals tenen graus de llibertat posicionals que es poden descriure per vectors en espais de $d = 1, 2$ o 3 dimensions en els casos habituals. Els sòlids rígids, a més, tenen graus de llibertat orientacionals que es poden descriure per $d(d-1)/2$ variables angulars (o menys, per exemple en el cas d'un sòlid lineal). Partícules puntuals i sòlids rígids són els elements tradicionals que estudia la Mecànica Clàssica, però en Mecànica Estadística sovint s'estudien partícules més complicades. Per exemple les partícules no rígides tenen els anomenats graus de llibertat conformacionals. Aquests són de gran importància per a la descripció de sistemes constituïts per grans molècules com poden ésser els polímers o les micel·les.

De fet tant els graus de llibertat orientacionals dels sòlids rígids com els conformacionals de les partícules flexibles no són més que resultat dels graus de llibertat posicionals de les partícules puntuals elementals que les constitueixen que s'han restringit amb hipòtesis com: la distància entre les partícules que formen un sòlid rígid es constant, les molècules d'un polímer tenen comportament elàstic o d'un altre tipus, etc... Es comprèn doncs que la noció de graus de llibertat de les partícules que constitueixen un sistema es pugui estendre mitjançant hipòtesis sobre el comportament dels seus constituents més elementals.

Un exemple són els que anomenarem graus de llibertat configuracionals d'un aliatge binari. Si considerem un sòlid cristal·lí constituït per dos tipus diferents d'àtoms A i B que poden ocupar les posicions d'una xarxa cristal·lina, podem prendre com elements constitutius els nusos de la xarxa i considerar que tenen graus de llibertat configuracionals ja que poden ésser de tipus A o B. La descripció complicada de la difusió dels àtoms en la xarxa cristal·lina es modelitza d'aquesta forma senzilla mitjançant la hipòtesis que la difusió té lloc per intercanvis d'àtoms a una escala de temps més ràpida que la que interessa per descriure altres propietats del material.

Un altre exemple serien els graus de llibertat magnètics d'un àtom determinat que corresponen, de fet, als graus de llibertat quàntics dels electrons que s'organitzen en capes al voltant del nucli.

1.1.3 Lligams.

Els graus de llibertat d'un sistema poden estar limitats per condicions imposades externament. Així una partícula puntual en un espai de 3 dimensions pot estar limitada a moure's sobre la superfície d'una esfera de radi R , de forma que els seus 3 graus de llibertat posicionals $r = (x, y, z)$ passen a ésser únicament 2 graus de llibertat angulars. El lligam és en aquest cas $r^2 = R^2$.

Podem distingir dos tipus de lligams:

- a) Individuals: Afecten els graus de llibertat d'una partícula del sistema, com l'explicat a l'exemple anterior.
- b) Col.lectius: Afecten globalment als graus de llibertat de totes les partícules. Un sistema constituït per N partícules cada una amb G graus de llibertat no té perquè tenir NG graus de llibertat en total. Per exemple els graus de llibertat configuracionals d'un aliatge binari AB poden estar limitats si el nombre total de partícules A o B en el sistema és constant.

1.2 Diagrames de fases i acoblament.

El coneixement complet d'un sistema, per exemple descrit per variables termodinàmiques P , T i V , s'assoleix quan trobem l'equació d'estat $V = V(P,T)$ per tot el rang de pressions i temperatures. Aquesta equació ens dóna informació sobre els canvis que experimenta el volum V del sistema davant de qualsevol variació dels paràmetres intensius. D'acord amb la classificació habitual, entre aquestes variacions n'hi haurà algunes que produiran discontinuïtats en el volum V , i que estaran associades a transicions de fase de primer ordre, i d'altres que sense produir discontinuïtats en el volum V produiran singularitats en les seves derivades. Aquestes últimes s'anomenen transicions de fase contínues. La identificació dels punts (P,T) on aquestes transicions de fase es produeixen és important, ja que en les altres zones el comportament del sistema és analític i es poden utilitzar mètodes d'extrapolació per ajustar l'equació d'estat. En altres paraules, el coneixement del diagrama de fases és un pas previ i fonamental per al coneixement d'una substància.

1.2.1 Models.

Per obtenir les característiques essencials dels diagrames de fase experimentals cal elaborar models resolubles. Podem classificar qualitativament els models en tres tipus:

a) Models ideals: Són models sense interacció entre els seus components. Exemples senzills són el model de gas ideal, els oscil·ladors harmònics, el sòlid paramagnètic. Presenten diagrames amb una única fase i la seva equació d'estat és senzilla i sense punts singulars. Aquests models poden, normalment, ésser resolts exactament amb les tècniques de la Mecànica Estadística.

b) Models amb interacció simple: Són sistemes que presenten interacció entre les partícules depenent d'un únic tipus de grau de llibertat. Un exemple n'és el model d'Ising per al sòlid ferromagnètic. Permeten descriure transicions de fase senzilles però no diagrames de fase complets. La seva resolució exacta és molt difícil o impossible en alguns casos, però existeixen tècniques aproximades per resoldre'ls.

Considerem ara un sistema que té transicions de fase associades a diferents tipus de graus de llibertat. Podem proposar models amb interacció simple per a les diferents transicions de fase de manera que cada model tingui en consideració els graus de llibertat importants en cada cas i pendre com a diagrama de fases global del sistema el que resulta de la superposició dels diagrames de fase dels models amb interacció simple. Generalment la superposició només reproduirà bé aquelles zones del diagrama de fases experimental en que les diferents transicions de fase siguin prou separades, i fallarà quan més d'un tipus de grau de llibertat jugui un paper rellevant en el sistema. Direm que en aquestes zones el sistema presenta efectes d'acoblament entre diferents tipus de graus de llibertat.

c) Models complexos: Són models que tenen en compte diferents tipus de graus de llibertat i la seva interacció, i que per tant permeten reproduir zones més extenses del diagrama de fases. La seva resolució exacta és gairebé impossible i les tècniques aproximades són costoses. Per tant cal recórrer de forma obligada a tècniques com la simulació de Monte Carlo (veure capítol 3) per extreure'n el seu diagrama de fases. Aquests són els sistemes que ens proposem estudiar en aquesta tesi.

1.2.2 Exemples de sistemes amb graus de llibertat acoblats.

Es impossible de fer una descripció detallada de tots els sistemes que presenten acoblament de graus de llibertat, ja que gairebé tots els sistemes reals en alguna zona del seu diagrama de fases tenen competició entre diferents tipus de graus de llibertat, que dóna lloc a l'aparició de fenòmens variats. Presentarem alguns exemples d'aquests sistemes emmarcant-los en algunes de les diferents fenomenologies que presenten:

a) Alteració de les temperatures de transició: L'acoblament entre graus de llibertat pot afavorir l'estabilització d'algunes fases fins a temperatures molt diferents del que caldria esperar si s'ignora l'existència de graus de llibertat secundaris que s'acoblen als graus de llibertat principals. Un exemple clar és el dels aliatges binaris AB amb un dels components magnètics. Aquests sistemes han estat profundament estudiats a causa de les seves importants aplicacions en metal·lúrgia i enginyeria magnètica. Un treball de recopilació recent sobre aspectes teòrics i experimentals és [Cadeville M.C. i Morán-López J.L. 1987]. També hi ha estudis d'aquests sistemes usant tècniques de Monte Carlo [Dünweg B. i Binder K. 1987]. Si hom no considera la interacció entre graus de llibertat configuracionals el diagrama de fases que caldria esperar seria el corresponent a un ferromagnet o antiferromagnet usual (depenent del signe de la interacció entre els components magnètics) que a baixa temperatura presenta una estructura magnètica ordenada i a alta temperatura una estructura paramagnètica. L'únic efecte de la concentració x seria el de disminuir la temperatura de transició a mesura que disminueix la densitat d'àtoms magnètics. La realitat és, però, molt diferent quan introduïm els termes energètics corresponents a la interacció configuracional entre àtoms A-A, B-B i A-B. L'aparició d'estructures ordenades tipus B2, produeix l'inestabilitat de la fase ferromagnètica a temperatures inferiors a la que en principi s'espera.

Aquests efectes s'han trobat en sistemes com el Fe-Al, el diagrama de fases del qual ha estat explicat mitjançant la resolució d'un model amb acoblament que inclou ambdós graus de llibertat (magnètics i configuracionals) per tècniques de "Cluster-Variational-Method" [Cadeville M.C. i Morán-López J.L. 1987]. En particular s'ha explicat com en la línia de transició ferro-para, que és de segon ordre per concentracions baixes d'alumini, apareix una zona de coexistència al voltant de $x_{Al}=0.25$. La fenomenologia és encara més complicada si considerem l'existència de termes energètics d'interacció entre moments magnètics i l'ordre configuracional, com podrien ésser termes de camp cristal·lí, etc...

Un cas similar d'efectes d'acoblament són els observats en els materials Invar com el Fe-Pt i el Fe-Ni [Wassermann E.F. 1987]. Aquests materials presenten magnetisme produït pels electrons itinerants que està fortament acoblat mitjançant termes magnetoelàstics als graus de llibertat posicional de la xarxa cristal·lina. Aquest acoblament es manifesta en una anomalia que produeix la no contracció del sistema quan es refreda el sistema en un ampli rang de temperatures (d'aquí el seu nom de materials Invar).

b) Reaparició de fases: Anomenem així al fenomen pel qual a l'augmentar o disminuir la temperatura (o qualsevol altre paràmetre de control) d'un sistema una mateixa fase desapareix i torna a aparèixer. Aquest fenomen es dóna freqüentment en sistemes amb acoblament de graus de llibertat, tals com els cristalls líquids [Evans-Lutterodt K.W. et al. 1987], les barreges binàries líquides [Walker J.S., Vause C.A. 1983], [Walker J.S. i Vause C.A. 1987], etc..

Com exemple comentarem el cas de les barreges líquides binàries. Podem distingir dues fases diferenciades: la fase miscible i la fase immiscible. Si suposem que la interacció entre els dos components és repulsiva, la fase miscible té alta energia i alta entropia, mentre la fase immiscible té més baixa energia i

més baixa entropia. A baixes temperatures el sistema tendirà a estar en la fase immiscible, mentre que augmentant la temperatura es produirà la transició cap a la fase miscible. Usualment aquesta transició és de primer ordre excepte per a algun valor concret de la concentració en que hi ha un punt crític.

Aquest és el comportament normal d'aquestes barreges. Ara bé, si els components de la barreja presenten altres graus de llibertat, l'argument anterior ja no és tant simple. Els nous graus de llibertat poden fer variar fortament els termes entròpics i energètics. Així, en barreges d'alcohols (per exemple glicerol i benziletilamina), els graus de llibertat orientacionals de les molècules d'alcohol produeixen la reaparició de la fase miscible després d'haver-se produït una transició miscible-immiscible. En aquest cas se sap que l'acoblament energètic és causat per les interaccions tipus enllaç d'hidrogen que actuen entre els dos tipus de molècules que afavoreix l'unió en una determinada orientació. La fase immiscible orientacionalment desordenada esdeve inestable front una fase miscible orientacionalment ordenada.

c) Variació d'exponents efectius: Les teories d'escala per als fenòmens crítics [Ravendal F. 1975] proposen que les transicions de fase contínues poden caracteritzar-se per un conjunt reduït d'exponents que indiquen la variació de les magnituds termodinàmiques prop de la temperatura crítica. Aquests exponents, anomenats exponents crítics són universals, és a dir que són únicament depenents de la simetria de les fases d'alta i baixa temperatura i de la dimensionalitat de l'espai, però no depenen dels detalls microscòpics de la interacció.

Aquesta universalitat dels exponents crítics és només vàlida dins de la zona crítica al voltant de la temperatura de transició. Aquesta zona és molt difícil de determinar experimentalment, fins i tot en experiments de simulació numèrica. Això fa que molts dels exponents crítics mesurats experimentalment rebin el nom d'exponents efectius, sobretot quan aquests contradiuen la universalitat.

S'han trobat molts casos de variació contínua dels exponents

efectius en zones àmplies del diagrama de fases que s'han atribuït a efectes d'acoblament de graus de llibertat. Les mesures més precises són les corresponents a la transició smèctica-nemàtica en els cristalls líquids [per exemple, Thoen J., Marynissen H. i Van Dael W. 1984], però també en sistemes micel·lars [Fisher M.E. 1986] i en microemulsions [Bellocq A.M., Honorat P. i Roux D. 1985], etc...

L'explicació d'aquests fenòmens es relaciona amb efectes de "crossover" amb altres transicions de fase o amb la proximitat d'un punt tricrític [Lawrie I.D. i Sarbach S. 1984], (tal i com es comenta a l'apartat d). En el cas de les solucions micel·lars alguns estudis amb tècniques de grup de renormalització suggereixen que la variació és efectivament un cas de no-universalitat dels exponents crítics [Shnidman Y. 1986], encara que altres autors proposen que l'explicació és deu a variacions de l'amplitud de la zona crítica [Martínez-Mekler G., Al-Noaimi G.F. i Robledo A. 1989].

d) Punts tricrítics i multicrítics: Són punts del diagrama de fases on 3 o més fases que coexisteixen esdevenen idèntiques. En general corresponen també a punts on una línia de transicions de fase discontinues esdevé una línia de transicions de fase contínues. Es caracteritzen per presentar uns exponents crítics diferents dels de les línies crítiques. La seva existència no és un fenomen estrictament lligat a l'acoblament de graus de llibertat. Ara bé, el sol fet que hom necessita models que incloquin tres fases per descriure punts tricrítics ja fa pensar que els models amb aacoblament de grau de llibertat, donades les nombroses fases que presenten, són susceptibles d'exhibir comportaments tricrítics. El model més típic que s'utilitza com exemple per descriure punts tricrítics és el model d'Ising antiferromagnètic sotmès a un camp extern. S'ha utilitzat per descriure el cas experimental dels metamagnets i les barreges binàries. En aquest cas el punt tricrític no està associat a una clara competició de graus de llibertat, però sí a una competició entre les interaccions i un camp extern. Un altre exemple molt típic de model amb punt

tricrític és el model BEG. [Blume M, Emery V.J. i Griffiths R.B. 1971]. Aquest cas, si bé es pot entendre com un model d'interacció entre spins amb mòdul 1 ($S_i = -1, 0, 1$), pot interpretar-se també com un gas reticular amb vacants i partícules amb graus de llibertat d'spin ($-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$). Per tant aquest punt tricrític pot ésser interpretat com causat per la competició de graus de llibertat configuracionals (vacant o no) i d'spin.

Al capítol 4 es presenta un model de tipus "lattice-gas" en que les partícules poden orientar-se, que s'ha aplicat amb força èxit a l'estudi dels efectes d'acoblament que apareixen als cristalls líquids. Aquest model també presenta un punt tricrític. Si bé no pot comparar-se directament al model BEG pensem que l'aparició del punt tricrític ha d'ésser a través d'un efecte similar.

1.2.3 Acoblament control.lat externament.

S'ha comentat anteriorment que l'acoblament sol produir-se en zones del diagrama de fases en que dues transicions de fase associades a graus de llibertat diferents són properes. Efectivament això és així en les condicions normals d'equilibri, però mitjançant processos fora de l'equilibri es poden donar fenòmens d'acoblament de graus de llibertat entre fases metastables. De fet tots els exemples comentats al punt 1.3.2 són susceptibles de presentar acoblament d'aquest estil. Els exemples més típics són, però, el cas dels aliatges binaris amb transicions estructurals [T.Castán i A.Planes 1987 i 1988].

Aquests cristalls a alta temperatura tenen una estructura cristal·logràfica determinada, usualment molt simètrica. A una certa temperatura comencen a aparèixer fenòmens d'ordenament dels àtoms de la xarxa i es produeixen transicions de fase ordre-desordre. A molt més baixes temperatures el cristall pot presentar una transformació estructural cap a una estructura més compacta. Aquestes transformacions en principi només afecten als graus de

llibertat posicionals dels nusos de la xarxa i no als graus de llibertat configuracionals, ja que es donen sovint sense cap tipus de difusió (transformacions martensítiques).

En condicions normals d'equilibri ambdós tipus de graus de llibertat estan desacoblats, però mitjançant variacions molt ràpides de la temperatura podem aconseguir efectes d'acoblament. Si des d'alta temperatura, prop de la transició de fase ordre-desordre, realitzem una trempa ("quench") a baixa temperatura, l'ordre configuracional dels àtoms es congela i aleshores la transició estructural té lloc amb un ordre configuracional diferent del que li correspondria en el cas de disminuir la temperatura lentament. Mitjançant trempes des de diferents temperatures inicials es pot estudiar la transició estructural per a diferents graus d'ordenació configuracional. Aquest fenomen és el que denominem acoblament controlat externament. Aquesta és una tècnica molt utilitzada per a fer tractaments metal·lúrgics en molts materials. Al capítol 5 es mostren diferents estudis que s'han realitzat sobre aquest aspecte.

Un altre cas d'acoblament controlat externament que s'ha estudiat més recentment és l'efecte que produeix l'ordenació dels àtoms d'oxigen sobre la transició a superconductor en les ceràmiques superconductores d'alta temperatura [Xiong Shi-jie 1988]. A temperatures elevades aquestes ceràmiques tenen una transició de fase en la que els àtoms d'oxigen s'ordenen en uns plans determinats. Mitjançant trempes des d'altres temperatures es pot estudiar la transició a superconductor per a diferents graus d'ordenament d'oxigen. En general el desordre fa disminuir la temperatura de la transició a superconductor.

1.2.4 Els sistemes bidimensionals de partícules en potencials periòdics.

Aquest és un cas en que la identificació de dos tipus de graus de llibertat que competeixen és menys clara. Són sistemes d'àtoms o molècules que es troben per exemple adsorbits sobre una

superfície com pot ésser grafit, o bé intercalats entre dos plans d'un cristall. Constitueixen un exemple de sistemes quasi-bidimensionals i per això són de gran importància per a comprovar les prediccions teòriques sobre la influència de la dimensionalitat en les transicions de fase. Les partícules no poden moure's fora de la superfície a causa d'un fort potencial constant d'adsorbció, i a més experimenten un altre potencial atractiu que varia amb la posició sobre la superfície anomenat "corrugation potential". El cas més típic és l'adsorbció sobre la cara (1,1,1) del grafit en que el "corrugation potential" té una simetria hexagonal. A baixa temperatura les partícules adsorbides o intercalades es situen sobre els mínims d'aquest potencial i formen un sòlid bidimensional amb la simetria del substrat. A molt alta temperatura les partícules tenen la suficient energia cinètica per moure's sobre el substrat sense veure's gaire afectades pel "corrugation potential" i constitueixen una fase fluida modulada.

Un exemple clar d'acoblament es produeix si les molècules, a més, tenen graus de llibertat orientacionals que donen lloc a l'aparició de noves fases etc. Aquest és un cas similar al dels cristalls líquids usuals, però amb més baixa dimensionalitat.

Fins i tot en el cas de que les molècules no tinguin cap altre grau de llibertat, a part dels posicionals, alguns fenòmens que es produeixen a la transició del sòlid al líquid es poden entendre com fenòmens de competició entre dos tipus de graus de llibertat: l'un és l'associat al moviment continu de les partícules dins els pous (del "corrugation potential") i l'altre l'associat als salts discrets d'un pou a un altre. Són dues vessants dels graus de llibertat posicionals que competeixen.

Les transicions de fase que apareixen en aquests sistemes adsorbts no han estat satisfactòriament explicades, tot i que fa més de 20 anys que es treballa sobre aquest tema. Per exemple encara no és clar si la transició sòlid-líquid és de primer ordre, com en el cas tridimensional, o bé es separa en dues transicions contínues amb una fase intermedia anomenada fase hexàtica, tal i com prediuen algunes teories. [Brinkman W.F., Fisher D.S., Moncton

D.E. 1982].

La clau per a la resolució d'aquest sistema sembla estar en elaborar un model que inclogui ambdós tipus de graus de llibertat. Des de fa temps s'apunta cap aquesta direcció, (per exemple [Berker A.N., Ostlund S.(1978)]). Altres models proposen acoblament de graus de llibertat tipus "lattice-gas" amb graus de llibertat tipus Potts, ambdós discrets, similarment al que passa al model BEG que s'ha comentat al punt 1.3.2 d).

Al capítol 6 s'introdueix un hamiltonià que inclou dos tipus de variables, una contínua i l'altre discreta, que tracta satisfactòriament aquest acoblament i que permet d'estudiar el problema de la transició sòlid-líquid en dos dimensions sobre un substrat utilitzant el mètode de Monte Carlo.

BIBLIOGRAFIA.

Bellocq A.M., Honorat P. i Roux D. (1985), *J. Physique* 46, 743-748.

Blume M., Emery V.J. i Griffiths R.B. (1971), *Phys. Rev.* A4, 1071.

Brinkman W.F., Fisher D.S. i Moncton D.E. (1982), *Science* 217, 693-700.

Cadeville M.C. i Morán-López J.L. (1987), *Phys. Reports* 153, 331-399.

Castán T. i Planes A. (1987), *Phil. Mag.* 56, 841-850.

Castán T. i Planes A. (1988), *Phys. Rev.* B38, 7959-7965.

Dünweg B. i Binder K. (1987), *Phys. Rev.* B36, 6935-6952.

Evans-Lutterodt K.W., Chung J.W., Ocko B.M., Birgeneau R.J. Chiang C., Garland C.W., Chin E., Goodby J. i Nguyen Huu Tinh (1987), *Phys. Rev.* A36, 1387-1395.

Fisher M.E. (1986), *Phys. Rev. Lett.* 57, 1911-1914.

Lawrie I.D. i Sarbach S. (1974), "Phase Transitions and Critical Phenomena" 9, ed. per Domb C. i Lebowitz J.L., Academic Press London.

Martínez-Mekler G., Al-Noaimi G.F. i Robledo A. (1989), "Phase Transitions in Soft Condensed Matter", ed. per T.Riste i D.Sherrington, (NATO ASI Series), Plenum Press, New York - London.

Ravendal F. (1975), "Scaling and Renormalization Groups", lecture notes NORDITA, Blegdamsvieg 17, DK-2100 København, Danmark.

Shnidman Y. (1986), Phys. Rev. Lett. 56, 201-204.

Thoen J., Marynissen H. i Van Dael W. (1984), Phys. Rev. Lett. 52, 204-207.

Walker J.S. i Vause C.A. (1983), J. Chem. Phys. 79, 2660-2676.

Walker J.S. i Vause C.A. (1987), Investigación y Ciencia Julio, 60-68.

Wassermann E.F. (1987), Festkörperprobleme (Adv in Sol. State Phys.) 27, 85-107.

2 MECANICA ESTADISTICA DE L'ACOBLEMENT DE GRAUS DE LLIBERTAT.

2.1 Introducció.

En aquest capítol es discuteix el problema general de trobar la funció de partició d'un sistema amb diversos graus de llibertat, i es fa èmfasi en la teoria de Landau amb dos paràmetres d'ordre, que tot i ésser una teoria fenomenològica, permet descobrir quins efectes poden aparèixer en un diagrama de fases complex a causa de la competició de graus de llibertat. Entre d'altres permet justificar variacions en els diagrames de fase, el canvi d'ordre d'algunes transicions, l'aparició de punts multicrítics, fases reentrants, etc...

2.2 Funció de partició.

Considerem un sistema d' N partícules que tenen dos tipus de graus de llibertat x_i i y_i . Abusem del llenguatge en el fet que cada x_i o y_i pot tenir diferents components (poden ésser vectors, tensors, etc...) Per exemple, en un cristall líquid, x_i pot representar les 3 components del vector posició del centre de masses de cada partícula en l'espai i y_i dues de les tres components del vector unitari que indica l'orientació de cada molècula. D'una forma molt general l'hamiltonià que descriu aquest sistema s'escriurà:

$$H = H_x(x_i) + H_y(y_i) + H_{xy}(x_i, y_i) \quad [2.1]$$

La separació de l'hamiltonià en aquests tres termes no és única i si bé una solució exacta del problema seria indiferent a aquesta separació, les solucions aproximades (teories pertorbatives, teoria de Landau, etc...) són fortament depenents de l'elecció d'aquests 3 termes. Usualment es trien funcions H_x y H_y

que siguin hamiltonians dels quals es coneix la solució.

La funció de partició canònica vindrà donada per:

$$Z = \sum_{x_i \in \Omega_x} \sum_{y_i \in \Omega_y} e^{-\beta H_x(x_i)} e^{-\beta H_y(y_i)} e^{-\beta H_{xy}(x_i, y_i)} \quad [2.2]$$

on $\beta = 1/k_B T$ (k_B és el factor de Boltzmann i T la temperatura termodinàmica) i Ω_x (Ω_y) és el conjunt de possibles valors de les variables x_i (y_i). La complexitat de la suma [2.2] únicament es pot resoldre analíticament en casos molt excepcionals (per exemple el 2-color Ashkin-Teller model en 2 dimensions [Baxter R. 1971]) i usualment calen desenvolupaments aproximats.

2.3 Desenvolupaments pertorbatius.

Si suposem que $-\beta H_{xy}$ és prou petit es pot desenvolupar l'última funció exponencial de [2.2] i considerant únicament l'aproximació lineal es pot escriure:

$$Z \approx Z_{PER} = Z_x Z_y (1 - \langle H_{xy} \rangle) \quad [2.3]$$

on:

$$Z_x = \sum_{x_i \in \Omega_x} e^{-\beta H_x(x_i)} \quad [2.4]$$

$$Z_y = \sum_{y_i \in \Omega_y} e^{-\beta H_y(y_i)} \quad [2.5]$$

$$\langle H_{xy} \rangle = \frac{\sum_{x_i \in \Omega_x} \sum_{y_i \in \Omega_y} H_{xy}(x_i, y_i) e^{-\beta H_x(x_i)} e^{-\beta H_y(y_i)}}{Z_x Z_y} \quad [2.6]$$

En el cas que Z_x y Z_y siguin fàcilment calculables i H_{xy} pugui factoritzar-se convenientment es podrà obtenir una estimació Z_{PER} de la funció de partició global Z . L'energia lliure del sistema podrà aproximar-se per:

$$F = -k_B T \ln(Z) \approx -k_B T \ln(Z_{PER}) = F_X + F_Y + F_{XY} \quad [2.7]$$

on:

$$F_{X(Y)} = -k_B T \ln Z_{X(Y)} \quad [2.8]$$

$$F_{XY} = -k_B T \ln(1 - \beta \langle H_{XY} \rangle) \approx \langle H_{XY} \rangle \quad [2.9]$$

Notem que la correcció pertorbativa a l'energia lliure és, bàsicament, una correcció de tipus energètic.

El problema principal d'aquest mètode és que es basa en la suposició que els termes d'acoblament són molt petits. Pot ésser útil per estudiar petites variacions dels diagrames de fase però generalment no ens explicarà l'aparició de noves fases, canvis en l'ordre de les transicions, aparició de punts tricrítics, etc. Cal per tant un mètode que permeti l'estudi d'acoblements intensos.

2.4 Teoria de Landau amb dos paràmetres d'ordre.

2.4.1 Introducció.

En primer lloc desenvoluparem l'equació [2.2] de forma que ens permeti justificar les hipòtesis essencials de la teoria de Landau per les transicions de fase. Dos textos clàssics d'introducció són: [Tolédano J.C. i Tolédano P. 1987] i [Boccaro N. 1976].

Suposem en primer lloc que podem definir dues funcions (escalars, vectorials o tensorials) X i Y, denominades paràmetres d'ordre, amb dominis Ω_x i Ω_y i amb recorreguts R_x i R_y , tals que ens caracteritzin els diferents estats d'equilibri del sistema. Aleshores les sumes a [2.2] poden separar-se i podem escriure:

$$Z = \sum_{X \in R_x} \sum_{Y \in R_y} \sum_{\substack{x_i \\ X(x_i) = X}} \sum_{\substack{y_i \\ Y(y_i) = Y}} e^{-\beta H_x(x_i)} e^{-\beta H_y(y_i)} e^{-\beta H_{xy}(x_i, y_i)} \quad [2.10]$$

Amb eleccions adequades de X i Y es pot aconseguir sumar els

sumatoris interiors. Una forma de fer-ho és, mitjançant hipòtesis de camp mitjà, escriure l'hamiltonià en funció de X i Y únicament (a una determinada T tots els microestats d'equilibri tenen la mateixa energia), de forma que els sumatoris interiors tinguin únicament una contribució entròpica.

De forma més general, fora de la hipòtesi de camp mitjà, sempre podrem escriure:

$$Z = e^{-\beta F} \approx Z_{MF} = \sum_{X \in R_x} \sum_{Y \in R_y} e^{-\beta F_x(X)} e^{-\beta F_y(Y)} e^{-\beta F_{xy}(X,Y)} \quad [2.11]$$

on F_x i F_y corresponen als sumatoris sobre x_i i y_i de les dues primeres exponencials de l'equació [2.10] i F_{xy} inclou tots els efectes d'acoblament, ja siguin entròpics o energètics. Evidentment les funcions F poden ser funcions que depenguin de la temperatura (i en el cas de treballar en una col·lectivitat diferent de la canònica d'altres paràmetres de control externs com la pressió, el camp extern, l'esforç...)

En la teoria de Landau, com veurem, les funcions F_x , F_y i F_{xy} no es calculen a partir de l'anàlisi microscòpica del sistema sinó que es postulen usant arguments de simetria.

El pas essencial ara és que de tots els termes del sumatori sobre els valors dels paràmetres d'ordre X i Y a l'equació [2.10], únicament aquells que minimitzin $F_L = F_x + F_y + F_{xy}$ tindran una contribució rellevant. La raó principal per això és en el caràcter exponencial del factor de Boltzmann. Aquest pas és una aproximació de camp mitjà, on s'ignoren les fluctuacions en l'energia lliure. Per tant $F = F_L(X_0, Y_0)$ ón X_0, Y_0 es trobaran imposant les condicions d'extrem:

$$\left. \frac{\partial F_L}{\partial X} \right)_{X=X_0, Y=Y_0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial F_L}{\partial Y} \right)_{X=X_0, Y=Y_0} = 0 \quad [2.12]$$

i les condicions de mínim:

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial^2 F_L}{\partial X^2} \right)_{X=X_0, Y=Y_0} > 0 \\
& \left. \frac{\partial^2 F_L}{\partial Y^2} \right)_{X=X_0, Y=Y_0} > 0 \qquad [2.13] \\
& \left[\left. \frac{\partial^2 F_L}{\partial X^2} \right)_{X=X_0, Y=Y_0} \right] \left[\left. \frac{\partial^2 F_L}{\partial Y^2} \right)_{X=X_0, Y=Y_0} \right] - \left[\left. \frac{\partial^2 F_L}{\partial X \partial Y} \right)_{X=X_0, Y=Y_0} \right]^2 > 0
\end{aligned}$$

El cas que existeixin solucions múltiples d'aquestes equacions amb el mateix valor de F_L correspon a una transició de fase de primer ordre. Si, en canvi, les solucions múltiples tenen diferents valors de F_L , la que tingui el valor mínim serà l'estat d'equilibri del sistema i les altres poden interpretar-se com estats metastables.

2.4.2 Trencament de simetria del sistema.

Prenguem per exemple un sistema constituït per partícules idèntiques amb graus de llibertat posicionals únicament, i que és controlat per les variables termodinàmiques P i T . Sigui $\rho(\{x\})dx$ la probabilitat de trobar una partícula del sistema en un volum diferencial centrat en x . (En el cas de sistemes amb altres graus de llibertat caldrà considerar alguna altra funció que descriu l'estructura del sistema: en un sistema magnètic la orientació dels moments magnètics, etc..).

A cada P i T la simetria del sistema considerat es defineix com el conjunt de transformacions que deixen $\rho(\{x\})$ invariant (en endavant l'anomenarem simplement ρ). En el cas de sistemes que únicament tenen graus de llibertat posicionals les transformacions seran transformacions de tipus geomètric (translacions, inversions, rotacions, etc.), però en el cas de tenir altres graus de llibertat (orientació, spín, etc...) caldrà considerar també les transformacions corresponents. El conjunt d'aquestes operacions de simetria constitueix el grup de simetria del sistema a una P i T donades. Aquest grup pot ésser continu, com al cas d'un fluid, o

discret com en el cas d'un cristall.

Considerem ara un canvi dels paràmetres P i T que produeix una variació de la funció ρ . Aquesta variació pot ésser contínua (rigurosament es pot definir una distància entre dues funcions de densitat qualssevilla) o discontinua, i pot involucrar un canvi en el grup de simetria o no. Distingim, doncs, tres casos:

a) Variació contínua de ρ amb canvi de simetria: transició de fase contínua (segon ordre o superior). Un exemple típic és la transició para-ferro en alguns materials magnètics o transicions ordre-desordre en alguns aliatges.

b) Variació discontinua de ρ sense canvi de simetria: transició de fase discontinua sense canvi de simetria (primer ordre), com per exemple la transició líquid-vapor de l'aigua a pressió diferent de la pressió crítica.

c) Variació discontinua de ρ amb canvi de simetria: transició de fase discontinua amb canvi de simetria (primer ordre). Per exemple moltes transicions estructurals en sòlids com la tetragonal-trigonal en el SrTiO_3 [Müller K.A. i von Waldkirch T. 1976].

La teoria de Landau es limita únicament al cas de transicions de fase contínues (cas a), encara que s'ha extès als casos de transicions de fase discontinues amb canvi de simetria (cas c) sempre que existeixi una relació grup-subgrup entre els grups de simetria de les dues fases. Aquesta extensió es justifica pels acords qualitius amb els experiments, però no té una fonamentació matemàtica tan sòlida com al cas de les transicions de fase contínues.

2.4.3 Energia lliure de Landau.

Tot seguit s'estableixen de forma resumida les bases d'aquesta fonamentació teòrica. Considerem una transició de fase contínua que té lloc per a un valor $T = T_c$ de la temperatura. (Considerem per simplicitat que P és constant). Sigui G_0 el grup de simetria de la fase d'alta temperatura ($T > T_c$) i G_1 el grup de simetria de la fase

de baixa temperatura ($T < T_c$). Una condició necessària per tal que la transició sigui contínua és que $G_0 \supset G_1$, és a dir que a T_c algunes de les operacions de simetria que deixaven invariant la fase d'alta temperatura deixen d'ésser-ho per a la fase de baixa temperatura. A aquest fenomen se l'anomena ruptura espontània de simetria. La densitat de probabilitat al voltant de T_c es podrà escriure com $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, on ρ_0 és tota la part invariant sota els elements de G_0 . Per tant tindrem $\delta\rho = 0$ per a $T > T_c$ i $\delta\rho \neq 0$ per a $T < T_c$. Si g és un element qualsevol de G_0 , l'acció de g sobre les funcions ρ és defineix com:

$$(g\rho)(x) = \rho(g^{-1}x) \quad [2.14]$$

L'invariància de ρ_0 s'escriurà $g\rho_0 = \rho_0$. Per contra $\delta\rho$ no serà invariant sota tots els elements de G_0 . Ara bé la Teoria de Grups [Lyubarskii G.Y. 1960] demostra que $\delta\rho$ es pot escriure com una combinació lineal de funcions $\phi_i^{(n)}$ que es transformen unes en les altres segons tots els elements de G_0 :

$$g\phi_i^{(n)} = \sum_j D_{ji}^{(n)}(g) \phi_j^{(n)} \quad [2.15]$$

on els índex i i j ($i, j = 1, \dots, d_n$) caracteritzen cada una de les d_n funcions que es transformen mútuament en elles mateixes per les operacions del grup G_0 . Les d_n funcions $\phi_i^{(n)}$ són una base de funcions de cada una de les representacions irreductibles ($n = 1, \dots, N_r$) del grup G_0 . $D_{ji}^{(n)}(g)$ són les matrius corresponents als diferents elements $g \in G_0$.

D'entre totes les funcions $\phi_i^{(n)}$ n'existeix una que és invariant sota totes les operacions $g \in G_0$, i que correspon a la representació irreductible identitat de G_0 . Aquesta funció serà, per tant, ρ_0 . Aleshores $\delta\rho$ s'escriurà:

$$\delta\rho = \sum_{(n), i} C_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \quad [2.16]$$

on la suma s'estén a totes les representacions diferents de la identitat. A més pot comprovar-se que si ρ i $\delta\rho$ són reals, totes

les funcions de les diferents bases es poden prendre reals.

D'acord amb el que s'ha presentat al punt 2.4.1 podem estudiar ara la funció escalar i real $F(T, \delta\rho)$, que anomenarem energia lliure de Landau i que té la següent propietat: l'estat d'equilibri del sistema a una determinada temperatura T , correspon al valor de $\delta\rho$ que minimitza F . Essent F una funció escalar, necessàriament involucrarà integrals de $\delta\rho$ sobre tot el sistema.

L'expressió [2.16] ens permet de considerar F com a funció dels paràmetres $C_i^{(n)}$. Per tant la minimització anterior es limitarà a una minimització respecte a aquests paràmetres, que seran nuls per a $T > T_c$ (ja que $\delta\rho$ ha d'ésser nul·la per a $T > T_c$) i almenys un d'ells serà no nul per a $T < T_c$, encara que hi tendiran per $T \rightarrow T_c$. Com que estem interessats en el comportament de F prop de T_c , sembla per tant raonable desenvolupar F en potències dels $C_i^{(n)}$. En aquest pas estem assumint moltes hipòtesis sobre el comportament matemàtic d' $F(C_i^{(n)})$ al punt de transició.

Donat que el potencial termodinàmic és un escalar, és invariant sota les operacions del grup G_0 . De forma senzilla pot demostrar-se que, sota les transformacions $g \in G_0$, els coeficients $C_i^{(n)}$ es transformen segons:

$$gC_j^{(n)} = \sum_i D_{ji}^{(n)}(g) C_i^{(n)} \quad [2.17]$$

i de l'invariància d' F pot deduir-se, per tant, que:

- a) No existeixen termes lineals en el desenvolupament de F
- b) Existeix un únic terme quadràtic invariant.

F és doncs del tipus:

$$F = F_0(T) + \sum_{(n)} A^{(n)} \sum_i C_i^{(n)2} + \dots \quad [2.18]$$

2.4.4 Paràmetre d'ordre principal.

Per a $T > T_c$, els coeficients $A^{(n)}$ són necessàriament positius per assegurar l'estabilitat de la fase d'alta simetria. Per tal que es

produeixi una transició a T_c , cal que almenys un dels coeficients, per exemple l' $A^{(n_0)}$, canviï de signe. Una hipòtesi suplementària, que anomenarem hipòtesi de desacoblament, és que mai dos coeficients s'anul·len per al mateix valor de T_c .

Per tant prop de T_c podrem escriure:

$$\delta\rho = \sum_i C_i^{(n_0)} \phi_i^{(n_0)} \quad [2.19]$$

El conjunt de paràmetres $\{C_i^{(n_0)}\}$ constitueixen el paràmetre d'ordre de la transició, i determinen totalment l'estat del sistema per a $T < T_c$. La dimensionalitat d_{n_0} del paràmetre d'ordre és simplement la dimensionalitat de la representació irreductible associada. Normalment es defineixen:

$$\gamma_i = \frac{C_i^{(n_0)}}{\eta} \quad \text{amb} \quad \eta^2 = \sum_i C_i^{(n_0)^2} \quad [2.20]$$

de forma que el desenvolupament del potencial termodinàmic fins a ordre η^4 es pot escriure:

$$F(T) = F_0(T) + \frac{\eta^2}{2} A(T) + \frac{\eta^3}{3} \sum_{\alpha} B_{\alpha}(T) f_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) + \frac{\eta^4}{4} \sum_{\alpha} C_{\alpha}(T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) + \dots \quad [2.21]$$

on $f_{\alpha}^{(k)}$ són els invariants d'ordre k formats a partir de les amplituds γ_i .

Pot continuar-se l'estudi i pot demostrar-se que els invariants d'ordre 3 són també incompatibles amb una transició contínua, que els coeficients d'ordre 4 han d'ésser positius per estabilitzar la fase desordenada, etc. Un cop determinada la forma global d' $F(T)$, la seva minimització permet calcular totes les propietats termodinàmiques (energia, calor específica, susceptibilitats, entropia, etc..) al voltant del punt de transició que ve determinat per $A(T_c) = 0$.

2.4.5 Paràmetres d'ordre secundaris.

Com hem vist una hipòtesi suplementària a la teoria de Landau és que únicament el coeficient dels termes quadràtics corresponents a una representació irreductible n_0 s'anul·li a T_c (hipòtesi de desacoblament). Aquesta és una hipòtesi equivalent a dir que únicament els graus de llibertat associats a aquesta representació irreductible són rellevants en el punt de transició. Els altres paràmetres $C_i^{(n)}$ amb $n \neq n_0$ s'anomenen paràmetres d'ordre secundaris, i a causa d'aquesta hipòtesis pot demostrar-se que són completament irrellevants en l'estudi del canvi de simetria entre les dues fases [Tolédano J.C. i Tolédano P. 1987, pàg 88], i que únicament produeixen l'aparició d'escalars o termes quadràtics en el paràmetre d'ordre principal que poden renormalitzar-se en un desenvolupament similar al de l'equació [2.21] i donen lloc a un desplaçament de la temperatura de transició.

Ara bé, és aquesta hipòtesis necessària? La resposta a aquesta qüestió és similar a la que es dona a la pregunta de si la hipòtesis de transició contínua és necessària o no, per fer una teoria de Landau [2.4.2]. Hi ha multitud de diagrames de fase experimentals que es poden explicar amb funcionals de Landau amb dos o més paràmetres d'ordre que descriuen l'aparició de punts tricrítics, etc..raonablement bé, justament a causa de l'anul·lació simultània dels dos coeficients corresponents als termes quadràtics dels dos paràmetres d'ordre.

La fonamentació matemàtica més imperfecta per a aquests casos fa que la teoria de Landau amb dos paràmetres d'ordre doni resultats menys concloents que la teoria de Landau per a transicions de segon ordre amb un sol paràmetre d'ordre, però ni molt menys l'invalida. La seva utilitat és bàsica en dos aspectes:

- a) El desplaçament de les temperatures de transició a causa dels graus de llibertat secundaris (segons s'ha explicat) ens dona informació sobre els diagrames de fase de sistemes complexos.
- b) L'aparició de punts singulars, si bé no és matemàticament ben

fonamentada mostra com aquests fenòmens poden aprèixer com a conseqüència de la interacció de graus de llibertat i indica que potser la seva aparició no és resultat dels detalls microscòpics del sistema sinó que està relacionada únicament amb arguments de simetria.

2.4.6 Acoblament entre paràmetres d'ordre.

El desacoblament que apareix a l'equació [2.18] en els termes quadràtics corresponents als diferents graus de llibertat irreductibles no es pot estendre als termes d'ordre superior. Per exemple, termes d'ordre 4 que involucrin productes del tipus:

$$\left(\sum_i C_i^{(n)^2}\right)\left(\sum_i C_i^{(m)^2}\right) \quad [2.22]$$

són òbviament invariants perquè són productes de dos termes invariants. També en certs casos existiran invariants que no seran productes d'invariants però que en tot cas seran sempre d'ordre 3 o superior.

En els dos propers punts es discuteixen dos exemples senzills d'acoblament amb termes d'ordre 4 (biquadràtics) que s'han mostrat molt útils per descriure diagrames de fase de diferents sistemes. Al punt 2.4.9 també es comenten altres casos d'interès.

2.4.7 Acoblament $(x^2+x^4)+(y^2+y^4)+x^2y^2$.

L'estudi dels possibles termes d'acoblament i els diagrames de fase que se'n deriven es va iniciar amb l'estudi de l'acoblament biquadràtic a mitjans dels anys 70 [Imry Y., Scalapino D.J. i Gunther L. 1974]. [Imry Y. 1975]. Una recopilació interessant sobre aquest acoblament es pot trobar a [Watanabe S., Usui T. 1985]. S'han fet també alguns estudis, amb poc èxit, del paper que juguen les fluctuacions en aquest cas [Imry Y. 1975]. Seguidament presentarem resumida la solució d'equilibri, sense considerar fluctuacions.

Considerem el desenvolupament d' f en funció de dos paràmetres d'ordre \bar{x} i \bar{y} següent:

$$f = a_1 \bar{x}^2 + \frac{1}{2} b_1 \bar{x}^4 + a_2 \bar{y}^2 + \frac{1}{2} b_2 \bar{y}^4 - \lambda \bar{x}^2 \bar{y}^2 \quad [2.23]$$

on a_1 i a_2 són funció de T , i s'anul·len a T_1 i T_2 , b_1 i b_2 són positius per tal d'estabilitzar la fase desordenada ($x=0$, $y=0$) a alta temperatura i λ és el paràmetre que governa la intensitat de l'acoblament que, també per condicions d'estabilitat, ha de complir $\lambda > -(b_1 + b_2)$. Definint com a nous paràmetres d'ordre:

$$x^2 = \sqrt{b_1} \bar{x}^2, \quad y^2 = \sqrt{b_2} \bar{y}^2 \quad [2.24]$$

s'obté:

$$f = \alpha_1 x^2 + \frac{1}{2} x^4 + \alpha_2 y^2 + \frac{1}{2} y^4 + \mu x^2 y^2 \quad [2.25]$$

on $\mu > 1$. Suposem, com es fa usualment, que la dependència d' α_1 i α_2 amb la temperatura és de la forma:

$$\alpha_{1,2} = A_{1,2} \left(\frac{T - T_{1,2}}{T_{1,2}} \right) \quad [2.26]$$

amb A_1 i A_2 paràmetres positius. L'evolució del sistema amb la temperatura sobre un diagrama (α_1, α_2) ve determinada per:

$$\alpha_2 = \alpha_1 \left(\frac{A_2 T_1}{A_1 T_2} \right) + A_2 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2} \right) \quad [2.27]$$

és a dir, una recta amb pendent positiu $A_2 T_1 / A_1 T_2$ tallant l'eix $\alpha_1 = 0$ en el punt $A_2 (T_1 - T_2) / T_2$. A més el diagrama de fases serà simètric sota canvis 1-2. Derivant [2.25] i igualant a zero s'obtenen 4 possibles extrems:

$$\begin{aligned}
0) & (0, 0) \\
I) & (\sqrt{-\alpha_1}, 0) \\
II) & (0, \sqrt{-\alpha_2}) \\
III) & \left(\sqrt{\frac{\alpha_1 - \mu \alpha_2}{\mu^2 - 1}}, \sqrt{\frac{\alpha_2 - \mu \alpha_1}{\mu^2 - 1}} \right)
\end{aligned}
\tag{2.28}$$

La fase 0 és una fase completament desordenada, la fase I presenta ordre respecte el paràmetre x , la fase II respecte l' y i la fase III respecte els 2 paràmetres d'ordre. Un estudi de les condicions d'estabilitat dóna els diagrames de fase de les figures 2.1 per $\mu^2 < 1$ i 2.2 per $\mu > 1$.

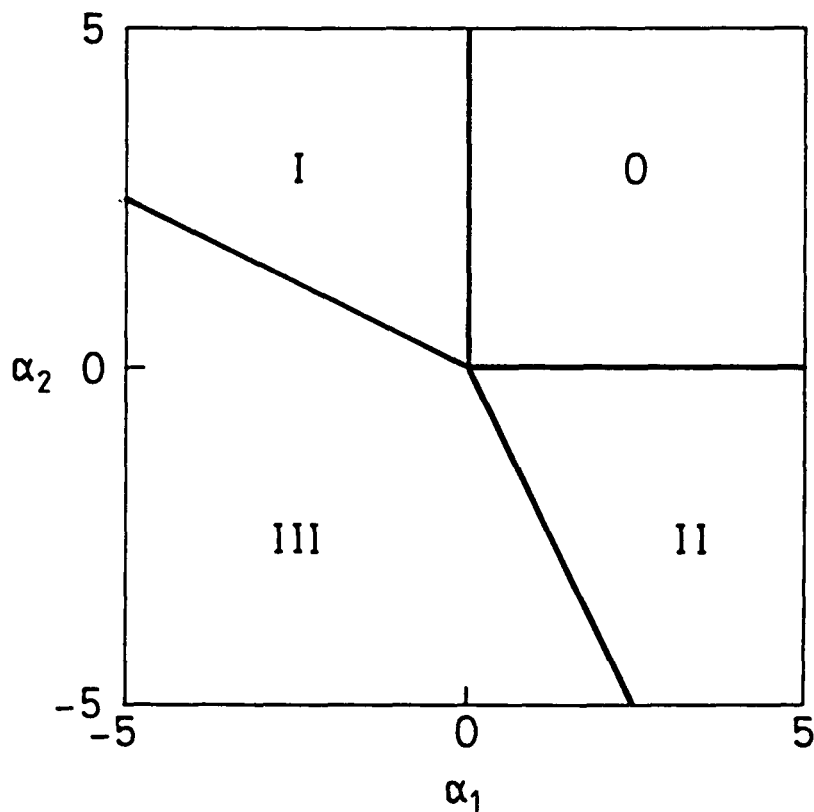


Figura 2.1 Diagrama de fases corresponent al cas $\mu = -0.5$.

El primer cas ($\mu^2 < 1$) s'anomena d'acoblament feble. Totes les transicions de fase són contínues (línees contínues gruixudes). Si estudiem les possibles evolucions amb la temperatura veiem que,

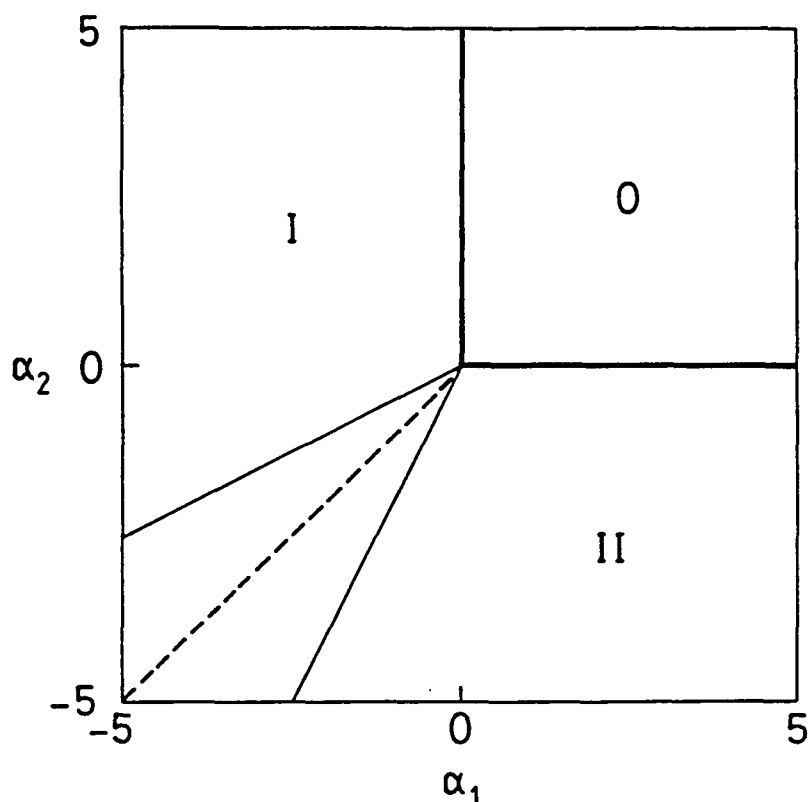


Figura 2.2 Diagrama de fases corresponent al cas $\mu=1.5$.

depenent dels paràmetres A_1 , A_2 , T_1 i T_2 , poden aparèixer els següents comportaments:

III-II-0, III-I-0, III-0, i si $0 < \mu < 1$ també: II-0, III-0 i II-III-I-0.

El segon cas, corresponent a un acoblament fort ($\mu > 1$) presenta una transició de primer ordre entre les fase I i II (línea discontinua) amb una amplia zona de metastabilitat (linees primes). Els possibles comportaments són: II-I-0 i I-II-0. En un diagrama de fases complet (α_1 , α_2 , μ), apareixeria una línia de punts singulars ($\mu=1$, $\alpha_1 = \alpha_2$) on es troben una superfície de transicions de primer ordre (II,I) i dues de segon ordre (II,III) i (I,III).

Aquesta energia lliure s'ha utilitzat, per exemple, per l'estudi de la competició entre diferents ions magnètics [Tuszynsky J.A. 1983].

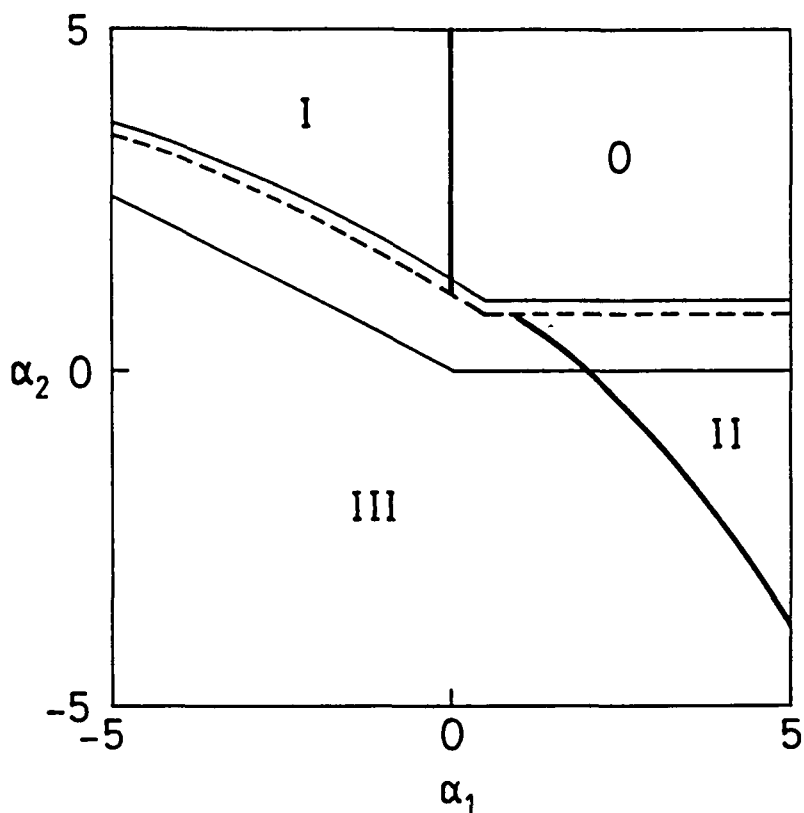


Figura 2.3 Diagrama de fases pel cas $\mu=-0.5$, $\eta=-1$.

2.4.8 Acoblament $(x^2+x^4) + (y^2+y^3+y^4) + x^2y^2$.

Com a segon exemple podem considerar un acoblament biquadràtic entre energies lliures corresponents a transicions de fase de primer i segon ordre. Considerem el desenvolupament:

$$f = \alpha_1 x^2 + \frac{1}{2} x^4 + \alpha_2 y^2 + \frac{4}{3} \eta y^3 + \frac{1}{2} y^4 + \mu x^2 y^2 \quad [2.29]$$

on μ ha d'ésser superior a -1 . Cal notar que f és invariant sota canvis de signe de x i que a més canvis de signe de η impliquen canvis de signe en y . Per tant ens restringirem al cas $\eta < 0$. La dependència d' α_1 i d' α_2 la prendrem igual que al cas anterior. Derivant [2.29] i igualant a zero s'obtenen els següents extrems:

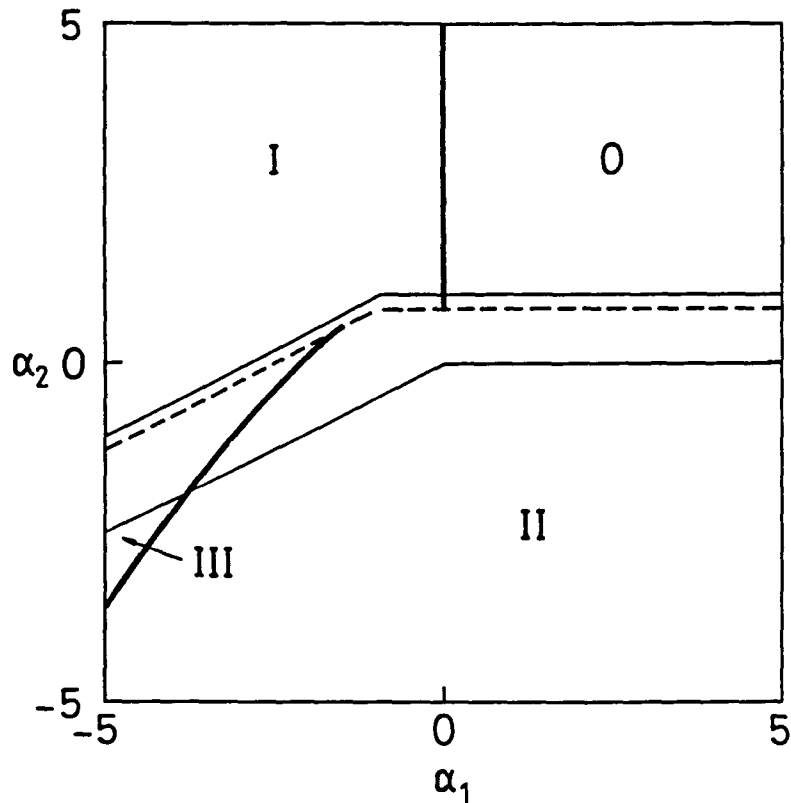


Figura 2.4 Diagrama de fases pel cas $\mu=0.5$, $\eta=-1$.

$$\begin{aligned}
 0) & (0, 0) \\
 I) & (\sqrt{-\alpha_1}, 0) \\
 II) & (0, -\eta \pm \sqrt{\eta^2 - \alpha_2}) \\
 III) & (x, y)
 \end{aligned}
 \tag{2.30}$$

on en la fase III, x i y compleixen:

$$\begin{aligned}
 x^2 + \mu y^2 &= -\alpha_1 \\
 y^2(1 - \mu^2) + 2\eta y &= \mu\alpha_1 - \alpha_2
 \end{aligned}
 \tag{2.31}$$

L'estudi de les condicions d'estabilitat permet d'establir els possibles diagrames de fase. La figura 2.3 correspon a $\mu \in (-1, 0)$, la figura 2.4 a $\mu \in (0, 1)$ i la figura 2.5 a $\mu \in (1, \infty)$. Les línees gruixudes contínues i discontinües representen transicions de fase contínues i de primer ordre respectivament. Les línies primes

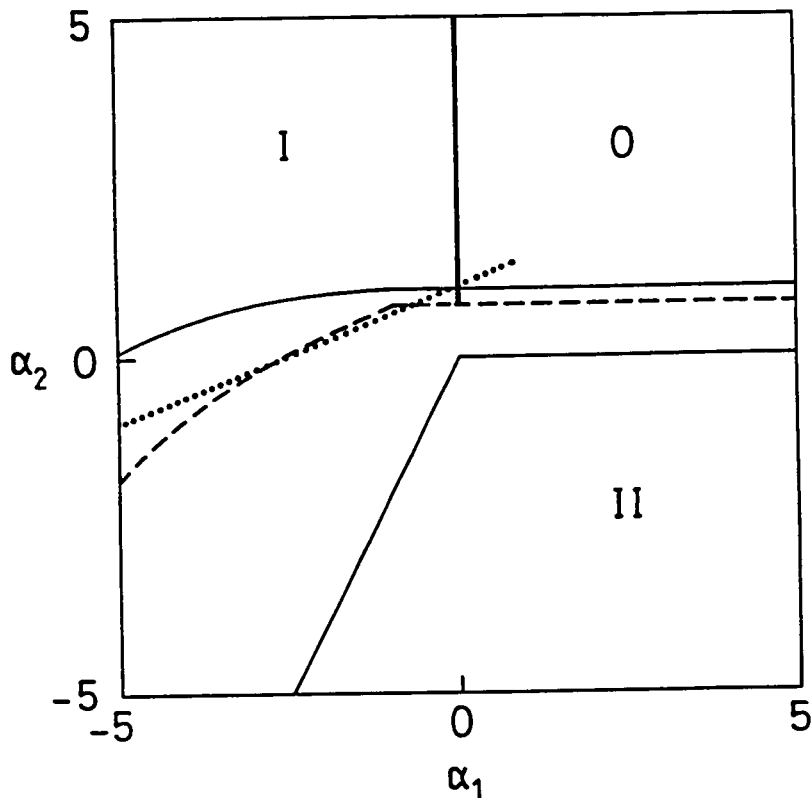


Figura 2.5 Diagrama de fases per $\mu=1.4$, $\eta=-1$.

representen els límits de metastabilitat. Cal notar que la riquesa de possibilitats de diferents evolucions amb la temperatura augmenta considerablement. Per exemple a la figura 2.6 es mostra (a) l'evolució de l'energia lliure de cada fase (F_I línia contínua, F_{II} discontinua i F_0 punt-ratlla) i (b) dels paràmetres d'ordre x (línia contínua) i y (línia discontinua) en una seqüència: I-II-reentrant I-0.

2.4.9 Altres acoblaments.

A part dels dos casos anteriors (2.4.7 i 2.4.8) s'han realitzat estudis d'altres termes d'acoblament que han resultat útils en problemes específics. El treball de [Micciancio S. 1988] presenta un mètode general de resolució de qualsevol terme

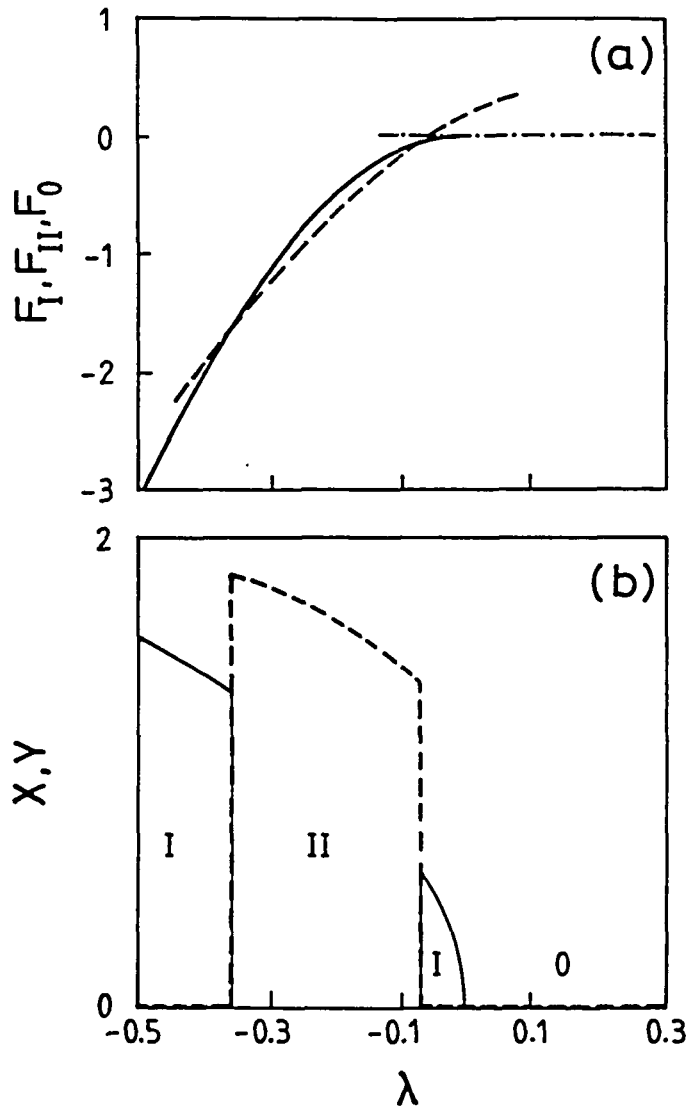


Figura 2.6 Evolució de l'energia lliure (a) i dels paràmetres d'ordre (b) al llarg de la línia de punts de la figura 2.5 ($\alpha_1 = 5\lambda$, $\alpha_2 = 1+2\lambda$).

d'acoblament dins el marc general de la teoria del Tractament del Senyal. També destaca un estudi sobre les discontinuïtats en la calor específica com a conseqüència de qualsevol tipus d'acoblament [Mejía-Lira F., Uriás J. i Morán-López J.L. 1981].

Un cas interessant és $(x^2+x^4)+(y^2+y^4)+x^2y$ que permet únicament

l'estabilització de fases tipus 0, II, i III i presenta un punt tricrític [Tolédano J.P. i Tolédano C. 1987]. El cas $(x^2+x^4)+(y^2+y^3+y^4)+x^2y$ s'ha utilitzat com a model fenomenològic per explicar els fenòmens d'acoblament en cristalls líquids [Tolédano J.P. i Tolédano C. 1987], en particular l'existència d'un punt tricrític en la línia Smèctica-Nemàtica. Aquest problema s'estudia més extensament al capítol 4 d'aquesta tesi mitjançant un model microscòpic.

BIBLIOGRAFIA

Baxter R. (1971), Phys. Rev. Lett. 26, 832-833.

Boccaro N. (1976), "Symétries Brisées", Ed. Hermann, Paris.

Imry Y. (1975), J.Phys. C:Solid State Physics 8, 567-577.

Imry Y., Scalapino D.J., i Gunther L. (1974), Phys. Rev. B10, 2900-2902.

Lyubarskii G.Y. (1960), "The application of group theory in physics", editat per Pergamon Press, London.

Mejía-Lira F., Urías J. i Morán-López J.L. (1981), Phys. Rev. B23, 3555-3557.

Micciancio S. (1988), Physica Scripta 38, 474-482.

Müller K.A. i von Waldkirch (1976), "Local Properties at Phase Transitions" (Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi), pàg 187, ed. per K.A.Müller, North Holland, Amsterdam.

Tolédano J.C. i Tolédano P. (1987), "The Landau Theory of Phase Transitions" , World Scientific, Singapur.

Tuszynski J.A. (1983), Phys. Lett. 96A, 358-360.

Watanabe S. i Usui T. (1985), Progr. Theo. Phys. 73, 1305-1319.

3 EL METODE DE SIMULACIO DE MONTE CARLO EN MECANICA ESTADISTICA.

3.1 Introducció: la simulació.

Una gran part de disciplines científiques tracten de descriure la realitat que coneixem a través dels sentits mitjançant models lògics que expliquin perquè donades unes condicions determinades o causes s'obtenen uns efectes determinats. Els bons models es caracteritzen per la seva senzillesa i per estar molt més ben definits i delimitats que la realitat que ens envolta. Això s'aconsegueix a cop de menysprear, reduir i simplificar els factors que intervenen en la relació causa-efecte. Per tal que un model sigui útil cal també que sigui resoluble, ja sigui analíticament, numèricament o simplement mitjançant un procediment (algorisme) que, donades les dades d'entrada, ens permeti d'observar els resultats finals. Aquest últim procés és el que s'anomena simulació.

Existeixen nombrosos mètodes de simulació, i la seva classificació no és senzilla [Bratley P., Fox B.L. i Schrage L.E. 1983]. En aquest treball ens restringirem a les simulacions de tipus digital que es realitzen mitjançant ordinadors i especialment en l'àmbit de la Mecànica Estadística [Heermann D.W. 1986].

La utilització dels ordinadors per a la resolució de problemes de la Mecànica Estadística ha evolucionat de forma paral·lela a com ho han fet els ordinadors, i recentment està adquirint una importància enorme a causa de l'aparició d'ordinadors que treballen en paral·lel o vectorialment. Un gran nombre dels algorismes que s'utilitzen no són més que algorismes de càlcul numèric pensats per a la integració d'equacions diferencials, sumació de sèries, etc. Ens fixarem, però, únicament en els anomenats mètodes de Monte Carlo [Binder K. i Stauffer D. 1984],[Mouritsen O.G. 1984],[Binder K. i Heermann D.W. 1988].

Des d'un punt de vista molt general s'entén per mètode de

Monte Carlo qualsevol algorisme que utilitzi nombres a l'atzar. En l'àmbit de la Mecànica Estadística de l'equilibri, en canvi, el mètode de Monte Carlo és un mètode que permet calcular mitjanes de les variables d'interès d'un sistema sobre l'espai de les fases generant-hi configuracions d'acord amb una funció de distribució donada. Tot i que existeix una interpretació dinàmica del mètode de Monte Carlo, descriurem principalment la interpretació d'equilibri o estàtica en que la seqüència de configuracions generada no té cap interpretació física com a seqüència temporal, i que és la que s'ha utilitzat bàsicament en aquest treball.

3.2 Els mètodes de Monte Carlo.

Considerem un sistema físic constituït per un gran nombre d'elements o partícules que pretenem estudiar resolent un model amb les tècniques de la Mecànica Estadística. Siguin $\{x_i; i = 1, \dots, N\}$ el conjunt de variables microscòpiques del model que suposem que prenen un nombre finit de valors reals, discrets i afitats. Aquesta hipòtesi pot no ésser molt bona per descriure determinats sistemes físics generalment continus o infinits, però és una hipòtesi estrictament necessària per tal de poder simular els sistemes mitjançant ordinadors digitals.

Sigui $\Omega = \{\Omega_k\}$ el conjunt de tots els possibles microestats del sistema, cadascun determinat per N valors concrets de les variables x_i , també anomenat espai de les fases. Donades les hipòtesis anteriors Ω serà finit i discret ($k = 1, \dots, N_\Omega$).

Suposem que l'energia de qualsevol configuració microscòpica ve donada per l'hamiltonià $H(\Omega_k)$. Les propietats del sistema en l'estat d'equilibri termodinàmic vindran determinades, per:

$$\langle A \rangle = \sum_{k=1}^{N_\Omega} A(\Omega_k) \rho(\Omega_k) \quad [3.1]$$

on $A(\Omega_k)$ és una quantitat física mesurable qualsevol, i $\rho(\Omega_k)$ és la funció de distribució dels microestats a l'espai de les fases, que,

per exemple, en el cas de treballar a la col·lectivitat canònica ve donada per:

$$\rho(\Omega_k) = \frac{e^{-\beta H(\Omega_k)}}{Z} \quad [3.2]$$

on Z és la funció de partició canònica:

$$Z = \sum_{k=1}^{N_\Omega} e^{-\beta H(\Omega_k)} \quad [3.3]$$

Els sumatoris de les equacions [3.1] i [3.3] són normalment intractables analíticament. L'avantatge dels mètodes de Monte Carlo és que introduint elements estocàstics en el càlcul d'aquestes sumes, permeten trobar el seu valor amb un error estadístic que en principi pot minimitzar-se tant com es vulgui.

La generació de nombres a l'atzar en un ordinador digital no és simple, tal i com es discuteix a l'apèndix 1. Ara bé, considerarem a partir d'ara que tenim algun mètode per generar nombres a l'atzar distribuïts d'acord amb qualsevol funció de distribució.

Existeixen, bàsicament, dos mètodes de Monte Carlo:

3.2.1 Mètodes de Mostatge Simple ("Simple Sampling").

Consisteix en generar un conjunt de punts a l'espai de les fases $\Omega' = \{\Omega_j; j = 1, \dots, M\}$ ($M < N_\Omega$) distribuïts uniformement i estadísticament independents, i substituir les sumes sobre Ω per sumes sobre Ω' :

$$\langle A \rangle \approx \sum_{j=1}^M A(\Omega_j) \rho(\Omega_j) \quad [3.4]$$

Aquesta aproximació és força dolenta donat que usualment les funcions de distribució típiques de la Mecànica Estadística són poc uniformes. Per a valors baixos i intermedis de la temperatura presenten pics elevats en els microestats corresponents a l'estat

d'equilibri, i són gairebé nul·les en la resta de l'espai de les fases. Per tant un mostratge uniforme no donarà bones estimacions a no ser que $M \approx N_0$, amb la qual cosa el guany que introdueix el mètode és, en general, nul. En canvi, per a temperatures molt elevades, les funcions de distribució tendeixen a ésser més uniformes i el mètode de mostratge simple pot ésser interessant.

3.2.2 Mostratge d'acord amb la importància ("Importance Sampling").

Per contra, suposem ara que podem generar el conjunt de punts $\Omega' = \{\Omega_j; j=1, \dots, M\}$ distribuïts d'acord amb $\rho(\Omega_k)$. Aleshores podrem aproximar $\langle A \rangle$ per:

$$\langle A \rangle \sim \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M A(\Omega_j) \quad [3.5]$$

La generació de punts a l'espai de les fases d'acord amb una funció de distribució donada es fa mitjançant una Cadena de Markov discreta [Feller W. 1950]. Sigui la seqüència d'estats $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_M$ una realització de la cadena de Markov determinada a partir d'una configuració inicial Ω_1 i una matriu estocàstica P d'elements p_{kl} , amb $0 < k, l < N_0$ que compleix:

$$\forall k, l: p_{kl} \geq 0, \quad \forall k: \sum_{l=1}^{N_0} p_{kl} = 1 \quad [3.6]$$

p_{kl} és la probabilitat condicional que en cada pas de temps és produïx la transició d'un estat Ω_k cap a un estat Ω_l . Ens limitarem únicament al cas que la matriu P sigui independent del temps (cadena de Markov homogènies). La probabilitat $p_{kl}^{(n)}$ que en n passos el sistema hagi anat de Ω_k a Ω_l serà:

$$\forall k, l: p_{kl}^{(n)} = \sum_{m=1}^{N_0} p_{km}^{(n-1)} p_{ml}; \quad p_{kl}^{(1)} = p_{kl} \quad [3.7]$$

Per tal de poder fer l'aproximació de substituir el sumatori

sobre tot l'espai de les fases [3.1] per la suma sobre la successió d'estats de la cadena [3.5] cal demanar que quan $n \rightarrow \infty$ els elements de la cadena es distribueixin segons la densitat de probabilitat $\rho(\Omega_k)$, és a dir que existeixi el límit:

$$\forall l: \lim_{n \rightarrow \infty} P_{kl}^{(n)} = \pi_l > 0 \quad [3.8]$$

i que:

$$\forall k: \pi_k = \rho(\Omega_k)$$

Les cadenes de Markov que compleixen aquests requeriments s'anomenen ergòdiques, i pot veure's [Feller 1950] que aleshores les probabilitats π_k són independents de l'estat inicial, i es determinen únicament per les condicions de normalització i equilibri següents:

$$\sum_{k=1}^{N_0} \pi_k = 1, \quad \forall k: \pi_k = \sum_{l=1}^{N_0} \pi_l P_{lk} \quad [3.10]$$

Usualment s'exigeix a les probabilitats de transició una condició encara més restrictiva que la condició d'equilibri, anomenada de balanç detallat. Es la següent:

$$\forall k, l: \pi_k P_{kl} = \pi_l P_{lk} \quad [3.11]$$

Quan es treballa amb la funció de densitat canònica, de [3.9] i [3.11] es dedueix que:

$$\forall k, l: \frac{P_{kl}}{P_{lk}} = e^{-\beta(H(\Omega_l) - H(\Omega_k))} = e^{-\beta \Delta H_{kl}} \quad [3.12]$$

Tot i amb aquestes restriccions hi ha encara molta llibertat per escollir la matriu P que permetrà, a la pràctica, generar les diferents configuracions de la cadena. En els treballs originals de Metropolis [Metropolis et al. 1953] s'introdueix:

$$P_{kl}^{ME} = \begin{cases} e^{-\beta\Delta H_{kl}} & \text{si } \Delta H_{kl} > 0 \\ 1 & \text{en altre cas.} \end{cases} \quad [3.13]$$

Una altra tria que també compleix [3.12] i que s'utilitza freqüentment és:

$$P_{kl}^{TA} = \frac{e^{-\beta\Delta H_{kl}}}{1+e^{-\beta\Delta H_{kl}}} \quad [3.14]$$

La figura 3.1 mostra les dues probabilitats de transició anteriors en funció de l'increment d'energia.

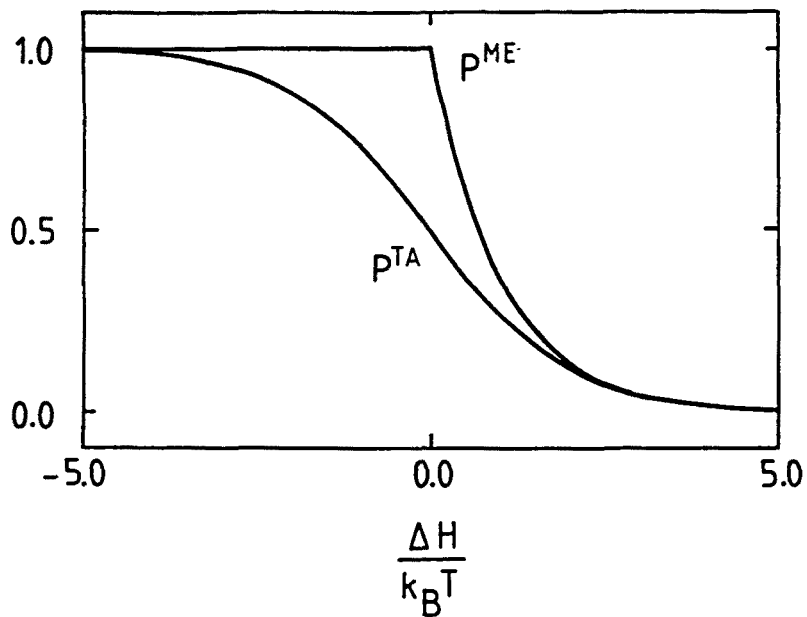


Figura 3.1 Probabilitats de transició de p^{ME} i p^{TA} en funció de l'increment d'energia.

3.2.3 Algorisme de Metropolis.

L'algorisme utilitzat tradicionalment per a la generació dels elements de la cadena de Markov és l'anomenat algorisme de

Metropolis, del qual es mostra el diagrama de flux a la figura 3.2. Es bàsicament un mètode d'assaig i rebuig que permet generar, a la pràctica, les configuracions de la cadena de Markov. Donada una configuració inicial Ω_1 determinada per les variables microscòpiques $\{x_i^1; i = 1, \dots, N\}$, cal proposar una nova configuració $\Omega_2 = \{x_i^2\}$, que generalment s'obté a partir de l'anterior mitjançant petits canvis, on "petits" significa que $\beta\Delta H_{12}$ sigui de l'ordre de la unitat, ja que en altre cas la probabilitat de transició p_{12} o p_{21} serà molt petita tal i com es desprèn de [3.12]. Tot seguit s'extrau un nombre a l'atzar $\delta \in (0,1)$ i es compara amb el valor de p_{12} . Si $\delta > p_{12}$ la configuració proposada no s'accepta i es tornen a proposar canvis diferents sobre la configuració inicial, i si $\delta \leq p_{12}$ la configuració proposada passa a ésser el nou element de la cadena Ω_2 .

El mecanisme pel qual s'efectuen els canvis en les configuracions (també anomenat dinàmica de la simulació) és també molt arbitrari, i depèn del model que s'estigui utilitzant i del propòsit de la simulació. Es important però que els canvis que s'efectuen siguin elementals, en el sentit que es pugui arribar a qualsevol configuració de l'espai de les fases amb una successió d'aquests canvis. En el cas contrari pot passar que hi hagi punts a l'espai de les fases dinàmicament innaccessibles tot i que potser la probabilitat de transició cap aquests punts sigui no nul·la. Tot seguit es comenten alguns exemples:

a) Graus de llibertat sense llei de conservació: Un primer cas és el cas en que el model és constituït per partícules o elements amb un sol grau de llibertat que no és sotmès a cap tipus llei de conservació. El cas més típic és el del model d'Ising on les variables són els spins S_i associats a cada nus d'una xarxa i que prenen valors 1 o -1. Els canvis que es proposen aleshores són inversions d'un únic spin escollit a l'atzar (random spin-flip) o seqüencialment (sequential spin-flip).

b) Graus de llibertat amb llei de conservació: Un segon cas és aquell en que existeixen lleis de conservació que lliguen les

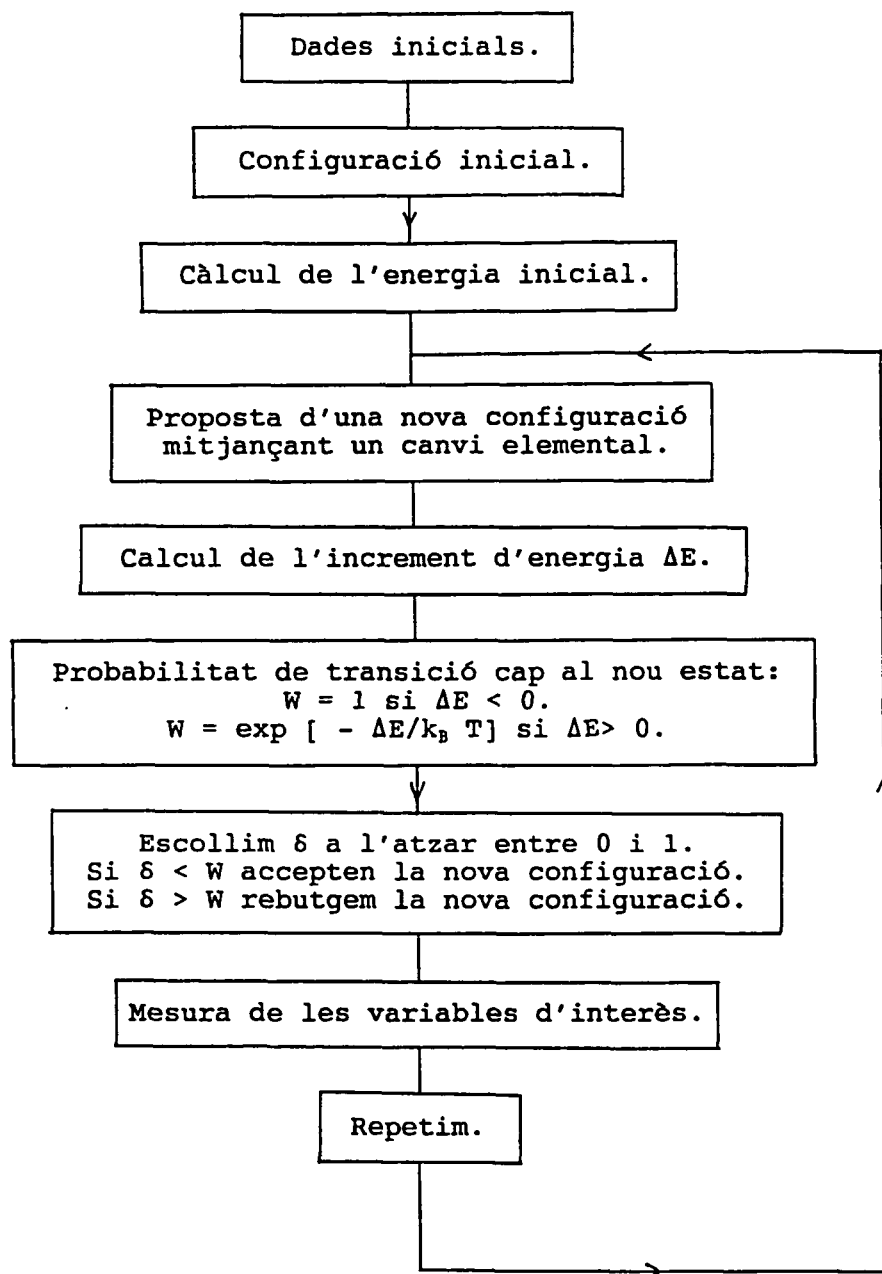


Figura 3.2 Diagrama de blocs de l'algorisme de Metropolis.

variables del sistema. Per exemple el model gas reticular és un model reductible al model d'Ising però en el que les variables S_i tenen la restricció física $\sum S_i = \text{constant}$. Una dinàmica que satisfaci aquesta condició consisteix en intercanviar el valor de

les variables entre dos nusos veïns de la xarxa (spin-exchange).

c) Casos mixtes: També podem considerar casos mixtes, que solen aparèixer quan s'estudien models amb acoblament de transicions de fase associats a diferents graus de llibertat. Per exemple en el problema del model gas reticular de molècules orientables tractat al capítol 4, les variables microscòpiques corresponen a dos tipus de graus de llibertat diferents. Per un costat unes variables tipus gas reticular sotmeses a una llei de conservació que es mouen amb un mecanisme d'intercanvi, i per l'altre les variables que descriuen l'orientació de les partícules que poden prendre 4 valors diferents i sense cap llei de conservació que es tracten amb un mecanisme tipus spin-flip però escollint la nova orientació entre els 4 valors possibles a l'atzar.

d) Altres: Per tal de tenir algorismes tipus Metropolis molt ràpids s'han proposat moviments de tipus més complex, alguns dels quals comentarem al punt 3.4

Existeix un conveni per mesurar el nombre de passos que s'han simulat. En un sistema constituït per N_p partícules es defineix 1 pas de Monte Carlo (1 MCS) com la seqüència de configuracions obtinguda quan s'han proposat N_p canvis elementals.

En sistemes que combinen diferents graus de llibertat no existeix un conveni establert. Una possible definició, que és la que hem adoptat en la simulació del model per als cristalls líquids és:

1 MCS = N_p intents de canvi per cada grau de llibertat, és a dir si existeixen N_g tipus de graus de llibertat diferents (P.E. $N_g=2$ si tenim graus de llibertat posicionals i orientacionals) que poden moure's independentment, en 1 MCS s'intenten N_p vegades cada un dels N_g tipus diferents de moviment.

3.2.4 Limitacions del mètode.

Tot i que la simulació de Monte Carlo és una eina de gran utilitat, cal tenir presents quines són les seves limitacions, que

estan relacionades, principalment, amb el fet que usem ordinadors finits (memòria i velocitat) per estudiar models físics en el límit termodinàmic. Aquestes limitacions poden classificar-se en dos grups [Binder K. 1985]:

a) Efectes de mida finita ("Finite Size Effects"): Són els lligats al fet que simulem sistemes amb un nombre finit de partícules i que pretenem extrapolar els resultats a sistemes infinits. El problema esdevé de màxima importància en l'estudi de les transicions de fase, ja que desapareixen en els sistemes finits. Ara bé, existeix una teoria, a la qual dedicarem el punt 3.3.4, que permet corregir, o encara més, treure profit d'aquests efectes.

b) Temps d'observació finits: Al generar una sèrie de configuracions en l'espai de les fases (cadena de Markov) utilitzant canvis elementals, existeixen fortes correlacions dinàmiques entre una configuració i les següents. Aquestes correlacions s'incrementen dramàticament prop de les transicions de fase i obliguen a simular durant temps enormement llargs per tal de disminuir els errors estadístics. Aquestes correlacions no tenen perquè estar relacionades amb les correlacions físiques que existeixen en els sistemes prop de les transicions de fase, ja que com hem dit, únicament en pocs casos l'evolució dinàmica dels diferents estats que es generen està relacionada amb l'evolució física del sistema. Tot i que s'han fet alguns progressos en aquest aspecte, no existeix cap teoria ben fonamentada que permeti resoldre aquests problemes. Al punt 3.4.2 es comenten alguns mètodes que els intenten resoldre.

3.3 Mesura de propietats d'interès i efectes de mida finita.

En aquest punt es comenten algunes de les quantitats d'interès que poden mesurar-se utilitzant l'equació [3.5] a partir de les seves expressions en funció de les variables microscòpiques, o bé a partir de la mesura de les fluctuacions d'altres quantitats. La comparació d'aquestes mitjanes amb les quantitats termodinàmiques obtingudes en mesures experimentals no és simple, a causa,

bàsicament, de la mida finita dels sistemes que se simulen. D'entre les diverses tècniques que permeten superar aquests problemes de mida finita al punt 3.3.3 destaquem l'anomenat mètode dels subblocks que hem emprat en la simulació del model gas reticular de molècules orientables (capítol 4).

Per simplicitat, prendrem com a exemple per il·lustrar els propers punts el cas del model d'Ising ferromagnètic bidimensional, tot i que les conclusions i tècniques proposades poden extrapolar-se als casos més sofisticats que es presenten als capítols 4, 5 i 6. Les figures que es mostren en els següents apartats les hem obtingut mitjançant un programa de simulació del Model d'Ising Ferromagnètic bidimensional amb dinàmica de Glauber que utilitza un algorisme vectorial.

3.3.1 Sistemes finits: condicions de contorn.

Considerem doncs, que estem simulant un cristall magnètic mitjançant un model constituït per una xarxa quadrada bidimensional $L \times L$ d'espins $\{S_i, i = 1, \dots, N=L \times L\}$ que prenen valors $+1$ o -1 i que interactuen d'acord amb l'hamiltonià d'Ising:

$$H = -J \sum_{i,j}^{n.n.} S_i S_j \quad [3.15]$$

on el sumatori s'estén a totes les parelles de primers veïns i $J > 0$.

Donat que el sistema és finit caldrà també especificar com interactuen els spins de la frontera. Existeixen diferents possibilitats:

a) Condicions lliures de contorn: Consisteixen en considerar que els spins de la frontera només interactuen amb els interns, és a dir que tenen 3 veïns (costats) o 2 veïns (cantonades) únicament. La relació entre la contribució a l'energia dels spins de la frontera i l'energia dels spins interns és de l'ordre de $1/L$, gens menyspreable si pensem que els sistemes que usualment se simulen

tenen $L \sim 10^1 - 10^2$ mentre que típicament els cristalls que s'utilitzen en experiments tenen costats de 10^6 àtoms (cal mencionar excepcions com el cas de les capes primes en que s'aconsegueixen en una dimensió longituds de l'ordre de 10 distàncies atòmiques).

b) Condicions periòdiques de contorn: Consisteixen en suposar que el sistema de $L \times L$ spins és una part d'un sistema infinit format per rèpliques exactes d'ell mateix, de forma que els spins d'un costat interactuen amb els del costat oposat. D'aquesta manera s'aconsegueix fer desaparèixer la contribució exagerada de l'energia de superfície. Ara bé, el sistema dista encara de poder ésser comparat amb un sistema infinit, ja que les correlacions espacials esdevenen molt importants a distàncies de l'ordre de L . Aquest problema es posa de manifest en l'estudi de les transicions de fase en que la longitud de correlació del sistema ξ es fa molt gran de forma que el sistema que se simula $L \times L$ presenta un comportament molt diferent del sistema infinit real.

c) Altres possibilitats: Per l'estudi de propietats superficials es poden considerar fixats o sotmesos a algun camp extern. Les condicions helicoidals de contorn que faciliten la programació d'algorismes vectorials, consisteixen en considerar com a veïns del darrer element d'una fila el primer de la següent. Finalment cal esmentar les condicions de contorn de subblock que són útils per a l'estudi dels efectes de mida finita dels sistemes (veure punt 3.3.4). Consisteixen en considerar com a sistema objecte d'estudi un subconjunt del sistema total que pot tenir condicions periòdiques d'altres. Els exemples que es presenten en aquest capítol s'han obtingut en una simulació d'un sistema total amb $L=128$ del que s'han estudiat els subblocs amb $L = 64, 32, 16, 8, 4$ i 2 .

3.3.2 Energia i calor específica.

Donat l'hamiltonià, i especificades les condicions periòdiques de contorn podem mesurar directament l'energia E de cada

configuració generada i calcular $\langle E \rangle_L$ fent mitjanes sobre un gran nombre de configuracions. Aquesta mesura ens donarà una estimació de la energia interna U , tant més bona com més gran sigui L . La figura 3.3 mostra l'evolució de l'energia interna amb la temperatura per un model d'Ising bidimensional i compara els resultats de la simulació ($L=40$) amb els exactes. De les fluctuacions estadístiques d' E podem obtenir una estimació de la calor específica:

$$C_L = \frac{1}{N K_B T^2} (\langle E^2 \rangle_L - \langle E \rangle_L^2) \quad [3.16]$$

Quan $L \rightarrow \infty$ el valor de la calor específica calculat a partir de les fluctuacions de l'energia coincidirà a partir del calculat com a derivada de l'energia mitjana respecte la temperatura. La figura 3.4 mostra els valors de C_L d'un model d'Ising per diferents valors d' L i diferents temperatures. El pic es desplaça lleugerament cap a T petites i es fa més pronunciat a mesura que L augmenta. La posició del màxim es pot pendre com una estimació (T_{cL}) de la temperatura crítica real T_c .

3.3.3 Paràmetres d'ordre i susceptibilitats.

Per l'estudi de les transicions de fase, és molt important també la mesura de paràmetres d'ordre. Per a la transició ferromagnètica-paramagnètica (a camp extern nul) sabem que la magnetització espontània M_{sp} és un bon paràmetre d'ordre. Per a temperatures superiors a T_c els spins del sistema no presenten cap ordre col·lectiu i es té la fase paramagnètica amb $M_{sp} = 0$. Per $T < T_c$, en canvi, apareix la fase ferromagnètica en què els spins s'orienten paral·lels entre si donant lloc a un valor no nul de la magnetització que a més té dues components $+M_{sp}$ o $-M_{sp}$. Ja que el trencament espontani de simetria estrictament només és possible en el límit termodinàmic, cal tenir cura en la mesura de M_{sp} (o de qualsevol altre paràmetre d'ordre) durant les simulacions. Si un

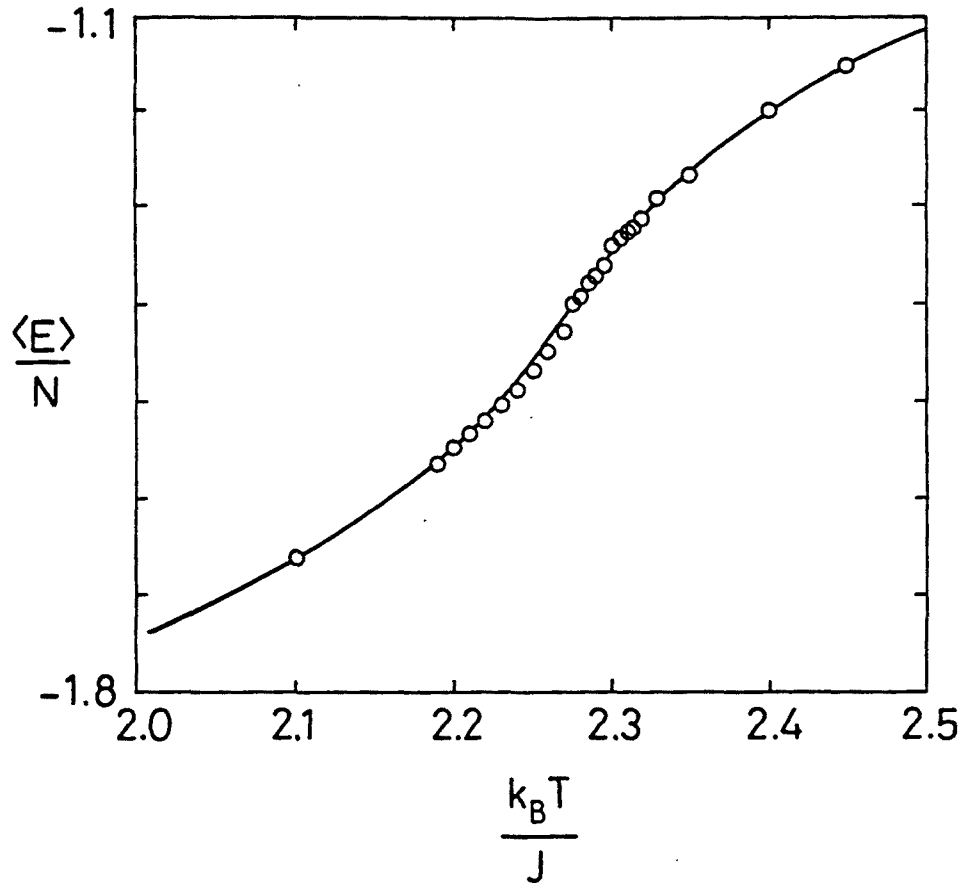


Figura 3.3 Evolució de E_L ($L=128$) en funció de la temperatura. La corba contínua correspon al comportament exacte del model d'Ising bidimensional.

sistema és finit, per sota T_c existeix sempre una probabilitat no nul·la de passar d'un estat $+M_{sp}$ a un estat $-M_{sp}$, de forma que si mesurem la magnetització en el curs de molts passos de Monte Carlo obtindrem:

$$M_L = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \right\rangle = 0 \quad [3.17]$$

per a tot valor de T i N . De fet la forma correcta per a la mesura del paràmetre d'ordre M_{sp} és considerar $M(T, H)$ amb camps aplicats no nuls i fer:

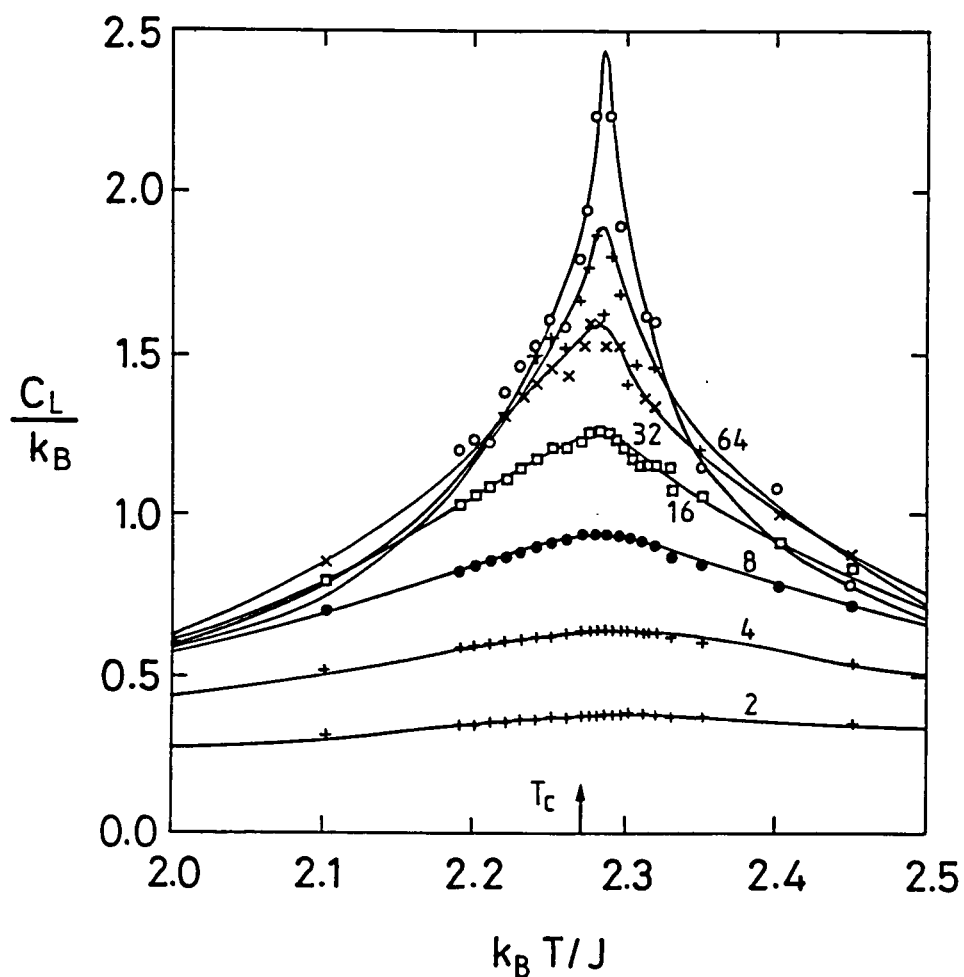


Figura 3.4 C_L en funció de la temperatura per a diferents mides dels subblocs. T_c és la temperatura crítica pel sistema infinit.

$$M_{sp} = \lim_{H \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} M(T, H) \quad [3.18]$$

Seria impracticable intentar trobar el resultat d'aquest límit mitjançant els resultats de simulacions de Monte Carlo amb camps no nuls i s'ha fet únicament en alguns casos excepcionals [Young A.P. i Kirkpatrick S. 1982]. A la pràctica, quan es simula a T inferiors a T_c (i no excessivament properes) es troba que la probabilitat de

saltar des de la regió de l'espai de les fases de magnetitzacions positives cap a la de magnetitzacions negatives és molt petita, i que els estats amb +M o -M són suficientment metastables. En altres paraules, el "temps ergòdic" (nombre de passos necessaris per tal que un d'aquests salts tingui lloc) és prou gran. Mesurant les mitjanes durant un temps inferior al temps ergòdic podem obtenir valors raonables amb la fórmula 3.17. Ara bé, prop de T_c el valor de M disminueix i les fluctuacions d'M augmenten de forma que es fan comparables al seu propi valor i aleshores és impossible trobar el compromís d'un temps suficientment llarg per tenir bona estadística i suficientment curt per no fer mitjanes de configuracions amb signes oposats de M. Per solucionar aquests problemes es pot mesurar M com:

$$M_L^{rm} = \sqrt{\left\langle \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \right)^2 \right\rangle_L} \quad [3.19]$$

o bé com:

$$M_L^{ab} = \left\langle \left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \right| \right\rangle_L \quad [3.20]$$

Totes aquestes definicions donen sempre un valor estrictament positiu de la magnetització, fins i tot per a $T > T_c$. En la figura 3.5(a) i 3.5(b) és mostren aquestes mesures en el cas del model d'Ising per diferents valors de L. Els cercles buits representen el valor extrapolat a $L \rightarrow \infty$ a partir de les mesures en els subblocs de mides $L=64$, $L=32$ i $L=16$. (veure 3.3.4) i tal com es troba a la literatura es comprova com:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} M_L = \lim_{L \rightarrow \infty} M_L^{rm} = \lim_{L \rightarrow \infty} M_L^{ab} = M_{sp} \quad [3.21]$$

Es encara més interessant, estudiar la funció de distribució de la magnetització $P_L(M)$, encara que requereix molta més estadística i en models sofisticats és difícil d'obtenir. En el límit termodinàmic aquesta distribució és sempre simètrica respecte

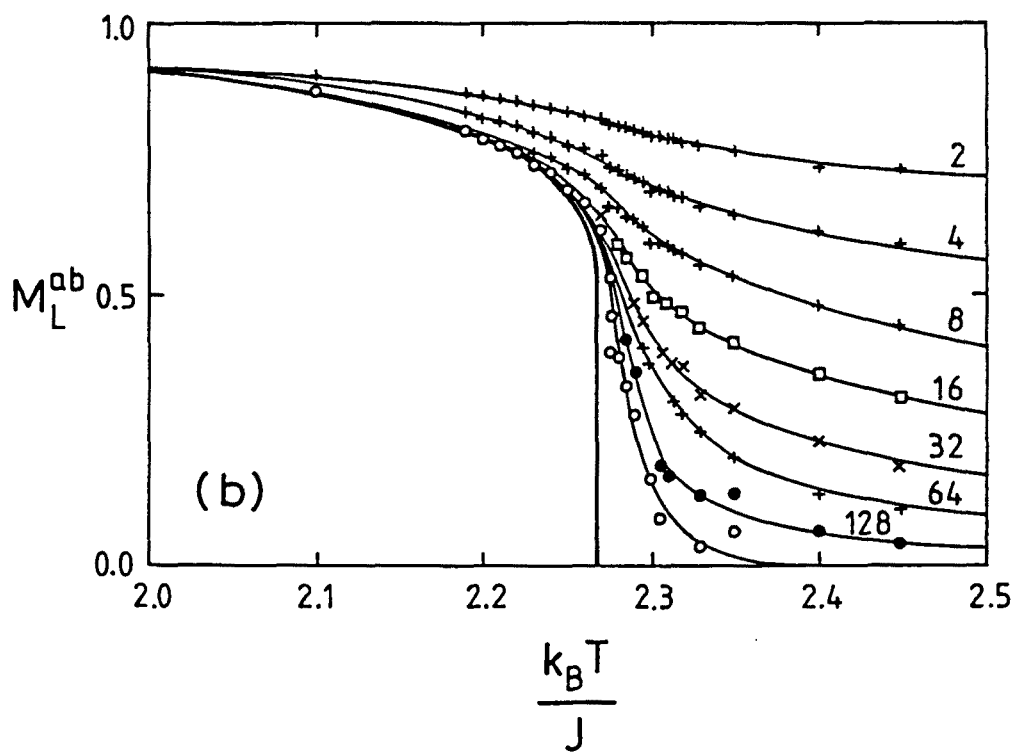
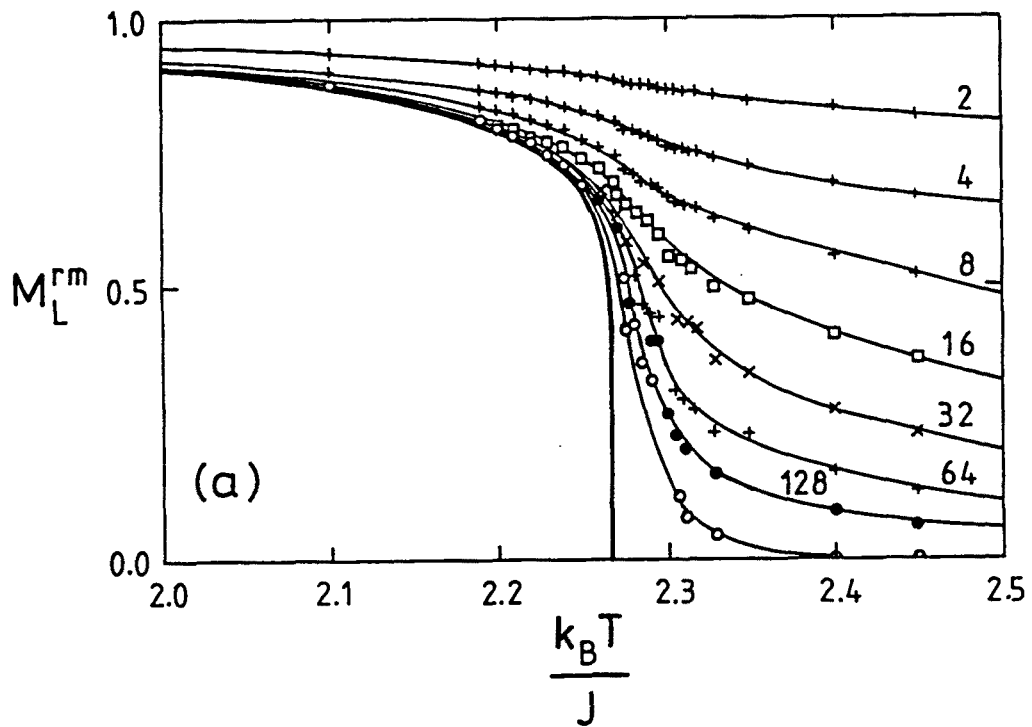


Figura 3.5

Evolució de M_L^{ab} i M_L^{rm} en funció de la temperatura per diferents mides de subblock. La corba més gruixuda mostra el comportament exacte.

$M=0$. Presenta dos pics separats a valors $-M_{sp}$ i $+M_{sp}$ per a $T < T_c$ i un sol pic per a $T > T_c$ a $M_{sp} = 0$. La figura 3.6 mostra la distribució de M_L per a diferents valors de L i T . Quan $T < T_c$, i per a temps no molt llargs, només és accessible una de les dues components del paràmetre d'ordre de forma que només es veu un pic. El valor M_{Lmax} on es situen els màxims de la distribució també es pot pendre com una estimació de M_{sp} que compleix igualment:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} M_{Lmax} = M_{sp} \quad [3.22]$$

Poden mesurar-se també les fluctuacions dels paràmetres d'ordre que ens proporcionen informació sobre les susceptibilitats. Així per exemple en el cas del model d'Ising tenim:

$$\chi_L = \frac{1}{N K_B T} \left(\langle (\sum_{i=1}^N S_i)^2 \rangle_L - (\langle \sum_{i=1}^N S_i \rangle_L)^2 \right) \quad [3.23]$$

La susceptibilitat presenta també un màxim a T_{cL} que també es pot prendre com una altra estimació de la T_c real.

3.3.4 Extrapolació a $L \rightarrow \infty$: mètode dels subblocs.

Existeixen diverses tècniques per a extrapolar els resultats de les simulacions amb L finita al límit $L \rightarrow \infty$. La més senzilla consisteix en fer simulacions amb sistemes de diferents mides. Representant els valors obtinguts en front $1/L$ es poden extrapolar a $1/L \rightarrow 0$. Aquest mètode s'ha utilitzat bastant, però resulta molt costós perquè cal repetir la simulació a cada temperatura per cada mida de sistema a estudiar.

Un mètode que s'ha demostrat força equivalent és l'anomenat mètode dels subblocs. Consisteix en aprofitar la simulació d'un sistema $L \times L$ i estudiar també el comportament dels subsistemes de mides $L_k = L/2^k$ que el constitueixen. Així s'obté informació sobre diferents longituds en una sola simulació. A més cal pensar que per a una configuració donada del sistema de costat L hi ha 4^k

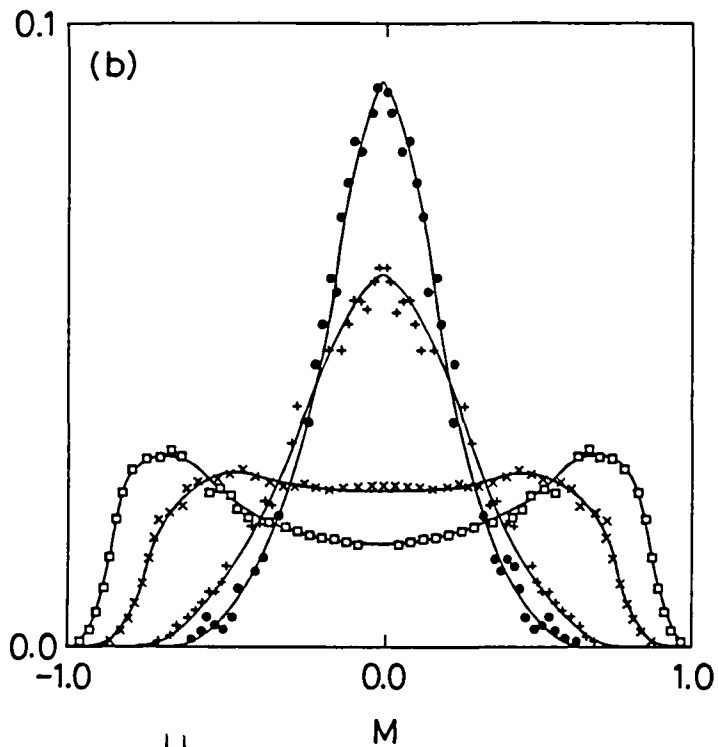
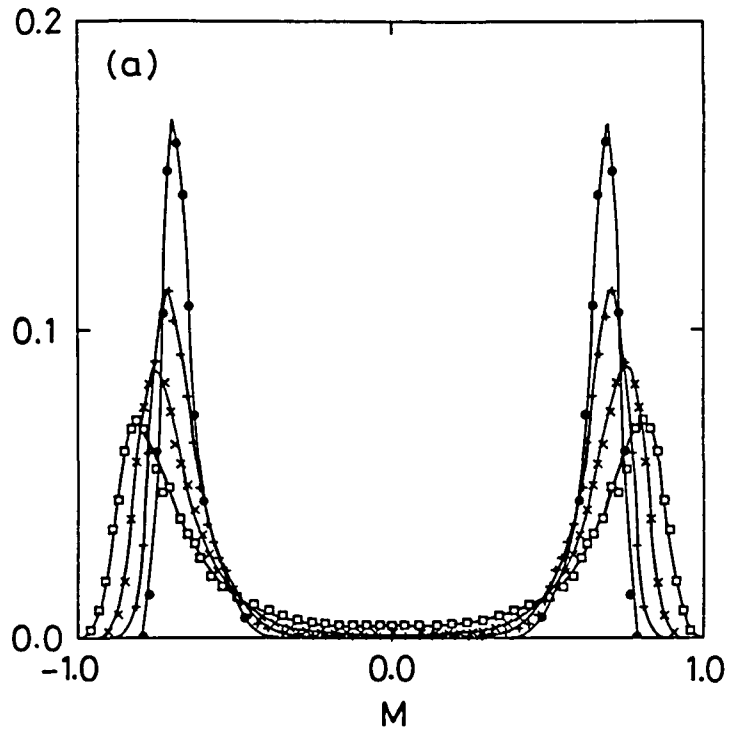


Figura 3.6

simetrizada
 Distribució $\sqrt{\quad}$ de la imanació per diferents temperatures i diferents mides del subblock. El cas (a) correspon a $T=2.25 < T_c$ i el cas (b) a $T=2.30 > T_c$.

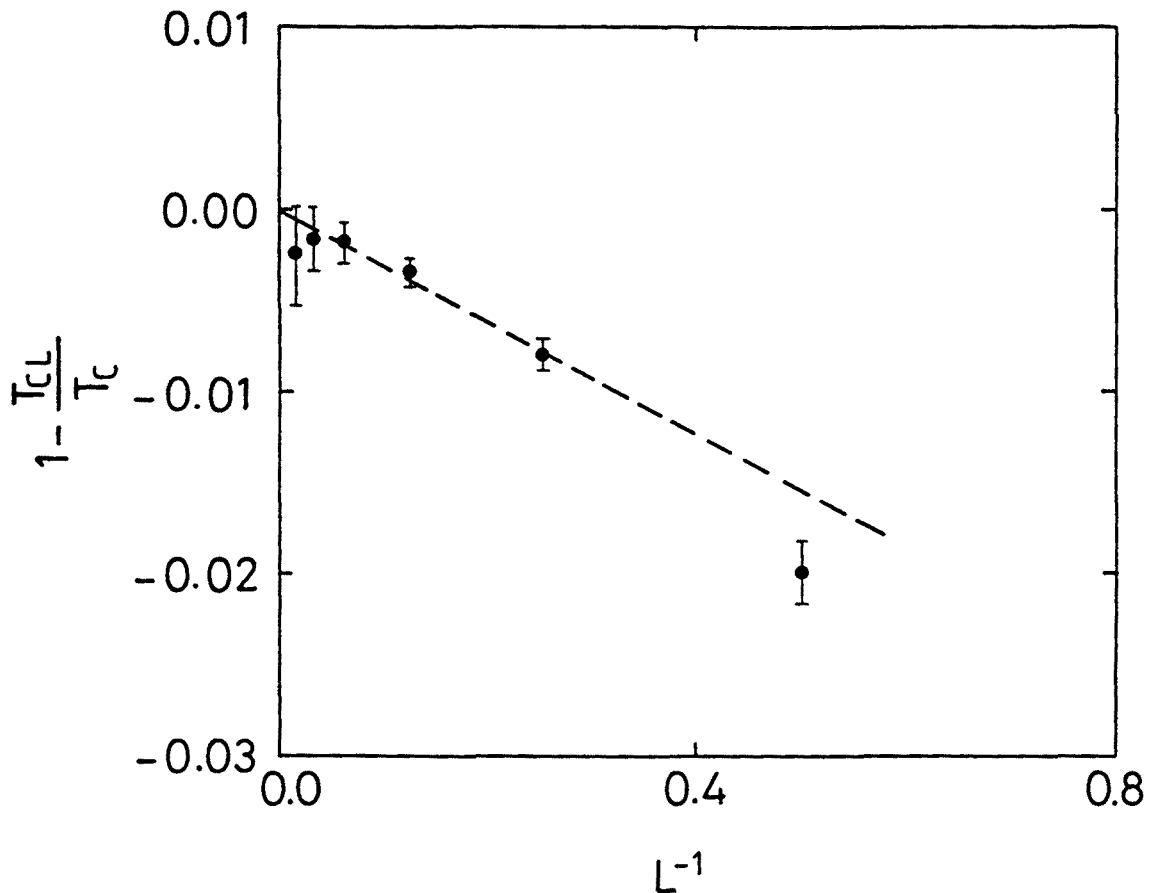


Figura 3.7

configuracions corresponents a la mida L_k , de forma que l'estadística per als sistemes petits serà molt bona. La figura 3.7 mostra l'extrapolació de la T_c a partir de les estimacions T_{cL} (posició del pic de C_L) per a diferents subblocs de mides $L_k = 2, 4, 8, 16, 32, 64$ paràmetres de xarxa al model d'Ising. En general aquestes extrapolacions milloren força els valors que s'obtidrien sense fer l'estudi de subblocs. Cal, però, tenir en compte que el comportament del sistema $L \times L$ difereix substancialment del comportament dels subblocs, ja que les condicions de contorn són periòdiques per al sistema global mentre que per als subblocs són molt més realistes. Per tant els valors calculats pel sistema global cal no considerar-los en les extrapolacions.

3.3.5 Teoria del "Finite Size Scaling".

El 1972 [Fisher M.E. i Baber M.N. 1972] es va desenvolupar aquesta teoria que permet extreure informació sobre els exponents crítics dels sistemes infinits a partir de l'estudi de l'evolució d'alguns paràmetres de les xarxes finites en funció d'L. D'acord amb aquesta teoria l'energia lliure d'una xarxa LxL ve donada per la funció:

$$F(L, T) = N^{\frac{(\alpha-2)}{\nu}} F^0 \left(L^{\frac{1}{\nu}} t \right) \quad [3.24]$$

on

$$t = |1 - T/T_c| \quad [3.25]$$

La diferència entre la pseudo-temperatura crítica T_{cL} (obtinguda usualment com a posició del pic de C_L o χ_L) i la temperatura crítica real T_c ve donada per:

$$(1 - T_{cL}/T_c) \sim aL^{-\frac{1}{\nu}} \quad [3.26]$$

L'equació [3.24] per a l'energia lliure permet deduir equacions d'escala per altres quantitats termodinàmiques. Per exemple, en el cas de sistemes amb condicions periòdiques de contorn:

$$\begin{aligned} M_L &= L^{-\beta/\nu} M^0(x) \\ \chi_L &= L^{\gamma/\nu} \chi^0(x) \\ C_L &= L^{\alpha/\nu} C^0(x) \end{aligned} \quad [3.27]$$

on $x = t L^{1/\nu}$.

En el cas d'altres condicions de contorn apareixen termes correctius quan x és gran a causa de l'efecte de les superfícies [Landau D.P. 1976].

La teoria del "Finite Size Scaling" pot formular-se també en funció de la distribució de probabilitat de la energia [Challa M.S.S., Landau D.P. i Binder K. 1986] o del paràmetre d'ordre $P_L(M)$

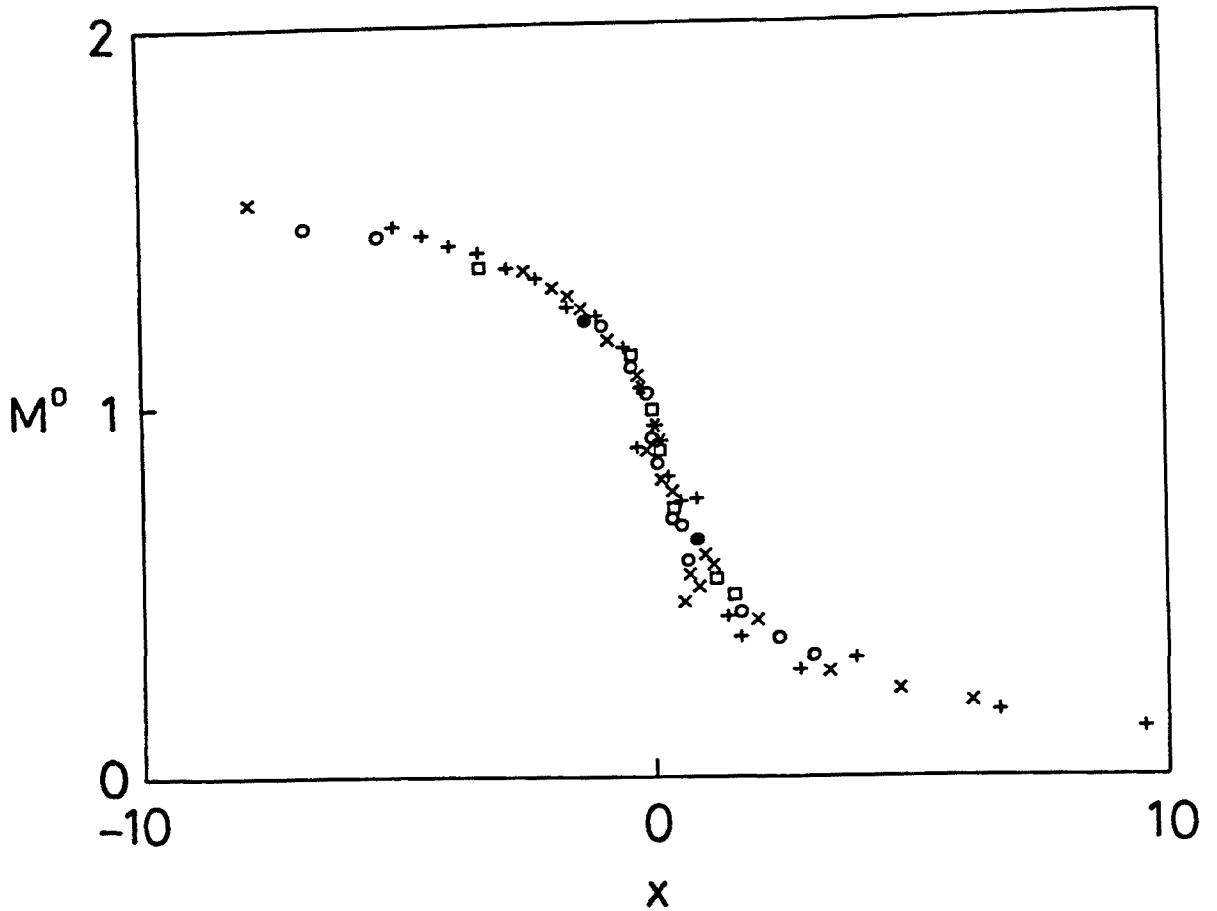


Figura 3.8 Valors de M_L^m escalats d'acord amb la mida del subbloc. Vegeu símbols al text.

[Binder K. 1981],[Kaski K., Binder K. i Gunton J.D. 1984]. L'evolució amb L dels cumulants d'aquestes distribucions permet discernir molt bé l'ordre de les transicions de fase. En el penúltim treball del capítol 4 s'utilitza aquesta tècnica per justificar l'existència d'un punt tricrític en un model per cristalls líquids.

La figura 3.8 mostra, per exemple, com el paràmetre d'ordre escala d'acord amb l'equació [3.27] prenent per β i v els valors exactes corresponents al model d'Ising. Els diferents símbols corresponen a $L = 128$ (+), 64 (x), 32 (o), 16 (□), 8 (•), 4 (■) i 2 (*). La diferència entre utilitzar un mètode de subblocs o el mètode de simular per diferents mides únicament afecta als termes de segon ordre en les equacions d'escala [Binder K. 1981].

3.4 Nous mètodes de Monte Carlo.

En els darrers deu anys s'han produït alguns avanços en el disseny d'algorismes que utilitzen mètodes tipus Monte Carlo per resoldre nous problemes o bé que n'augmenten l'eficiència de forma considerable. Alguns d'aquests encara no estan prou fonamentats, tot i que la seva validesa ha estat provada en nombroses ocasions. Podem distingir-ne de tres tipus:

3.4.1 Mètodes informàticament optimitzats.

Són mètodes que augmenten l'eficiència de l'algorisme de Metropolis adaptant-lo a les característiques tècniques dels ordinadors escalars o vectorials. Un exemple clar són els algorismes de "Multispin" [Williams G.O. & Kalos M.H. 1984], [Zhang M.Q. 1989] en que cada "paraula" de l'ordinador representa l'estat de 8, 16, etc... spins depenent del nombre de bits. Les operacions per al càlcul de les probabilitats de transició és fan mitjançant instruccions lògiques en llenguatge màquina. Són mètodes específics per a cada model i màquina. Un altre exemple és el tipus d'algorisme que hem utilitzat per simular el model d'Ising i obtenir els exemples del punt 3.3. Es un algorisme vectorial en què l'energia, la magnetització, etc.. es calculen com operacions de transposició i suma de la matriu que té enmagatzemada la configuració.

3.4.2 Algorismes de Monte Carlo ràpids.

Alguns algorismes milloren l'esquema de Metropolis introduint tècniques més eficients de generar la cadena de Markov a l'espai de les fases per anar cap a l'equilibri.

Tal i com hem comentat al punt 3.2.4, un problema important és que el temps de correlació entre configuracions prop de l'equilibri, i sobretot prop de punts crítics, és molt gran. Pensem per exemple en un model d'Ising, en què partint d'una configuració desordenada simulem a una temperatura inferior a la temperatura crítica. Com a conseqüència de la degeneració 2 de l'estat fonamental es formen dominis +1 i -1 que competeixen entre si. Si proposem canvis d'un sol spin cada vegada (spin-flip), la major part dels canvis no seran acceptats perquè els spins dins dels dominis estan en situacions energèticament molt favorables, i únicament quan intentem canviar spins que es troben a la frontera entre dominis o en zones no ordenades s'acceptaran els canvis. Els nous algorismes intenten proposar canvis únicament a les zones en que hi ha un excés d'energia. Un exemple és el mètode "n-fold way" [Bortz A.B., Kalos M.H., Lebowitz J.L. 1975] que proposa un algorisme que tendeix a concentrar els canvis (de tipus spin-flip) sobre els spins que tenen una probabilitat de transició més gran. Això es fa mantenint actualitzada una taula dels spins que tenen una determinada probabilitat de transició i la seva situació a la xarxa. Un altre exemple molt més sofisticat són els algorismes de Swendsen-Wang [Swendsen R.H. i Wang J.S. 1987] [Edwards R.G. i Sokal A.D.1988], que fins i tot permeten fer canvis de tipus inversió d'un domini sencer. Donada una configuració dels spins, generen una matriu que conté la informació sobre la topologia dels enllaços que es troben energèticament satisfets (clusters). De fet el mètode de Monte Carlo es realitza per variar la forma d'aquests clusters, que després són novament convertits en una nova configuració d'espins, que pot diferir considerablement de la inicial. Aquest mètode s'ha mostrat molt potent quan es treballa amb matrius de grans dimensions, i s'ha utilitzat per simular

models tals com el q-Potts, l'XY, etc..

3.4.3 Noves aplicacions.

El mètode de Monte Carlo s'ha adaptat per resoldre problemes diferents als d'obtenir mitjanes de variables d'interès a l'espai de les fases. Entre d'altres destaquen:

a) Mètode de Monte Carlo aplicat a la Mecànica Quàntica: Des de fa força temps s'anomenaven mètodes de Monte Carlo quàntics als mètodes que utilitzant l'algorisme de Metropolis permetien minimitzar l'energia d'una funció d'ona de tipus variacional per trobar estats fonamentals d'alguns hamiltonians. Diferents exemples es comenten a [Wood W. W. 1968]. Ara bé, l'any 1977 es va introduir una adaptació del mètode de Monte Carlo per a simular sistemes quàntics de tipus reticular que és el que es coneix amb el nom de Mètode de Monte Carlo Quàntic [Suzuki M., Miyashita S. i Kuroda A. 1977] [Cullen J.J. i Landau D.P. 1983] i que consisteix bàsicament en transformar els sistemes quàntics d'una partícula en el problema clàssic d'un polímer format per N partícules que interactuen. També existeix un altre mètode de Monte Carlo (Monte Carlo de la funció de Green) que permet resoldre problemes quàntics estimant la funció de Green corresponent i que s'ha aplicat amb èxit a problemes com l'estudi de l'He⁴. Una introducció general a aquests mètodes és [Kalos M.H. i Whitlock P.A. 1986].

b) "Monte Carlo Renormalization Group (MCRG)": Es un mètode que mitjançant la simulació de Monte Carlo permet reproduir el fluxos en l'espai de paràmetres del Grup de Renormalització i cercar-hi punts fixos [Friedman Z. i Felsteiner J. 1977]. També existeixen mètodes MCRG adaptats a problemes quàntics [Kolb M. 1983].

BIBLIOGRAFIA

Bratley P., Fox B.L. i Schrage L.E. (1983), "A Guide to Simulation", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Binder K. (1981), Z. Phys. B - Condensed Matter 43, 119-140.

Binder K. (1985), Journ. Comp. Phys. 59, 1-55.

Binder K. i Heermann D.W. (1988), "Monte Carlo Simulation in Statistical Physics" (Springer Series in Solid-State Sciences 80), ed. per P. Fulde, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Binder K. i Stauffer D. (1984), "Application of the Monte Carlo Method in Statistical Physics" (Topics in Current Physics 36) ed. per K. Binder. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Bortz A.B., Kalos M.H. i Lebowitz J.L. (1975), Jour. Comput. Phys. 17, 10-18.

Challa M.S.S., Landau D.P. i Binder K. (1986), Phys. Rev. B34, 1841-1852.

Cullen J.J i Landau D.P. (1983), Phys. Rev. B27, 297-313.

Edwards R.G. i Sokal A.D. (1988), Phys. Rev. D38, 2009-2012.

Feller W. (1950), "An introduction to Probability Theory and its Applications". Ed. Wiley, New York.

Heermann D.W. (1986), "Computer Simulation Methods in Theoretical Physics", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Kalos M.H. i Whitlock P.A. (1986), "Monte Carlo Methods", editat per Wiley & Sons, New York.

Kolb M. (1983), Phys. Rev. Lett. 18, 1696-1699.

Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H. i Teller E. (1953), Journ. Chem. Phys. 21, 1087-1092.

Mouritsen O.G. (1984), "Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena" (Springer Series in Computational Physics) ed. per H.Cabannes. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Suzuki M., Miyashita S. i Kuroda A. (1977), Prog. Theor. Phys. 58, 1377-

Williams G.O. i Kalos M.H. (1984), Journ. Stat. Phys. 37, 283-299.

Wood W.W. (1968), "Monte Carlo Studies of Simple Liquids Models" a "Physics of simple liquids" (Cap 5) editat per H.N.V. Temperley North Holland - Amsterdam.

Young A.P. i Kirkpatrick S. (1982), Phys. Rev. B15, 440.

Zhang M.Q. (1989), Journ. Stat. Phys. 56, 939-950.

4. APLICACIO A CRISTALLS LIQUIDS I CRISTALLS PLASTICS

Els cristalls líquids i cristalls plàstics es caracteritzen pel fet d'estar constituïts per molècules amb un eix de simetria preferent. Són per tant sistemes en els que, a part dels graus de llibertat posicionals del centre de masses de cada molècula, els graus de llibertat orientacionals també juguen un paper rellevant.

En els cristalls líquids i de forma molt simple podem distingir fases sòlides i smèctiques que presenten ordre posicional i orientacional, una fase nemàtica que només té ordre orientacional i una fase isòtropa o líquida que no té cap tipus d'ordre de llarg abast. Els cristalls plàstics, en canvi, entre la fase sòlida i la líquida isòtropa presenten una fase plàstica amb ordre únicament posicional.

En la literatura existeixen nombrosos models que estudien aquests sistemes però normalment consideren només un dels dos graus de llibertat. Així destaca un model simple per a la transició nemàtica-isòtropa [Maier V.W. i Saupe A. 1958], [Lebwohl P.A. i Lasher G. 1972] que ha estat posteriorment molt estudiat [Fabri U. i Zannoni C. 1986] ja que conté els elements essencials de la interacció orientacional entre les molècules. Per a la transició Smèctica-Nemàtica els models més aviat s'han basat en sistemes de cilindres o el.lipsoides durs paral·lels [Stroobants A. et al. 1986], [Somoza A.M. i Tarazona P. 1988], [Taylor M.P. et al. 1989] que suggereixen que la interacció posicional no es d'abast gaire llarg. Els primers intents d'incloure els dos graus de llibertat a la vegada en un model únic per explicar el diagrama de fases van ésser fets per [Mc. Millan W.L. 1971] mitjançant tècniques fenomenològiques i de camp mitjà, que van posar de manifest la importància de l'acoblament entre ambdós graus de llibertat. Més recentment destaquen algunes simulacions Monte Carlo de sistemes d'el.lipses dures bidimensionals [Cuesta J.A., Frenkel D. 1990]. Aquests efectes d'acoblament s'han inclòs en treballs que estudien

la fase nemàtica [Palffy-Muhoray P. i Bergersen B. 1987]. També s'han inclòs en estudis detallats sobre la transició Smèctica-Nemàtica per tal d'explicar els nombrosos resultats experimentals existents. Dues bones recopilacions són: [Lubensky T.C. 1983] i [Johnson D.L. 1983].

L'objectiu que ens proposem en aquest capítol és, doncs, l'elaboració d'un model micròscopiu simple, que pugui ésser simulat mitjançant tècniques de Monte Carlo, i que inclogui els dos tipus de graus de llibertat posicionals i orientacionals. No podem esperar reproduir quantitativament els diagrames de fases experimentals, ja que les interaccions reals entre les molècules d'un cristall líquid són molt complicades, però sí entendre alguns dels efectes que hi apareixen i que són causats per l'acoblament.

Els treballs que es presenten seguidament desenvolupen un model que anomenem Gas Reticular de Molècules Orientables. La seva resolució s'ha fet mitjançant tècniques de camp mitjà i simulació de Monte Carlo. Les aproximacions essencials que s'han fet són:

a) En primer lloc una reticulació de l'espai que permet de modelitzar els graus de llibertat posicionals com a un gas reticular en què únicament es considera la presència o absència de cada partícula en una cel·la. En les simulacions de Monte Carlo ens hem restringit sempre a xarxes quadrades bidimensionals. Aquesta bidimensionalitat, a part d'ésser un primer pas cap a la resolució del cas tridimensional, es pot justificar per a l'estudi de la transició smèctica-nemàtica ja que les fases Smèctiques presenten estructures en plans.

b) En segon lloc una discretització de les possibles orientacions que les partícules poden prendre. Aquesta discretització és fonamental en el cas de les xarxes bidimensionals perquè permet que s'estableixi un veritable ordre orientacional de llarg abast [Mermin N.D. 1968]. L'efecte d'aquesta discretització s'estudia mitjançant tècniques de camp mitjà. Ara bé, la discretització pot afectar enormement la forma de les fluctuacions orientacionals i això no es contempla en les teories de camp mitjà. Per tant en aquells fenòmens on les fluctuacions orientacionals juguin un paper

essencial les conclusions no seran extrapolables al cas continu. Aquest problema és més important en els cristalls líquids que en els cristalls plàstics perquè en els segons l'estructura cristal·lina (ordre posicional de llarg abast) estableix un conjunt discret de direccions privilegiades per a les molècules.

A part d'aquestes dues aproximacions també ens hem restringit a l'estudi d'interaccions força simples. Per començar ens hem limitat a interaccions a parelles a distàncies curtes (primers i segons veïns en la xarxa). En les energies d'interacció orientacionals ens hem limitat a hamiltonians que únicament depenen de l'angle relatiu entre cada parella de molècules. En particular s'han analitzat termes de tipus Maier-Saupe o bé Potts. Els termes d'acoblament s'han introduït d'una forma molt simple considerant que la magnitud de la interacció orientacional depèn de la distància a través de dos paràmetres K_1^* i K_2^* que mesuren l'amplitud d'aquesta interacció orientacional, relativa a la posicional, a primers i segons veïns respectivament. En canvi, no s'han considerat termes d'acoblament que incloguin l'angle format per les molècules amb el vector que uneix els seus c.d.m. Aquesta simplicitat, però, no impedeix que es manifestin nombrosos efectes que també s'observen experimentalment.

El model té una gran riquesa d'estats fonamentals sobretot quan s'inclou competició de les interaccions entre primers i segons veïns. Per començar ens hem restringit a l'estudi dels casos sense competició en els quals l'estat fonamental està poc degenerat, triant la geometria de la xarxa, els paràmetres d'interacció i la densitat de forma que a temperatures baixes s'afavoreixin estructures posicionalment ordenades de tipus tauler d'escacs ("checkerboard") en un "lattice-gas" i amb tots els eixos de simetria de les partícules paral·lels entre si.

De forma general cal indicar que existeix un acord qualitatiu entre els resultats de camp mitjà i les simulacions de Monte Carlo quant al desplaçament de les línies de transició de fases com a conseqüència de l'acoblament. Per altra banda, els diagrames de

fase descrits permeten reproduir simultàniament (canviant els paràmetres) el comportament dels cristalls líquids i dels cristalls plàstics.

En el cas particular dels cristalls líquids s'estudien de forma detallada les transicions nemàtica-isotròpica (associada als graus de llibertat orientacionals) i smèctica-nemàtica (associada als graus de llibertat posicionals). Depenent dels paràmetres de l'hamiltonià ambdues transicions poden estar més o menys properes en temperatura. Esperem que els efectes d'acoblament posicional-orientacional apareguin en els casos en que les transicions estiguin suficientment pròximes.

Els estudis de camp mitjà demostren que si bé les temperatures de transició presenten un comportament lineal amb els paràmetres de l'hamiltonià quan ambdues estan suficientment separades, apareixen curvatures a causa de l'acoblament quan esdevenen més properes. En particular la temperatura de transició smèctica-nemàtica que només depèn linealment dels paràmetres associats a l'energia posicional quan les transicions són molt separades passa a dependre dels termes orientacionals quan les transicions s'acosten. El paràmetre que controla aquest efecte és $K_1^* - K_2^*$, que no és més que una mesura de la variació de l'energia orientacional amb la distància entre molècules .

La transició Nemàtica-Isotròpica, tal i com pot esperar-se, resulta ésser, en aproximació de camp mitjà, de primer ordre sempre que la discretització de les orientacions sigui superior a 2. Les simulacions de Monte Carlo s'han fet en el cas de 4 possibles direccions, i s'obté que la transició nemàtica-isotròpica és de primer ordre d'acord amb camp mitjà i amb els resultats experimentals (Per exemple: [Rojas et al. 1987]). Aquest acord però cal consi derar-lo com una casualitat més que com un acord físic a causa dels efectes de la discretització orientacional abans esmentats.

Per a la transició smèctica- nemàtica, en canvi, els resultats de camp mitjà suggereixen que és sempre contínua (tipus Ising). La

simulació de Monte Carlo dóna també aquest resultat sempre que les dues transicions estiguin suficientment separades. Per contra quan ambdues transicions són properes, la transició Smèctica-Nemàtica mostra un comportament de tipus primer ordre que es delata per la histèresi que presenta el paràmetre d'ordre posicional.

Un estudi detallat dels exponents crítics mostra com quan les transicions estan separades l'exponent crític efectiu β associat a la transició posicional és, dins de la incertesa del mètode, $1/8$ que és l'esperat al model d'Ising, i en canvi a mesura que les transicions s'aproximen presenta una variació contínua cap a valors molt més petis o nuls. Aquest comportament és possiblement causat per un efecte de "crossover" produït per la presència d'un punt tricrític en el qual la transició passa d'ésser contínua a primer ordre. Aquest punt tricrític també ha estat trobat experimentalment mitjançant tècniques calorimètriques (per exemple Stine K.J. i Garland C.W. 1989). Alguns resultats experimentals molt recents (M.A.Anisimov et al. 1990) apunten però cap a les idees proposades per (Halperin B.I., Lubensky T.C. i Ma S.K. 1974) segons les quals el punt tricrític és, de fet, aparent i que la transició de fase Smèctica-Nemàtica és sempre de primer ordre, encara que molt feble. Els efectes de mida finita i de les correlacions temporals prop de les transicions fan impossible discernir aquests detalls amb les nostres simulacions igual que passa en els experiments calorimètrics clàssics. Unicament estudis de la dinàmica del moviment de les interfases poden aportar alguna llum al problema [Cladis P.E. et al. 1989].

BIBLIOGRAFIA

Anisimov M.A., Cladis P.E., Gorodetskii E.E., Huse D. A., Podneks V.E., Taratuta V.G. van Saarloos W. i Voronov V.P. (1990), Phys. Rev. A41, 6749-6762.

Cladis P.E., van Saarloos W., Huse D.A., Patel J.S., Goodby J.W. i Finn P.L. (1989), Phys. Rev. Lett. 62, 1764-1767.

Cuesta J.A. i Frenkel D. (1990), Phys. Rev. A42, 2126-2136.

Fabri U. i Zannoni C. (1986), Molec. Phys. 58, 763-788.

Halperin B.I., Lubensky T.C. i Ma S.K. (1974), Phys. Rev. Lett. 32, 292-295.

Johnson D.L. (1983), Jour. Chimie Physique 80, 45-51.

Lebwohl P.A. i Lasher G. (1972), Phys. Rev. A6, 426-429.

Lubensky T.C. (1983), Journ. Chimie Physique. 80, 31-43.

Maier V.W. i Saupe A. (1958), Z Naturforschg. 13a, 564-566.

McMillan W.L. (1971), Phys. Rev. A4, 1238-1246.

Mermin N.D. (1968), Phys. Rev. 176, 250-254.

Palfy-Muhoray P. i Bergersen B. (1987), Phys. Rev. A35, 2704-2708.

Rojas E., Salan J., Cesari E., Font J., Muntasell J. i Tamarit J.Ll. (1987), Thermochemica Acta 119, 301-310.

Somoza A.M. i Tarazona P. (1988), Phys. Rev. Lett. 61, 2566-2569.

Stine K.J. i Garland C.W. (1989), Phys. Rev. A39, 3148-3156.

Stroobants A., Lekkerkerker H.N.W. i Frenkel D. (1986), Phys. Rev. Lett. 57, 1452-1455.

Taylor M.P., Hentschke R. i Herzfeld J. (1989), Phys. Rev. Lett. 62, 800-803.

Lattice-gas model of orientable molecules: Application to liquid crystals

We have analyzed a two-dimensional lattice-gas model of cylindrical molecules which can exhibit four possible orientations. The Hamiltonian of the model contains positional and orientational energy interaction terms. The ground state of the model has been investigated on the basis of Karl's theorem. Monte Carlo simulation results have confirmed the predicted ground state. The model is able to reproduce, with appropriate values of the Hamiltonian parameters, both, a smectic-nematic-like transition and a nematic-isotropic-like transition. We have also analyzed the phase diagram of the system by mean-field techniques and Monte Carlo simulations. Mean-field calculations agree well qualitatively with Monte Carlo results but overestimate transition temperatures.

I. INTRODUCTION

A wide variety of physical systems show properties which may be understood as arising from the interaction of two or more ordering modes. These coupling effects lead to phase diagrams displaying a rich variety of structures. In recent years, many interesting examples have been found in general fields such as magnetism, superconductivity, structural transitions, etc.

Different general studies of systems presenting two ordering modes have been carried out by means of the Landau theory¹⁻³ and have shown that when one of the order parameters vanishes the other one presents some kind of discontinuity. In the case of magnetic alloys microscopic models based on generalized Ising models have been formulated.^{4,5} These models have been solved using different kinds of mean-field approximations and the Monte Carlo simulation technique.

Among the systems that exhibit the above-mentioned behavior, liquid crystals⁶ present a great deal of interest for their multiple applications. These complex systems are basically constituted of rodlike (or disklike) molecules. At low temperatures the system exhibits different crystalline solid phases. In the smectic phase, at higher temperatures, the molecules are oriented parallel to a preferred axis and show some long-range positional order. For example, for the so-called smectic-*A* phase, the center of mass of the molecules sits on planes perpendicular to the preferred axis. These planes can move freely one over the other, and the viscosity is low in the direction of the planes. In the nematic phase, at still higher temperatures, the center of mass of the molecules is placed completely at random, but the system preserves the long-range orientational order. Finally, when not only the positional, but also the orientational order disappears, the isotropic liquid is obtained.

Different microscopic models have been formulated for the study of liquid crystals. On the one hand, the Maier-Saupe model⁷ attempts to describe the nematic-isotropic liquid phase transition. In the original form it has been solved using mean-field approximations. Lebwohl and

Lasher apply first the Monte Carlo simulation technique⁸ to a lattice version of the model. Later, more accurate simulations⁹ have proved that this model contains basically the real orientational interaction between the molecules.

On the other hand, the smectic-nematic phase transition is commonly studied using models of hard cylinders. The original model was formulated by Onsager,¹⁰ and has been simulated numerically by molecular dynamics¹¹ and by the Monte Carlo method.¹²

Some models try to explain simultaneously both the smectic-nematic and the nematic-isotropic transitions. With this idea, the Maier-Saupe model has been reformulated by McMillan,¹³ who introduced a short-range positional interaction in a nonlattice model, which has been solved in the mean-field approximation. Heilmann and Lieb have proposed a lattice model with positional and orientational interactions between the molecules.¹⁴ The model has been studied in two and three dimensions. In the two-dimensional (2D) case the molecules can only be oriented in two perpendicular orientations in the square lattice.

The purpose of this paper is to present a 2D model able to reproduce these two transitions, and analyze their properties. The model is based on a lattice-gas model of cylindrical molecules with orientational degrees of freedom and it represents a first approximation towards the modeling and the complexity displayed by real systems.

The outline of the paper is as follows. In Sec. II we introduce the model mathematically and study its ground state. In Sec. III we present the mean-field solution of the model, and in Sec. IV this solution is compared with the results obtained using the Monte Carlo method. Finally, in Sec. V we summarize the conclusions of the work.

II. MODEL

For simplicity we will restrict ourselves to a two-dimensional square lattice with N_s sites per side and parameter a . The scheme we will reproduce with our model

is presented in Fig. 1. At low temperatures the system exhibits positional and orientational long-range order [Fig. 1(a)]. This phase will represent the smectic phase. At T_p the positional order vanishes and the smectic phase transforms to a nematic one [Fig. 1(b)]. Finally, at a higher temperature, T_o , the orientational order disappears and the isotropic liquid is obtained [Fig. 1(c)]. We will study also the case $T_o < T_p$. This situation would schematically correspond to the case of the so-called plastic crystals.

In each site i of the lattice ($i = 1, \dots, N$; $N = N_s \times N_s$) we define two variables S_i and θ_i . $S_i = +1$ when the i site is occupied by a molecule and $S_i = 0$ otherwise. θ_i (defined only if $S_i = 1$), represents the angular orientation of a molecule. A particular configuration of the lattice will be completely specified when the set of variables $\{S_i, \theta_i\}$ for all the lattice sites is known.

The Hamiltonian of our model is constituted by a positional interaction term plus an orientational interaction term:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_o.$$

On the basis of the lattice-gas model,¹⁵ the positional interaction between molecules is chosen as

$$\mathcal{H}_p = \frac{1}{2} J \sum_{i,j}^{NN} S_i S_j, \quad (1)$$

where the summation is made over all the different nearest-neighbor (NN) pairs. Taking $J > 0$, the lattice-gas model could be reduced to an Ising model and solved exactly.¹⁶ This model shows a phase transition from an antiferromagnetic positionally ordered state to a disordered state.

We will add now an orientational interaction guided by the Maier-Saupe model.⁷ Originally this is a 3D model with nonpolar NN interactions. The corresponding Hamiltonian reads

$$\mathcal{H}_o = \frac{1}{2} K \sum_{i,j}^{NN} P_2(\cos\theta_{ij}), \quad (2)$$

where $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ and θ_{ij} is the angle between two NN molecules. This model has a transition between an orientationally ordered state and a disordered state (corresponding to the nematic-isotropic transition).

In our case, we will adapt it to two dimensions and we

will assume that only four different orientations are allowed. The rotation symmetry of the continuous angular model is changed by the discrete symmetry of the invariance group of the octagon.

If we take the vertical direction as a reference, θ_i (see Fig. 2) will take values $0, \pi/4, \pi/2, -\pi/4$. Also, θ_{ij} is reduced to $\theta_i - \theta_j$ as a consequence of the change in the dimension of the system. In the original 3D and continuous Maier-Saupe model, the mean value of $P_2(\cos\theta_{ij})$, $\langle P_2(\cos\theta_{ij}) \rangle$, is used as the order parameter. If we want to maintain this, the discretization of the orientations implies changing P_2 by $P(x) = 2x^2 - 1$. With this change $\langle P(x) \rangle$ takes a 0 value in the disordered state and 1 in the completely ordered one.

We will use the following notation:

$$\sigma_i = 3 - \frac{4\theta_i}{\pi}, \quad (3)$$

which will take the values 1, 2, 3, and 4 for the different values of θ_i (see Fig. 3). Now $P(\theta_i - \theta_j)$ will be written as $P(\sigma_i, \sigma_j)$. At this point we are able to propose the complete Hamiltonian for our model as follows:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left[J \sum_{i,j}^{NN} S_i S_j + K_1 \sum_{i,j}^{NN} S_i S_j P(\sigma_i, \sigma_j) + K_2 \sum_{i,j}^{NNN} S_i S_j P(\sigma_i, \sigma_j) \right]. \quad (4)$$

The first term is a lattice-gas positional interaction, the second one is a NN orientational interaction, and the third represents the next-nearest-neighbor (NNN) orientational interactions. The last term has been found to be necessary for stabilizing a ground state with orientational and positional order as we will see in Sec. II A.

We can reduce the number of parameters of the model using the dimensionless quantities

$$\mathcal{H}^* = \frac{\mathcal{H}}{J}, \quad K_1^* = \frac{K_1}{J}, \quad K_2^* = \frac{K_2}{J}, \quad T^* = \frac{k_B T}{J},$$

where k_B is the Boltzmann constant. With this notation

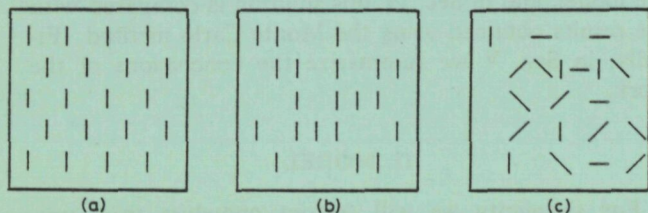


FIG. 1. Schematic picture of the behavior of the presented model that is applicable to liquid crystals. (a) Positional and orientational ordered phase (smectic). (b) Only positional ordered phase (nematic). (c) Completely disordered phase (isotropic).

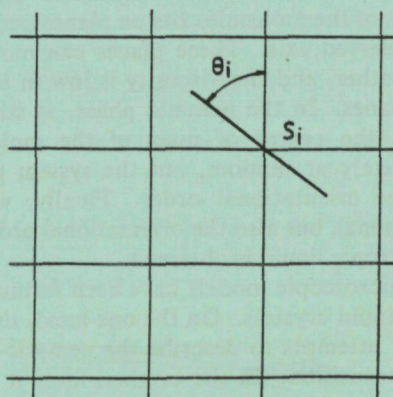


FIG. 2. Variables defined on the two-dimensional square lattice. S_i takes values 1 or 0 if the i site is occupied or not by a molecule. θ_i is the angular orientation of the molecule.

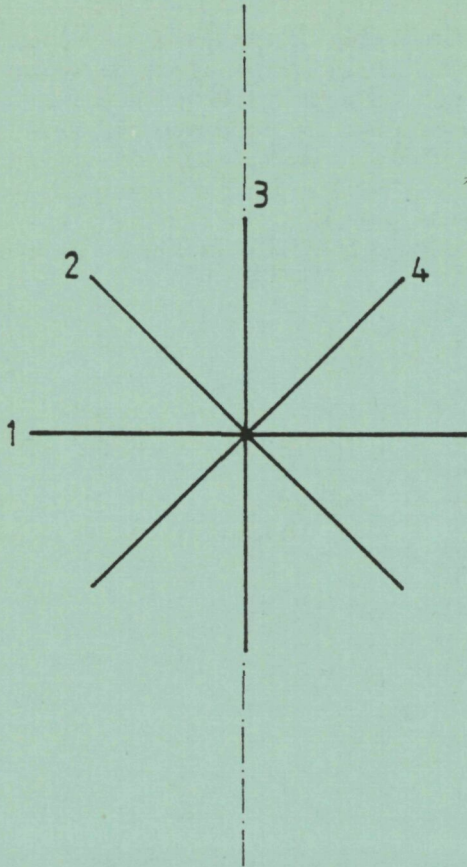


FIG. 3. Discretization of the orientations of the molecules. The number shows the values of σ_i associated with each direction.

the energy depends on only two parameters:

$$\mathcal{H}^* = \frac{1}{2} \left[\sum_{i,j}^{NN} S_i S_j + K_1^* \sum_{i,j}^{NN} S_i S_j P(\sigma_i, \sigma_j) + K_2^* \sum_{i,j}^{NNN} S_i S_j P(\sigma_i, \sigma_j) \right]. \quad (5)$$

Note that this energy may be simply written in the form

$$\mathcal{H}^* = \frac{1}{2} \left[\sum_{i,j}^{NN} \alpha_{ij}^1 S_i S_j + \sum_{i,j}^{NNN} \alpha_{ij}^2 S_i S_j \right], \quad (6)$$

with $\alpha_{ij}^1 = 1 + K_1^* P(\sigma_i, \sigma_j)$ and $\alpha_{ij}^2 = K_2^* P(\sigma_i, \sigma_j)$.

A. Ground state

Knowledge of the ground state of the system is necessary if we want, as a first step, to solve the model using the mean-field theory. We are looking for the configuration $\{S_i, \sigma_i\}$ that minimizes the energy given by expression (5). The standard minimization method based on analytical derivation is not impossible but is very complicated. For this reason we have used a different method based on Karl's theorem.¹⁷ Karl proposed that if the interaction between atoms in a lattice system is symmetric and is restricted to NN only, the ground state has a

translational symmetry with parameter $2a$. With NNN interactions (as in our case) the theorem is still true if the interaction is weak enough and probably even if the NNN is of the same order as the NN interaction and has the same sign. When interactions are competing (as in an ANNNI model¹⁸) longer modulated structures could minimize the energy. Using this result and keeping in mind its limitations, we have prepared a computer program for searching the ground state of the system. The program tests the 5^4 possible configurations with $2a$ translational symmetry, and evaluates the corresponding energy. In Fig. 4 we present the phase diagram at $T^* = 0$ obtained for the cases $J^* > 0$ [Fig. 4(a)] and $J^* < 0$ [Fig. 4(b)]. For the present work we will restrict our discussion to the case $J^* > 0$.

Looking at Fig. 4(a) we observe that the zone we are interested in is zone A, since in this zone the particle density is 0.5 and by increasing the temperature it is reasonable that a positional disorder appears. In the B and C

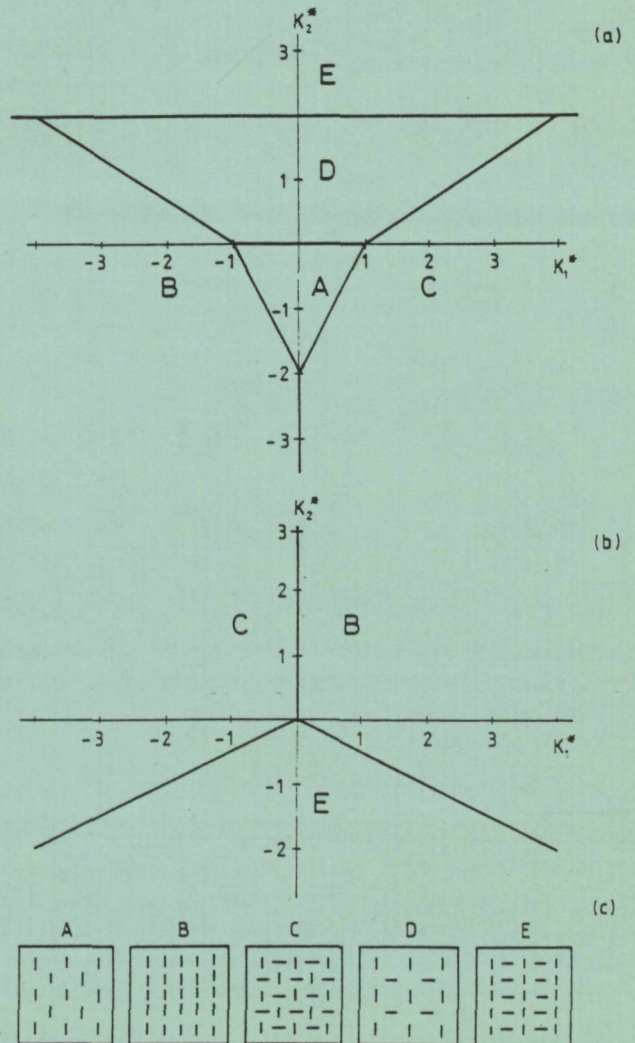


FIG. 4. Phase diagram of the model at $T=0$ calculated by using Karl's theorem. (a) Case $J > 0$. (b) Case $J < 0$. [In case (b) K_1^* and K_2^* are defined as $K_1/|J|$ and $K_2/|J|$.] (c) Structure of the phases in the different regions.

zones, the lowest energy state is reached with a particle density equal to 1, and when working with a lower density (0.5, for example) we will find a clustering tendency. The existence of an energy associated with the boundaries limiting these clusters enables us to extend slightly the A phase into B and C zones.

The role played by the NNN interaction term in the Hamiltonian is clearly seen when looking at the A phase: it stabilizes the orientational order at $T^*=0$. It should be noticed that in the top-left and bottom-right quadrants, Karl's theorem is not applicable; however, the states A , B , and C represented in Fig. 4(a) have been corroborated by means of Monte Carlo simulations as we will discuss in Sec. IV.

Finally, it is worth noting the existence of a high degeneration of the ground state concerning the zone we are dealing with (the A zone). On the one hand, there is a symmetry in exchanging the occupied sublattice with the empty one, and on the other hand, there are four possible orientations, all with the same energy.

III. MEAN-FIELD SOLUTION

In order to obtain the solution of the model, on the basis of the mean-field approximation, we will introduce the notation based on the occupation numbers. Once the ground state is known, we can divide the system into two sublattices which will be called $+$ (occupied) and $-$ (nonoccupied). Then, we define N_σ^+ and N_σ^- as the number of particles with orientation σ , in the $+$ or $-$ sublattice, respectively. It is clear that these quantities must verify:

$$\sum_{\sigma=1}^4 (N_\sigma^+, N_\sigma^-) = N_p, \quad (7)$$

where $N_p = cN$ is the number of particles and c is the density. As we are interested in a ground-state-type A , we will take $c=0.5$.

The mean-field approximation is applied by substituting the NN or NNN interaction effects on a molecule in the i site, respectively, by

$$\sum_{\text{NN}} S_j = \begin{cases} \frac{2q_1}{N} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^+ & \text{if site } i \text{ is in the } - \text{ sublattice} \\ \frac{2q_1}{N} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^- & \text{if site } i \text{ is in the } + \text{ sublattice,} \end{cases}$$

$$\sum_{\text{NN}} S_j P(\sigma_i, \sigma_j) = \begin{cases} \frac{2q_1}{N} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^+ P(\sigma_i, \sigma) & \text{if site } i \text{ is in the } - \text{ sublattice} \\ \frac{2q_1}{N} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^- P(\sigma_i, \sigma) & \text{if site } i \text{ is in the } + \text{ sublattice,} \end{cases}$$

$$\sum_{\text{NNN}} S_j P(\sigma_i, \sigma_j) = \begin{cases} \frac{2q_2}{N} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^- P(\sigma_i, \sigma) & \text{if } i \text{ is in the } - \text{ sublattice} \\ \frac{2q_2}{N} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^+ P(\sigma_i, \sigma) & \text{if } i \text{ is in the } + \text{ sublattice,} \end{cases}$$

where \sum_{NN} represents the sum over the q_1 NN of site i , and \sum_{NNN} the corresponding sum over the q_2 NNN. In our case $q_1 = q_2 = 4$.

We now assume that

$$P(\sigma, \sigma') = P(\sigma, 3)P(3, \sigma'), \quad (8)$$

which is an approximation commonly used in solving the Maier-Saupe model.^{6,13} Note that we have supposed that at $T^*=0$, the molecules are in the $+$ sublattice and oriented in direction 3. We also assume that directions 2 and 4 are completely equivalent since there is no reason for this symmetry to be broken. Under these conditions

$$N_2^+ = N_4^+, \quad N_2^- = N_4^- \quad (9)$$

With these variables we are able to define the order parameters of our system. It is easy to see that we need five order parameters in order to characterize the phases

occurring in the present model. We have chosen them as follows:

$$m_p = \frac{\sum_{\sigma} N_{\sigma}^+ - \sum_{\sigma} N_{\sigma}^-}{N_p},$$

$$m_1^+ = \sum_{\sigma} N_{\sigma}^+ P(3, \sigma) = (N_3^+ - N_1^+) / N_p,$$

$$m_2^+ = (N_3^+ - N_2^+) / N_p, \quad (10)$$

$$m_1^- = (N_3^- - N_1^-) / N_p,$$

$$m_2^- = (N_3^- - N_2^-) / N_p.$$

The first one, m_p , describes the positional order, and the rest are orientational order parameters. This set of orientational order parameters will be denoted by \mathbf{m}_o , and the complete set of order parameters (m_p, \mathbf{m}_o) by \mathbf{m} .

According to the ground state studied before, at $T^*=0$, $m_p=1$ (or -1 if the sublattice $-$ is the occupied one), $m_1^+=m_2^+=1$ (if the direction of the molecules is 3), and the remaining order parameters vanish, whereas in the completely disordered state, all the order parameters vanish.

With these order parameters, in the mean-field approximation the energy of the system takes the form

$$E^*=(1-m_p^2)+4K_1^*m_1^+m_1^-+2K_2^*(m_1^{+2}+m_1^{-2}). \quad (11)$$

It is worth noting that in the mean-field approximation there is no interaction between the orientational order parameters and the positional one. All coupling effects, will come from the entropy S^* , evaluated as

$$S^*=\ln W, \quad (12)$$

where

$$W(N_\sigma^+, N_\sigma^-)=\frac{N_p!}{\prod_\sigma (N_\sigma^+!) \left[N_p - \sum_\sigma N_\sigma^+ \right]!} \times \frac{N_p!}{\prod_\sigma (N_\sigma^-!) \left[N_p - \sum_\sigma N_\sigma^- \right]!}. \quad (13)$$

S^* can be expressed as a function of the order parameters using (7), (9), and (10). Then the free energy $F^*=E^*-T^*S^*$ is written as

$$\begin{aligned} F^*(m_p, m_1^+, m_2^+, m_1^-, m_2^-) &= (1-m_p^2) + 4K_1^*m_1^+m_1^- + 2K_2^*(m_1^{+2} + m_1^{-2}) \\ &+ T^* \left(\frac{1}{4} \left[\frac{1}{2}(1+m_p) - 3m_1^+ + 2m_2^+ \right] \ln \left\{ \frac{1}{4} \left[\frac{1}{2}(1+m_p) - 3m_1^+ + 2m_2^+ \right] \right\} \right. \\ &+ \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2}(1+m_p) + m_1^+ - 2m_2^+ \right] \ln \left\{ \frac{1}{4} \left[\frac{1}{2}(1+m_p) + m_1^+ - 2m_2^+ \right] \right\} \\ &+ \frac{1}{4} \left[\frac{1}{2}(1+m_p) + m_1^+ + 2m_2^+ \right] \ln \left\{ \frac{1}{4} \left[\frac{1}{2}(1+m_p) + m_1^+ + 2m_2^+ \right] \right\} \\ &+ \frac{1}{2}(1-m_p) \ln \left[\frac{1}{2}(1-m_p) \right] \Big) \\ &+ T^*(\text{the same but } m_p \rightarrow -m_p, m_1^+ \rightarrow m_1^-, m_2^+ \rightarrow m_2^-). \end{aligned} \quad (14)$$

Now F^* must be minimized with respect to the five order parameters in order to obtain the equilibrium configuration at each temperature. We have used two methods. On the one hand, we have solved numerically the set of five nonlinear coupled equations which are obtained from

$$\begin{aligned} \frac{\partial F^*}{\partial m_p} &= 0, \quad \frac{\partial F^*}{\partial m_1^+} = 0, \quad \frac{\partial F^*}{\partial m_1^-} = 0, \\ \frac{\partial F^*}{\partial m_2^+} &= 0, \quad \frac{\partial F^*}{\partial m_2^-} = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

In fact, this set of five equations reduces to three because two of them can be reduced to

$$\begin{aligned} m_1^+(1+m_p) + 2(m_1^+)^2 &= 2m_2^+(1+m_p), \\ m_1^-(1-m_p) + 2(m_1^-)^2 &= 2m_2^-(1-m_p). \end{aligned} \quad (16)$$

On the other hand, we have directly minimized F^* by means of a computational program that uses the SIMPLEX method to find the absolute minimum of a given function. This method finds the stable solution directly. With the first method the stability must be studied with the second derivatives of F^* .

Let us comment on some simple solutions.

(a) $\mathbf{m}=(0,0,0,0)$. This solution is always an extreme of the function F^* , for all the possible values of the parameters K_1^* and K_2^* , but it is only stable at high temperatures as we will see later.

(b) $\mathbf{m}=(m_p, 0, 0, 0)$. If we restrict ourselves to these kinds of solutions, Eqs. (15) can be easily simplified to the following expression:

$$\exp \left[\frac{2m_p}{T^*} \right] = \frac{1+m_p}{1-m_p}. \quad (17)$$

By expanding in series both sides of this equation, for $m_p \rightarrow 0$, we can find the temperature T_p^* , at which m_p vanishes while $m_o=0$. For all possible values of K_1^* and K_2^* , $T_p^*=1$. This is obviously the mean-field transition temperature of the 2D lattice-gas model with only NN interactions.

(c) $\mathbf{m}=(0, \mathbf{m}_o)$. In this case we can also easily find the variation of the order parameters with temperature. Taking into account Eqs. (16), we need to solve only two equations. If we do not consider degenerated configurations, there are two possible solutions: (1) $m_1^+=m_1^-$ and (2) $m_1^+=-m_1^-$. In this case it is also possible to find the temperature T_o^* at which the orientational order parameters vanish while $m_p=0$. A straightforward calculation leads to

$$T_o^* = -(K_1^* + K_2^*) \quad (18)$$

for solution (1) and

$$T_o^* = K_1^* - K_2^* \quad (19)$$

for solution (2).

In the general case it is not possible to find the transition temperatures analytically. In Figs. 5-8 we have represented the four possible solutions calculated by the method of directly minimizing F^* . In the cases $m_p=0$ and $\mathbf{m}_o=0$, the transition temperatures T_p^* and T_o^* correspond well with those calculated analytically at points (b) and (c). We have only represented m_p , m_1^+ , and m_1^- as a function of temperature. In Fig. 9 we indicate the region