

Introducción a las transiciones de fase y a su simulación

David P. Sanders

Departamento de Física, Facultad de Ciencias
Universidad Nacional Autónoma de México
04510 México D.F., México
dps@fciencias.unam.mx
<http://sistemas.fciencias.unam.mx/~dsanders>

1 Introducción

Todos estamos familiarizados con algunas transiciones de fase. Por ejemplo, tomemos agua a temperatura ambiente (20°C). Si la metemos al refrigerador, su temperatura baja a 10°C , mientras que si la calentamos para tomar una ducha, sube a 50°C . En los dos casos, sus propiedades físicas, por ejemplo su viscosidad y su calor específico, cambian un poco, pero no mucho. Cuando cambiamos los parámetros físicos, por ejemplo la temperatura, de un sistema, sin que sus propiedades físicas sufran un cambio dramático, decimos que el sistema se queda en la misma *fase*.

Sin embargo, si la calentamos hasta 100°C , ahora sí pasa algo dramático: se forman burbujas de vapor de agua en todas partes, y finalmente el agua se convierte por completo en gas. La composición química del agua sigue siendo lo mismo, pero la *estructura* o la *forma* de la organización macroscópica ha cambiado – decimos entonces que el sistema ha pasado por una *transición de fase*, y ahora se encuentra en una *fase* distinta, o un *estado macroscópico* distinto.

Si ahora bajamos la temperatura del agua a 0°C , entonces es bien conocido que ocurre otro cambio de estado –es decir, otra transición de fase–: la estructura del agua cambia a una fase cristalina, el hielo. Sin embargo, esto no es del todo cierto: si metemos una botella de agua pura en el congelador, puede alcanzar una temperatura *menor* que 0°C , sin que se congele: se dice que el agua es *sobreenfriada*. Pero si luego se golpea ligeramente la botella, entonces el agua se convierte de inmediato a hielo. Eso indica que las transiciones de fase son más complicadas de lo que parecen.

Otro ejemplo sorprendente de una transición de fase que es muy visual son las aleaciones con memoria de forma (“shape memory alloys”). Estas aleaciones, por ejemplo de níquel y titanio, tienen dos estructuras cristalinas microscópicas –es decir, dos fases– distintas a distintas temperaturas. Se prepara una muestra de alambre a una temperatura alta con una forma dada. Si se baja la temperatura, entonces el metal adopta otra estructura, que es flexible, así que se puede deformar la forma del alambre. Sin embargo, si volvemos a subir la temperatura, por ejemplo pasando sobre el material una llama de un encendedor, entonces el material vuelve a cambiar de fase, y recupera su forma original. Esta propiedad ya se utiliza para aplicaciones industriales.

1.1 Meta del curso

La meta de este mini-curso es la de dar una introducción a las transiciones de fase y a su simulación por computadora. El enfoque es el de modelos sencillos que exhiben distintos tipos de transiciones de fase, estudiándolos a través de simulaciones numéricas, y viendo como las transiciones de fase influyen en las propiedades observadas en estas simulaciones. Estos métodos numéricos han tenido mucho éxito en los últimos cuarenta años, y junto con enfoques analíticos aproximados nos han proporcionado una gran cantidad de información sobre las propiedades de las transiciones de fase.

2 La física estadística

Para poder entender las transiciones de fase, que son fenómenos al nivel *macroscópico*, resulta necesario adoptar un punto de vista *microscópico*, viendo las propiedades de los átomos o moléculas que constituyen el material. Recordemos al respecto las palabras del famoso físico estadounidense Richard P. Feynman (1918–1988; premio Nobel 1965), en el primer capítulo de sus *Lectures on Physics*:

If, in some cataclysm, all scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generation of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis (or atomic fact, or whatever you wish to call it) that *all things are made of atoms — little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another*. In that one sentence you will see an enormous amount of information about the world, if just a little imagination and thinking are applied.

[Si, en algún cataclismo, todo el conocimiento científico se destruyera, y solamente una frase se pudiera pasar a la siguiente generación de creaturas, ¿qué constatación contendría la mayor cantidad de información en el número mínimo de palabras? Yo creo que es la hipótesis atómica (o el hecho atómico, o como quiera que se llame), que *todas las cosas están hechas de átomos – pequeñas partículas que se mueven constantemente y para siempre, atrayéndose cuando están cerca las unas a las otras, pero repelándose cuando se comprimen las unas contra las otras*. En esta sola frase, se puede ver una cantidad enorme de información sobre el mundo, si se aplica solamente un poco de imaginación y pensamiento.]

Aplicando esto a las transiciones de fase, podemos reinterpretar las distintas formas macroscópicas de las distintas fases como *estructuras distintas* al nivel microscópico, es decir como distintas formas de arreglar los átomos que constituyen la sustancia. La relación entre las propiedades microscópicas y macroscópicas nos proporciona la *física estadística*. Es una teoría estadística, porque es necesario tomar *promedios* para poder relacionar las propiedades de un número de átomos del orden de 10^{23} con el comportamiento macroscópico observado en el sistema entero. La física estadística forma una parte muy importante de nuestro conocimiento del mundo.

3 Modelo de un fluido monatómico

Para llegar a un entendimiento de las propiedades de las transiciones de fase desde un enfoque microscópico, es necesario usar modelos simplificados. Empecemos con un modelo microscópico

de un fluido monatómico, por ejemplo el argón. Escogemos el argón porque es uno de los fluidos más sencillos de modelar, dado que sus partículas elementales son átomos esféricos que no forman moléculas.

Supongamos que hay N partículas, y que la partícula i tiene vector de posición \mathbf{r}_i y momento \mathbf{p}_i . La dinámica del sistema está dada por el Hamiltoniano

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) := K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}), \quad (1)$$

donde $\mathbf{r} := (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ representa las posiciones de todas las partículas, y $\mathbf{p} := (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ sus momentos. $K(\mathbf{p})$ es la energía cinética del sistema, que depende nada más de los momentos, y $U(\mathbf{r})$ es la energía potencial, que depende nada más de las posiciones. Recordemos que el Hamiltoniano nos da la energía total de una configuración microscópica dada de un sistema.

La energía potencial proviene de las *interacciones* entre las partículas, y se puede escribir cómo

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_j u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_j \sum_k u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2)$$

Aquí, u_n es una función de interacción entre n partículas. El término más sencillo es $u_1(\mathbf{r}_i)$, que representa una contribución a la energía proveniente de la posición de la partícula i en un campo externo. En este caso, la energía debida al campo al interactuar con una de las partículas no se ve afectada por la presencia de las otras partículas, y por lo tanto se puede escribir como una función de una partícula nada más. Un ejemplo es la energía potencial debida a un campo gravitacional, que daría una contribución $u_1(\mathbf{r}_i) = mgr_{i,z}$, donde $r_{i,z}$ es el componente de \mathbf{r}_i en la dirección vertical.

La contribución más importante en la energía de interacción proviene de las interacciones entre *pares* de partículas. Para partículas esféricas, la interacción $u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, que es una función de las posiciones de las partículas números i y j , depende nada más de la distancia $r_{ij} := \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$ entre ellas. Para los sistemas que consideraremos, las interacciones u_n para $n > 2$ son pequeñas, y pueden incorporarse en el término u_2 . Sin embargo, estos términos pueden llegar a ser importantes, por ejemplo en los sistemas coloidales. Así llegamos a la siguiente expresión para la energía potencial del sistema:

$$U(\mathbf{r}) := \sum_i \sum_{j>i} u(r_{ij}). \quad (3)$$

Tomamos $j > i$ en la segunda suma para evitar contar dos veces el mismo par de partículas.

3.1 Potencial modelo: el potencial de Lennard-Jones

Ahora hay que fijar el potencial de interacción por pares $u(r)$ que corresponde al sistema de interés, donde r es la distancia entre dos átomos. ¿Cómo interactúan entre sí dos átomos de argón? Cuando están muy lejos el uno del otro, no interactúan, así que $u(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$. Cuando están muy cerca el uno del otro, se repelan fuertemente, por el traslape de sus nubes de electrones. A distancias intermedias se atraen ligeramente por la *fuerza de Van der Waals* (o de *dispersión*): fluctuaciones en la posición de la nube de electrones de un átomo inducen un pequeño dipolo eléctrico, que a su vez induce un dipolo en un átomo cercano, creando una ligera atracción coulombica entre los dos átomos. La energía de esta interacción se puede calcular usando métodos de la mecánica cuántica, y se demuestra que decae con la distancia r como r^{-6} .

Por lo tanto, podemos modelar la interacción entre dos átomos de argón a una distancia r con el llamado *potencial de Lennard-Jones*:

$$u_{\text{LJ}}(r) := 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (4)$$

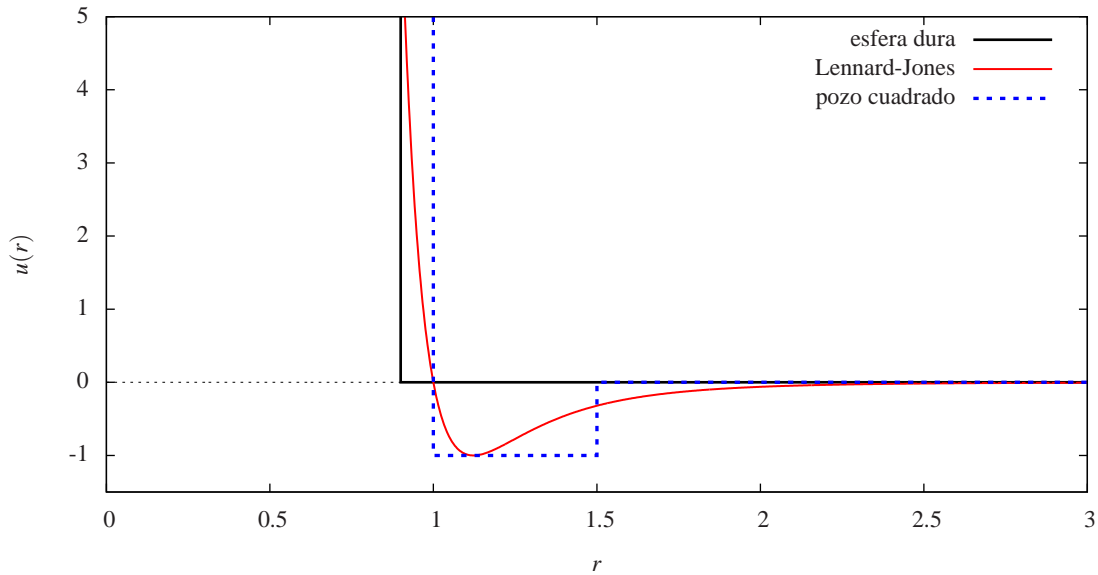


Figure 1: Los potenciales de Lennard-Jones, del pozo cuadrado, y de esfera dura.

El segundo término es el de atracción, mientras que el primero modela la repulsión a distancias cortas. La elección del potencial 12 en este término no proviene de ningún cálculo –simplemente hace más fácil los cálculos numéricos usando este potencial, dado que el primer término se puede calcular como el cuadrado del segundo.

El potencial de Lennard-Jones tiene un *pozo* de profundidad ϵ , que modela el hecho de que a los átomos les “gusta” encontrarse a una distancia particular de los otros átomos a su alrededor. El parámetro σ corresponde aproximadamente a esta distancia óptima que minimiza la energía potencial. La figura 1 muestra el potencial en unidades tales que $\epsilon = \sigma = 1$.

3.2 Potenciales simplificados

El potencial de Lennard-Jones se acerca bastante bien al potencial real (efectivo) del argón y de otros átomos y moléculas sencillos. Sin embargo, sigue siendo bastante complicado entender sus propiedades, tanto por simulación como por cálculos analíticos. Por lo tanto, conviene considerar potenciales más sencillos que puedan actuar como sistemas modelos, para entender como el potencial afecta el comportamiento observado de un sistema.

Pozo cuadrado Podemos simplificar el potencial al restringirlo a que tome un número finito de valores, tal que aproxima el potencial de Lennard-Jones. Un ejemplo es el siguiente

$$u_{pc}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{if } r < a \\ -\epsilon, & \text{if } a < r < b \\ 0, & \text{if } r > b. \end{cases} \quad (5)$$

El primer término impide que otra partícula llegue a una distancia menos que a , por lo cual decimos que las partículas tiene un *núcleo duro*. Si dos partículas se encuentran a una distancia relativa intermedia (entre a y b), entonces se atraen con energía $-\epsilon$; si se encuentran muy lejos el uno del otro,

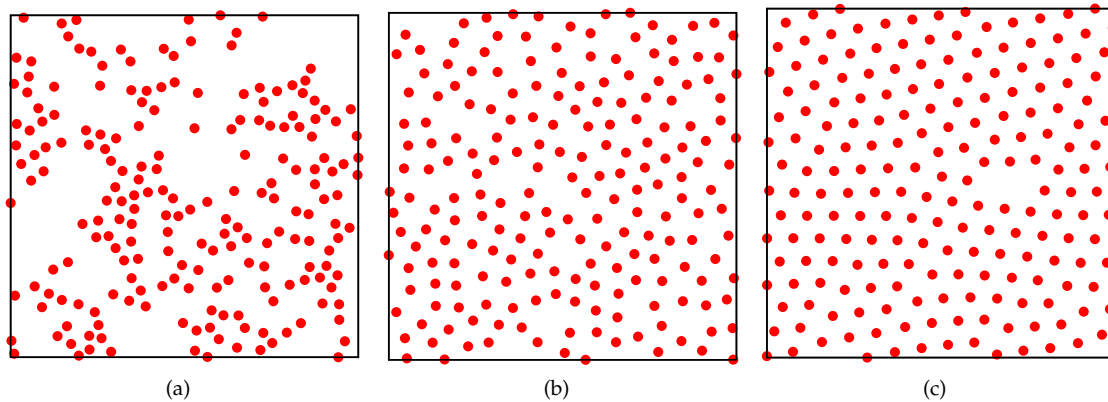


Figure 2: Configuraciones de un sistema de 200 partículas interactuando entre sí con el potencial de Lennard-Jones. Se ven tres fases para disintos valores de la temperatura T y de la densidad ρ : (a) gas; (b) líquido; y (c) sólido cristalino.

entonces ya no se ven. Este potencial se llama el *pozo cuadrado*, y se muestra en la figure 1, donde se puede ver que da una aproximación al potencial de Lennard-Jones.

Esferas duras Simplificando aún más, podemos eliminar por completo la parte atractiva del potencial, poniendo $\epsilon = 0$ en la ecuación (5). Terminamos con un núcleo duro repulsivo, es decir que las partículas interactúan como *esferas duras* (discos duros en dos dimensiones). Este modelo es probablemente el modelo más sencillo de partículas en un fluido –corresponde bastante bien a nuestra idea ingenua de átomos como bolitas que rebotan entre sí. La figura 1 también muestra este potencial.

3.3 Tipos de fase

¿Cuáles tipos de fases exhiben estos modelos? Se ha demostrado usando simulaciones que un fluido de discos duros exhibe dos fases: una fase fluida para densidades bajas, y una fase sólida para densidades altas, donde las partículas vibran alrededor de posiciones medias, pero no se pueden desplazar realmente: cada partícula está atrapada por una *caja* producida por las demás partículas que la rodean. La estructura de la fase sólida es cristalina, es decir las posiciones medias de las partículas forman una red regular como en un cristal real; se muestra en la figura 2 en el caso de un fluido de partículas con interacciones tipo Lennard-Jones.

El potencial de esferas duras es tan sencillo que no hay otra fase posible que una fluida y otra sólida. Por otro lado, el potencial del pozo cuadrado sí permite además una fase *líquida*. En una tal fase, las partículas ya no están confinadas a una sola posición –pueden desplazarse a través del sistema. Sin embargo, siguen teniendo una distancia media preferida de las partículas alrededor, y hay una estructura local más o menos bien definida.

Eso demuestra que una parte atractiva es necesaria para que un modelo tenga una fase líquida que difiere de la fase gaseosa. En general, se espera que también hay un sólido cuando la densidad es alta, dado que las partículas se repelan, y un gas para densidades bajas, con la posibilidad de un líquido entre los dos. Un fluido de partículas que se atraen a través del potencial de Lennard-Jones exhibe todas estas fases, como se muestra en la figura 2.

4 Reducción a modelos sobre red

Los modelos de fluidos de la sección anterior siguen siendo difícil de analizar. Por lo tanto, se han estudiado otros modelos que son aún más sencillos.

4.1 “Lattice-gas” (gas sobre red)

Tomando como motivación el modelo de pozo cuadrado, pasemos a un modelo que se ve muy distinto, pero que esperamos sea más fácil de analizar (y sí lo es, hasta cierto punto). Introducimos una *red* (“lattice”), que consiste en distintos vértices ligados por enlaces. Las partículas están restringidas a ocupar siempre los sitios de la red. Por lo tanto, ahora sus posiciones son variables que toman valores *discretos*. Eso nos da un modelo de “lattice-gas” (gas sobre red).

En este modelo, no puede haber más que una partícula en cada sitio, lo cual modela la *exclusión* en el modelo de pozo cuadrado, y dos partículas se atraen sólo si ocupan sitios vecinos en la red. La red más común que se ha utilizado es una red cuadrada en el plano, donde cada sitio tiene cuatro vecinos más cercanos. Para describir un estado del sistema, basta especificar cuales sitios están ocupados y cuales vacíos. Para hacerlo, ocupamos variables n_i : si el sitio i está ocupado, entonces ponemos $n_i = 1$; si el sitio está vacío, entonces $n_i = 0$.

En el caso más sencillo, imponemos que hay una interacción atractiva entre dos sitios i y j sólo si son sitios vecinos y si los dos están ocupados. Por lo tanto, cada par de sitios da una contribución a la energía total que se puede escribir como $-\epsilon n_i n_j$. Nótese que este término da bien 0 si n_i o n_j valen 0, mientras da -1 si los dos valen 1. El Hamiltoniano total del lattice-gas queda entonces como

$$\mathcal{H}(\mathbf{n}) = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j. \quad (6)$$

Aquí la notación $\sum_{\langle i,j \rangle}$ indica una suma sobre todos los pares de sitios vecinos, y $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_V)$ es la configuración completa del sistema, donde V es el volumen (número de sitios).

4.2 El modelo de Ising

Otro modelo, que parece muy diferente del lattice-gas a primera vista, es el *modelo de Ising*. Este modelo es uno de los más importantes en la física teórica, dado que fue el primer modelo para el cual se pudo demostrar que existiera una transición de fase. El modelo de Ising modela un imán. Otra vez tomamos una red, pero ahora cada sitio de la red está ocupado por un “espín” —una flecha que apunta para arriba o abajo. Estos espines modelan los electrones sin pareja en los átomos que tienen momentos magnéticos, por ejemplo el hierro. La red ahora modela el hecho de que los átomos se encuentran en un cristal, con una estructura regular.

Por efectos que se pueden describir con la mecánica cuántica —en particular, la *interacción de intercambio*— espines vecinos en la red se quieren alinear. Si notamos σ_i el valor del espín en el sitio i , que suponemos puede tomar los valores $+1$ y -1 , entonces llegamos al Hamiltoniano

$$\mathcal{H}(\sigma) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (7)$$

donde σ nota la colección de todos los espines, y J es la energía de interacción entre dos espines. En este caso, el término $\sigma_i \sigma_j$ es un producto de 1 s y -1 s, que da como resultado 1 si los dos espines

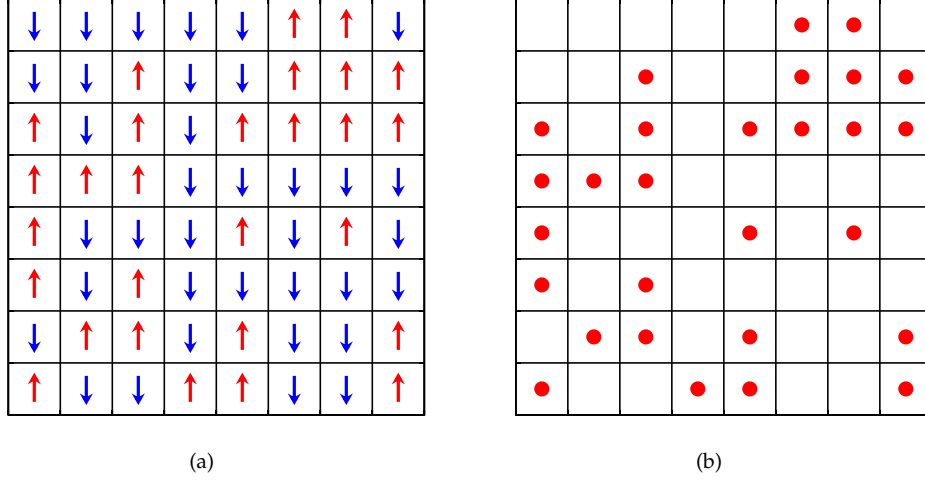


Figure 3: (a) Configuración aleatoria del modelo de Ising en una red cuadrada. Cada sitio de la red contiene un espín que puede apuntar para arriba o para abajo. (b) Configuración equivalente del lattice-gas, donde cada espín para arriba se ha reemplazado por una partícula, y cada espín para abajo por un vacante.

apuntan en la misma dirección, y -1 si apuntan en direcciones opuestas, así modelando bien la interacción deseada. Dado que es más favorable que los espines se alineen entre sí, en el estado de mínimo de energía, todos los espines estarán alineados.

4.3 Equivalencia de Ising con lattice-gas

Resulta que el modelo de Ising y el lattice-gas se pueden considerar equivalentes, en el sentido de que se puede mapear el uno al otro. Si reemplazamos cada espín para arriba por una partícula, y cada espín para abajo por un vacante, entonces llegamos a una configuración del lattice-gas, como se puede ver en la figura 3.

Las propiedades termodinámicas de los dos sistemas se pueden relacionar de la siguiente manera. Resulta necesario considerar el modelo de Ising con la adición de un campo magnético externo h . Esto se modela con un término adicional en el Hamiltoniano, donde el campo actúa sobre cada espín por separado, como vimos en el caso de un fluido:

$$\mathcal{H}(\sigma) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i. \quad (8)$$

Si notamos $E(\sigma)$ la energía de interacción entre los espines de la configuración σ , y $M(\sigma)$ la magnetización de la misma configuración, entonces tenemos

$$E(\sigma) := - \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j; \quad (9)$$

$$M(\sigma) := \sum_i \sigma_i, \quad (10)$$

y por lo tanto podemos escribir el Hamiltoniano en términos de estas variables globales como

$$\mathcal{H}(\sigma) = JE(\sigma) - hM(\sigma). \quad (11)$$

De la misma manera, hay que agregar un término adicional en el Hamiltoniano del lattice-gas, como sigue:

$$\mathcal{H}_{\text{LG}}(n) = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j - \mu \sum_i n_i. \quad (12)$$

El segundo término aquí representa el efecto del *potencial químico* μ , que modela una tendencia que las partículas adhieran a la superficie: para valores positivos de μ , hay una tendencia para agregar partículas al sistema y para valores negativos de μ una tendencia de que salgan del sistema. Eso es un modelo para la *adsorción* de un gas en una superficie cristalina, por ejemplo la de un catalizador: si la superficie se encuentra en contacto con un gas, entonces partículas del gas pueden adsorber (adherir) a la superficie, pero también pueden salir de la superficie y regresar al gas. Después de un tiempo, se alcanza un equilibrio estacionario. La cantidad de partículas en la superficie depende entonces del potencial químico del gas, lo cual está relacionado con su densidad.

El mapeo de Ising a lattice-gas ahora se hace con la transformación de variables $n_i = \frac{1+\sigma_i}{2}$ en la ecuación (12), que es lo que se necesita para transformar espines σ_i que toman los valores ± 1 en sitios ocupados y vacantes, con número de ocupación n_i que toma los valores 0 y 1. Resulta que

$$\mathcal{H}_{\text{LG}}(n) = -\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \left(\frac{\epsilon z}{4} + \frac{\mu}{2} \right) \sum_i \sigma_i + \text{constante}, \quad (13)$$

donde z es el número de coordinación de la red, es decir el número de vecinos cercanos de cada sitio –por ejemplo, $z = 4$ para una red cuadrada. La constante aditiva no afecta las propiedades termodinámicas del modelo. En este cálculo, surgen términos de la forma $\sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i$. Estos se pueden tratar de la siguiente manera:

$$\sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^z \sigma_i = \frac{z}{2} \sum_i \sigma_i, \quad (14)$$

donde la suma sobre j es una suma sobre los vecinos cercanos del sitio i , de los cuales hay z . El factor de $1/2$ eliminar el doble conteo de enlaces: $\sum_{\langle i,j \rangle}$ es una suma sobre *enlaces*, mientras que $\sum_i \sum_j$ es una suma sobre pares de sitios, que cuenta cada enlace dos veces.. Para mantener la simetría entre i and j , es útil reescribirlo como sigue:

$$\sum_i \sigma_i = \frac{1}{z} \sum_{\langle i,j \rangle} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (15)$$

La ecuación (13) tiene la forma del Hamiltonian (8) del modelo del Ising, con los parámetros

$$J = \epsilon/4; \quad h = \left(\frac{\epsilon z}{4} + \frac{\mu}{2} \right). \quad (16)$$

Así que las propiedades del lattice-gas con parámetros ϵ y μ son exactamente las mismas como las del modelo de Ising con estos parámetros. De manera equivalente, podemos regresar del modelo de Ising al lattice-gas invirtiendo estos resultados para obtener

$$\epsilon = 4J; \quad \mu = 2(h - Jz). \quad (17)$$

5 ¿Dónde interviene la temperatura?

Hasta ahora hemos escrito el Hamiltoniano de varios modelos. Esta función permite calcular la energía de cada configuración del sistema. Podríamos esperar que un sistema aislado buscaría su

estado de mínimo de energía (también conocido como el *estado base*), y entonces simplemente habría que buscar este estado para resolver el modelo.

Sin embargo, en el mundo real no es común tener sistemas aislados. Es más probable que el sistema de interés se encuentre en contacto con un entorno cuyo *temperatura* T esté fija. Si dejamos el sistema en contacto con este entorno por un largo tiempo, entonces su propia temperatura también llegará a T . Eso quiere decir que el sistema recibe constantemente “patadas” del entorno, correspondiendo a intercambios de energía entre el sistema y el entorno, que harán que el sistema visite distintos tipos de estados microscópicos (configuraciones).

Dependiendo de la temperatura, el sistema visitará distintas partes de su espacio de configuraciones. Para bajas temperaturas, $T \rightarrow 0$, el entorno casi no afecta el sistema, por lo cual éste sí buscará su estado base. Sin embargo, para altas temperaturas, cuando $T \rightarrow \infty$, el efecto de las patadas hará que el sistema casi no toma nota de las interacciones entre sus distintas partículas. Por lo tanto, cada partícula se comportará como si fuera independiente, y el sistema visitará todas las configuraciones posibles al azar. A temperaturas intermedias, podemos esperar que el sistema visite distintas configuraciones con distintas frecuencias.

5.1 Probabilidades en equilibrio

Si dejamos el sistema por mucho tiempo, entonces alcanzará una temperatura T , como vimos arriba. Decimos que alcanza el *equilibrio termodinámico* a esta temperatura. Desde el punto de vista macroscópico, el “estado” del sistema, descrito por sus funciones termodinámicas, ya no cambiará en el tiempo. Sin embargo, desde el punto de vista microscópico, el sistema visitará una secuencia muy larga de configuraciones distintas, algunas más frecuentemente que otras. Llamamos a estas frecuencias las *probabilidades de equilibrio* de cada estado.

J. W. Gibbs mostró a principios del siglo veinte que la probabilidad de visitar una configuración σ es una función de la energía de la configuración $\mathcal{H}(\sigma)$ y de la temperatura. Se puede demostrar que esta probabilidad está dada por la siguiente expresión:

$$P_{\beta}(\sigma) = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta \mathcal{H}(\sigma)}. \quad (18)$$

Aquí, $\beta := 1/(kT)$ es la inversa de la temperatura, con una constante k que se llama la constante de Boltzmann; usaremos unidades tales que $k = 1$. $Z(\beta)$ es una constante de normalización.

La suma de las probabilidades de todas las configuraciones tiene que dar 1, dado que el sistema tiene que estar en alguna configuración en cada instante. Por lo tanto, podemos calcular la constante de normalización $Z(\beta)$:

$$Z(\beta) = \sum_{\sigma} e^{-\beta \mathcal{H}(\sigma)}. \quad (19)$$

Esta función se llama la *función de partición*, dado que indica cómo la probabilidad se reparte entre las distintas configuraciones del sistema. Nótese que dos configuraciones con la misma energía tienen la misma probabilidad de equilibrio.

5.2 Valores promedios

Una vez que conocemos las probabilidades –es decir, las frecuencias– de cada configuración, podemos calcular *promedios*. Por ejemplo, podemos calcular el valor promedio en equilibrio –promediado

sobre mucho tiempo— de la energía, o de la magnetización del sistema. Dado que sabemos la frecuencia con la cual aparece cada configuración, necesitamos tomar una suma sobre todas las configuraciones posibles.

En general, consideramos el promedio de un *observable*, que es cualquier cantidad que podríamos medir en un experimento o en una simulación. Para un observable Q , su promedio sobre la distribución de probabilidad en equilibrio a una temperatura T está dado por

$$\langle Q \rangle_\beta := \sum_\sigma Q(\sigma) P_\beta(\sigma) = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_\sigma Q(\sigma) e^{-\beta H(\sigma)}. \quad (20)$$

Si uno mide el observable durante el experimento o simulación, entonces fluctuará alrededor de este valor promedio. El tamaño de estas fluctuaciones se puede medir con $\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2$, que es la varianza de las fluctuaciones. Sin embargo, para un sistema grande, es decir, uno que contiene muchas partículas, por ejemplo las 10^{23} partículas que son características de los objetos cotidianos, se puede mostrar que en general el tamaño de estas fluctuaciones es muy pequeño, así que el valor promedio da una muy buena aproximación al valor real de la cantidad.

Por lo tanto, los valores promedio a nivel microscópico dan una muy buena aproximación a los valores macroscópicos de las cantidades termodinámicas correspondientes. Por ejemplo, el valor de la energía interna macroscópica \mathcal{U} es igual al promedio de la energía interna microscópica \mathcal{H} , es decir $\mathcal{U} = \langle \mathcal{H} \rangle$, y el valor macroscópico \mathcal{M} de la magnetización es igual al promedio M de la magnetización microscópica, es decir $\mathcal{M} = \langle M \rangle$. Por lo tanto, si podemos calcular estos promedios, entonces podemos calcular las propiedades termodinámicas del sistema.

5.3 Transiciones de fase

Ahora regresemos a la pregunta, ¿qué es una transición de fase? Físicamente, una transición de fase ocurre cuando hay un *cambio dramático* en alguna propiedad física, y en particular alguna propiedad termodinámica, de un sistema al variar uno de los parámetros del mismo, por ejemplo la temperatura.

Por un cambio dramático, se entiende que una función termodinámica se comporta de manera *no suave* al variar un parámetro. Esta variación puede ser de dos tipos, que lleva a dos variantes de transiciones de fase:

1. Una función termodinámica exhibe un *salto* o *brinco* en un valor específico de un parámetro. Decimos entonces que hay una transición de fase *discontinua*, o de *primer orden*.
2. Todas las funciones termodinámicas son continuas; sin embargo, alguna tiene una derivada que no es suave, es decir la derivada tiene un salto o diverge al infinito. En este caso, hablamos de transiciones *continuas* o de *segundo orden*.

La terminología del orden de transición se refiere a que las funciones termodinámicas como la magnetización se pueden ver como primeras derivadas parciales de la *energía libre* con respecto a un parámetro físico. Por ejemplo, la magnetización es básicamente $\partial F / \partial h$, donde h es un campo externo magnético que se aplica al sistema. El orden de la transición se refiere entonces al tipo de derivada de F exhibe un comportamiento no-suave. Más adelante, veremos que el modelo de Ising puede exhibir los dos tipos de transición de fase en distintos casos.

6 Simulaciones

En principio, la teoría de la física estadística en equilibrio descrito en la sección anterior nos permite calcular cualquier función termodinámica del sistema en equilibrio. Sin embargo, hay un pequeño problema: no conocemos Z . Para calcular Z , hay que hacer una suma sobre muchas configuraciones: en el modelo de Ising, por ejemplo, si hay N espines entonces hay 2^N configuraciones. Para una red de 100×100 , que no es muy grande, $N = 10000$ y el número de configuraciones es $2^{10000} \simeq 10^{3000}$. Aún con todas las computadoras que existen corriendo durante toda la edad del universo, nunca llegaríamos a lograr hacer esta suma. Así que la bonita teoría puede resultar algo inútil en la práctica.

Para avanzar, tenemos tres opciones. Podemos buscar resolver exactamente el problema, encontrando una manera de evaluar la función de partición y sus derivadas exactamente. Esto sí se puede hacer en unos pocos casos, el principal siendo el modelo de Ising en ausencia de campo magnético externo y en dos dimensiones, que fue resuelto por Lars Onsager (1903–1976; premio Nobel 1968) en 1944. Estos casos exactamente solubles son indispensables porque nos proporcionan información definitiva sobre las propiedades de las transiciones de fase.

Sin embargo, el número de modelos que se pueden resolver exactamente es muy reducido. Otra opción son unos métodos aproximativos analíticos. La tercera opción, en la que nos enfocaremos, es la de intentar *simular* los modelos en la computadora y calcular sus propiedades termodinámicas, y por lo tanto buscar sus transiciones de fase, de manera numérica.

6.1 El método de Monte Carlo

Hay básicamente un único método conocido para calcular numéricamente las propiedades termodinámicas –es decir, promedios– en un sistema por simulaciones numéricas por computadora, el *método de Monte Carlo* usando *cadena de Markov*. El método más común se llama el *método de Metropolis*, por el primer autor del trabajo publicado en los años cincuenta donde se inventó el método.

La idea del método es encontrar un algoritmo para generar una secuencia larga de configuraciones de un sistema, tal que después de un tiempo cada configuración se genera con la probabilidad adecuada para describir el equilibrio del sistema. Por ejemplo, para simular un sistema a una temperatura T constante, cada configuración σ se tiene que generar con la probabilidad (frecuencia) $P_\beta(\sigma)$. Sin embargo, esto se tiene que hacer sin conocer la $Z(\beta)$.

La idea genial de Metropolis et al. fue usar un proceso aleatorio en el tiempo –es decir, una *cadena de Markov* para hacerlo. En una cadena de Markov, en cada paso el sistema puede brincar de su configuración actual σ a una nueva τ con cierta *probabilidad de transición* $p_{\sigma \rightarrow \tau}$, que depende nada más de la configuración actual, es decir no depende de la historia de la secuencia de configuraciones antes visitadas. Si se escogen las $p_{\sigma \rightarrow \tau}$ de manera apropiada, entonces cada configuración σ aparece con la frecuencia deseada.

La probabilidad de que el sistema se encuentre en la configuración σ al tiempo t , que notamos $P_t(\sigma)$, satisface a la ecuación de evolución

$$P_{t+1}(\sigma) = \sum_{\tau} P_t(\tau) p_{\tau \rightarrow \sigma}, \quad (21)$$

que dice que la probabilidad de estar en la configuración σ al tiempo $t + 1$ está dado por la suma sobre todas las configuraciones de la probabilidad que el sistema se encontraba en la configuración τ al tiempo anterior, por la probabilidad de brincar de τ a σ .

Para escoger las probabilidades de transición, se impone la *condición de balance detallado*,

$$P^{\text{eq}}(\sigma)p_{\sigma \rightarrow \tau} = P^{\text{eq}}(\tau)p_{\tau \rightarrow \sigma}, \quad (22)$$

donde $P^{\text{eq}}(\sigma)$ es la probabilidad de equilibrio deseada. Esta ecuación dice que en equilibrio la probabilidad de estar en la configuración σ y hacer un brinco a la nueva configuración τ es la misma como hacer el proceso inverso. Esta condición asegura que las probabilidades en equilibrio no cambian en el tiempo, es decir son *estacionarias*.

En el caso de que queramos generar la distribución de Boltzmann–Gibbs para un sistema en equilibrio a una temperatura T , tenemos que

$$P^{\text{eq}}(\sigma) = P_{\beta}(\sigma) = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta \mathcal{H}(\sigma)}, \quad (23)$$

y por lo tanto llegamos a la relación

$$\frac{p_{\sigma \rightarrow \tau}}{p_{\tau \rightarrow \sigma}} = \frac{P^{\text{eq}}(\tau)}{P^{\text{eq}}(\sigma)} = \frac{P_{\beta}(\tau)}{P_{\beta}(\sigma)} = e^{-\beta \Delta \mathcal{H}}, \quad (24)$$

donde $\Delta \mathcal{H} := \mathcal{H}(\tau) - \mathcal{H}(\sigma)$ es el cambio de energía que resulta del cambio de la configuración. Aunque hay distintas soluciones posibles de la ecuación (24) para las probabilidades de transición, la más común la *regla de Metropolis*:

$$p_{\sigma \rightarrow \tau} = \begin{cases} 1, & \text{si } \Delta \mathcal{H} \leq 0 \\ e^{-\beta \Delta \mathcal{H}}, & \text{si } \Delta \mathcal{H} > 0 \end{cases}. \quad (25)$$

Dice que si la energía de la nueva configuración τ es menor que la de σ , entonces se mueve directamente a la nueva configuración. Sin embargo, si la nueva energía es más alta, entonces se mueve solamente con cierta probabilidad.

6.2 Algoritmo de Metropolis

El algoritmo completo de Metropolis para simular un sistema a temperatura T constante es como sigue. Primero escogemos una configuración inicial, por ejemplo dejando a cada espín tomar su valor al azar, lo que corresponde a una configuración a una temperatura infinita. Luego, en cada paso de tiempo escogimos al azar un espín en la red, e intentamos cambiar su valor de 1 a -1 , o de -1 a 1, lo cual convierte la configuración actual σ en una nueva, τ .

No siempre aceptamos este cambio propuesto, si no lo aceptamos según la regla de Metropolis. Para hacerlo, primero se calcula el cambio de energía $\Delta \mathcal{H}$ que resultaría del cambio de espín. Si el cambio de energía $\Delta \mathcal{H}$ no es positivo, es decir si la configuración nueva tiene una energía igual o más baja que la actual, entonces *aceptamos* el cambio, movemos el sistema a la nueva configuración τ (es decir que sí cambiamos el valor del espín que habíamos propuesto cambiar), y actualizamos el valor de la energía. Sin embargo, si el cambio $\Delta \mathcal{H}$ es positivo, entonces la configuración τ propuesta tiene mayor energía que la actual σ . En este caso, se acepta el cambio solamente con la probabilidad $e^{-\beta \Delta \mathcal{H}}$. Esto se puede hacer con un generador de números aleatorios que genera números r entre 0.0 y 1.0 de manera uniforme (es decir, cada número en el intervalo se genera con igual chance). Si $r < e^{-\beta \Delta \mathcal{H}}$, entonces se acepta el cambio como antes. Si no, entonces se *rechaza* el cambio, dejando al sistema en la configuración actual σ .

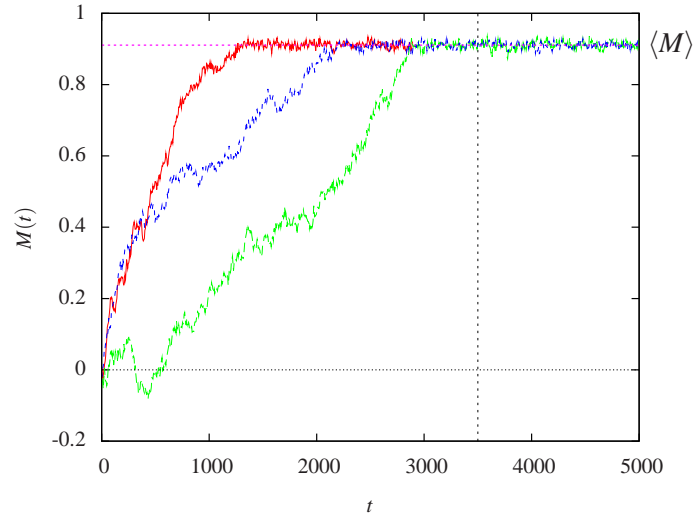


Figure 4: La magnetización instantánea $M(t)$ como función del tiempo t . Se muestran tres curvas de tres distintas corridas. Todas convergen a un estado estacionario, donde fluctúan alrededor de un valor promedio, que se toma como el valor en equilibrio $\langle M \rangle$. La línea vertical es un estimado del tiempo de equilibración.

Lo anterior se repite millones de veces. Si generamos nuevas configuraciones según este algoritmo, entonces garantizamos que las probabilidades $P_t(\sigma)$ de que el sistema se encuentre en la configuración σ al tiempo t convergen a $P^{\text{eq}}(\sigma)$ cuando el tiempo va al infinito. En la siguiente sección, se discute cómo calcular las propiedades termodinámicas que nos interesan.

6.3 Funciones termodinámicas como promedios

Para calcular las propiedades termodinámicas que nos interesan, tomamos *promedios* de las cantidades microscópicas del sistema, como sigue. Una simulación tipo Metropolis genera secuencias de configuraciones microscópicas en el tiempo. Por su construcción, converge a un estado estacionario (constante) en el tiempo, es decir el equilibrio termodinámico. Si uno mide las funciones termodinámicas como función del tiempo t en una simulación, entonces sus valores convergen a sus valores de equilibrio, como se demuestra en la figura 4 para la magnetización $M(t)$ en tres corridas distintas. Después de un *tiempo de equilibración*, $M(t)$ fluctúa alrededor de un valor promedio. Es este valor promedio que tomamos como un estimado de la función termodinámica macroscópica en equilibrio, $\langle M \rangle$. Se calcula como un promedio en el tiempo de los datos $M(t)$ que se van generando en el tiempo. También se debe calcular el tamaño de las fluctuaciones, para tener un estimado del error en el estimado de $\langle M \rangle$, que se debe a las fluctuaciones espontáneas, pero también al tamaño finito del sistema.

Con el método de Metropolis estándar, cada simulación a una temperatura T genera los promedios $\langle M \rangle (T)$, $\langle E \rangle (T)$ etc. para un sólo valor de la temperatura T u otro parámetro físico del sistema. Para tener información para varios valores de los parámetros, hay que correr el programa muchas veces, una para cada valor deseado. Más adelante, veremos unos métodos para reducir el número de corridas requeridas.

7 Transiciones de fase en el modelo de Ising: propiedades termodinámicas

Para investigar las transiciones de fase de un modelo, es necesario calcular sus funciones termodinámicas para toda una gama de los parámetros del modelo, y ver donde parece haber unos comportamientos no-suaves. Como ejemplo tomaremos el modelo de Ising. Este modelo ha servido como un caso de prueba excelente para todo lo que es relacionado con el tema de las transiciones de fase. Hay resultados analíticos exactados y aproximativos, y también mucho trabajo simulacional. Por lo tanto, cualquier método numérico nuevo que se desarrolla se suele probar usando el modelo de Ising. Además, es un caso sencillo que exhibe transiciones tanto de primer como de segundo orden, y donde las diferencias se entienden de manera más o menos sencilla. Por lo tanto, nos enfocaremos aquí en una descripción de las transiciones de fase que exhibe este modelo. En esta sección, se describirán las propiedades termodinámicas de equilibrio del modelo; en la siguiente, se describirán las propiedades dinámicas que se ven en una simulación, y que se pueden utilizar para identificar el tipo de transición que hay en un modelo.

Empecemos con el modelo sin ningún campo externo, con el Hamiltoniano

$$\mathcal{H}(\sigma) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j. \quad (26)$$

En la función de partición y en el cálculo de promedios, el Hamiltoniano siempre va acompañado por una β , en la combinación $\beta\mathcal{H}$. Por lo tanto, el único parámetro físico que podemos variar es la combinación $K := \beta J = J/kT$, que se llama la *constante de acoplamiento*. Si fijamos $J = 1$ para simplificar, entonces nos queda solamente la temperatura T o su inverso β como parámetro.

7.1 Transición de fase de segundo orden: temperatura crítica

La figura 5 demuestra el comportamiento exacto de la magnetización espontánea (es decir, en ausencia de campo) \mathcal{M} en el modelo de Ising, como función de la temperatura, para una red de tamaño infinito (es decir, en el *límite termodinámico*, cuando el sistema microscópico converge a un sistema macroscópico, lo cual se puede describir con la termodinámica clásica). Cuando la temperatura $T = 0$, el sistema está completamente ordenado, y entonces $\mathcal{M} = 1$. Conforme la temperatura T se incrementa, la \mathcal{M} disminuye, porque hay cada vez más ruido térmico que rompe el orden, hasta que \mathcal{M} alcanza 0 en el valor $T = T_c$, la *temperatura crítica*. En esta temperatura hay una transición de fase de segundo orden, ya que la magnetización es una función continua, pero su derivada diverge. Para $T > T_c$, la magnetización \mathcal{M} es estrictamente 0, y el sistema se encuentra en una fase desordenada.

Para un sistema de tamaño finito $L \times L$, hay que medir el promedio del valor absoluto de M , $\langle |M| \rangle$, dado que M también puede tomar valores negativos. Esta cantidad también está dibujada en la figura 5. Se ve que su comportamiento sigue el resultado exacto para valores de T abajo de T_c y no demasiado cerca de T_c , pero luego se aleja. Sin embargo, cuando uno toma un sistema más grande, esta cantidad converge al resultado exacto. En un sistema donde no se conoce el comportamiento exacto, se puede estimar la temperatura crítica y el comportamiento cerca de la transición usando una teoría de *escalamiento de tamaño finito*.

Una cantidad como \mathcal{M} , que es igual a cero por un lado de una transición, y es mayor que cero por el otro lado, se llama un *parámetro de orden*, ya que describe la cantidad de “orden” que hay en el sistema –en este caso, orden magnético. En general es difícil escoger un buen parámetro de orden.

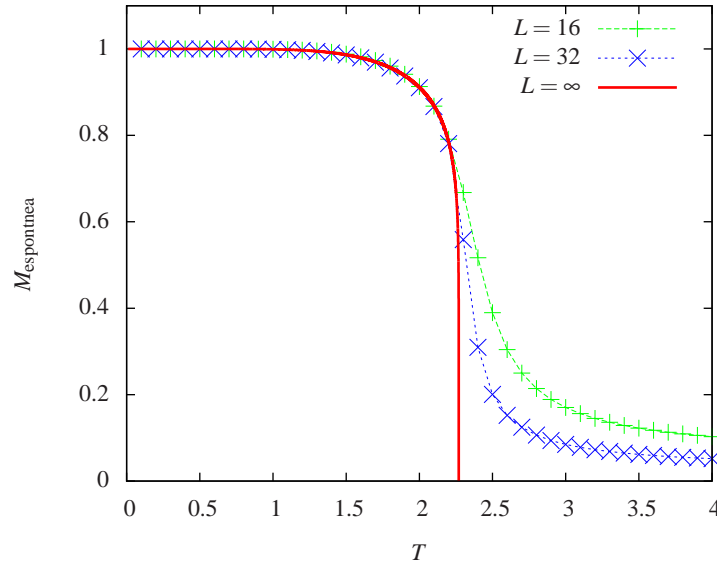


Figure 5: El parámetro de orden –la magnetización espontánea $\mathcal{M}_{\text{espontánea}}$ – para el modelo de Ising en una red cuadrada de tamaño infinito, según el resultado exacto de Yang (*Physical Review*, 1952). Se compara con resultados numéricos para $\langle |M| \rangle$ en sistemas de tamaño 16×16 y 32×32 , evaluados usando el algoritmo de Wang–Landau (sección 9).

La manera en la cual $\mathcal{M} \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow T_c$ se comporta cerca de T_c como una ley de potencias,

$$M \sim (T_c - T)^\beta \quad \text{cuando } T \rightarrow T_c. \quad (27)$$

El exponente β es uno de los llamados *exponentes críticos* que describen el comportamiento cerca de una transición de segundo orden. La β vale exactamente $1/8$ para el modelo de Ising en dos dimensiones. Estos exponentes son interesantes porque resultan ser *universales*, es decir que toman los mismos valores para distintos sistemas. Por ejemplo, un fluido en tres dimensiones también tiene un punto crítico con una transición de segundo orden. Los exponentes que describen el comportamiento del fluido cerca de este punto son *iguales* a los del modelo de Ising en tres dimensiones. La razón se explicó con la teoría del *grupo de renormalización*, por lo cual Kenneth G. Wilson ganó el Premio Nobel en 1982.

7.2 Valor de la temperatura crítica

Se sabe por la solución exacta de Onsager del modelo de Ising para la red cuadrada sin campo externo que ocurre una transición de fase de segundo orden en la temperatura T_c . Además, se conoce exactamente el valor de la temperatura crítica T_c . En términos de la constante de acoplamiento $K := \beta J = J/kT$, está dada por $K_c = \frac{1}{2} \log(1 + \sqrt{2}) \simeq 0.44$. Si ponemos la constante J de interacción igual a 1, que se puede considerar un cambio de unidades, y también trabajamos con unidades tales que la constante de Boltzmann $k = 1$, entonces obtenemos que la temperatura crítica es $T_c = 1/K_c = 2/\log(1 + \sqrt{2}) \simeq 2.269$.

Definiendo $K' := \beta\epsilon = 4\beta J = 4K$, podemos convertir la temperatura crítica del modelo de Ising en una para el lattice-gas:

$$K'_c = 4K_c \simeq 1.76. \quad (28)$$

Para una red *triangular*, la temperatura crítica del modelo de Ising obedece a la ecuación $\sinh 2K_c = 3^{1/2}$, es decir $K_c = \frac{\ln 3}{4} \simeq 0.27465$, y entonces el lattice-gas triangular tiene su punto crítico en $K'_c \simeq 1.0986$.

7.3 Diagrama de fases

La transición de segundo orden que se acaba de describir ocurre en la *ausencia* de un campo magnético, cuando el único parámetro físico del sistema que se puede variar es la temperatura, T . En esta sección consideraremos el efecto de un campo magnético uniforme h que se aplica al sistema. Ahora hay dos parámetros, T y h , y queremos ver el efecto de variar los dos parámetros. La información sobre la ubicación y carácter de las transiciones observadas en un sistema suele representarse en un *diagrama de fases*. Si hay p parámetros, entonces el diagrama de fases es una gráfica con p direcciones, en el cual se representa los lugares donde ocurren las transiciones.

El diagrama de fases para el modelo de Ising en una red cuadrada con campo externo se muestra en la figura 6. Hay dos tipos de transición: las de primer orden se muestra con un color ligero, y las de segundo orden con un color oscuro. Se observa una transición en una simulación cuando los parámetros del sistema se manipulan tal que se *crucza* una de las líneas de transiciones. Si no se cruza ninguna línea, entonces no se observa ninguna transición de fase, es decir, todas las funciones termodinámicas del sistema varían de manera suave.

Consideremos los caminos posibles en el diagrama indicados por las letras. Si se varían los parámetros del sistema por el camino a , entonces el campo es exactamente 0, y nos encontramos en la situación de la sección anterior, con una transición de segundo orden al pasar por la temperatura crítica. Si trazamos más bien el camino b , donde la β es mayor que β_c , es decir que $T < T_c$, entonces cruzamos la línea de primer orden, una situación que se discutirá en la siguiente sección. El camino c tiene $T > T_c$, y por lo tanto el sistema se queda desordenado pero con un sesgo hacia la fase que tiene el mismo signo como h . En este caso podemos ver del diagrama que no cruzamos ninguna línea de transiciones, y entonces no vemos *ninguna* transición –si observamos las cantidades termodinámicas, veremos que todas se comportan de manera suave. Lo mismo resulta ser el caso por el camino d , es decir cuando aplicamos un campo no-nulo y variamos la temperatura. Finalmente, el camino e involucra valores negativos de β , cuyo significado se explicará más adelante.

Resumiendo, las transiciones de fase se ven al variar los parámetros de un sistema nada más cuando se *crucza* alguna línea de transiciones en el diagrama de fase. Si no se cruza ninguna línea de transiciones, entonces las funciones termodinámicas se comportan de manera suave y no se observa ninguna transición de fase.

7.4 Funciones termodinámicas

La figura 7 demuestra la magnetización \mathcal{M} como función de los dos parámetros β y h . Se puede ver claramente que la \mathcal{M} tiene un salto cuando $h = 0$ para β grande, o sea T pequeña, que corresponde a la transición de primer orden discutida arriba.

También se ha dibujado la *energía libre* $\mathcal{F}(\beta, h) := -\frac{1}{\beta} \log Z(\beta, h)$. Esta energía libre es el potencial termodinámico adecuado para un sistema en equilibrio a temperatura T . La magnetización es dada por una la derivada de F con respecto a h , $\mathcal{M} \propto \partial \mathcal{F} / \partial h$. Por lo tanto, aunque \mathcal{F} es una función continua, tiene una “esquina” donde no es suave, que corresponde a la transición. En general, se puede definir una transición de fase como un punto donde \mathcal{F} es una función no-suave.

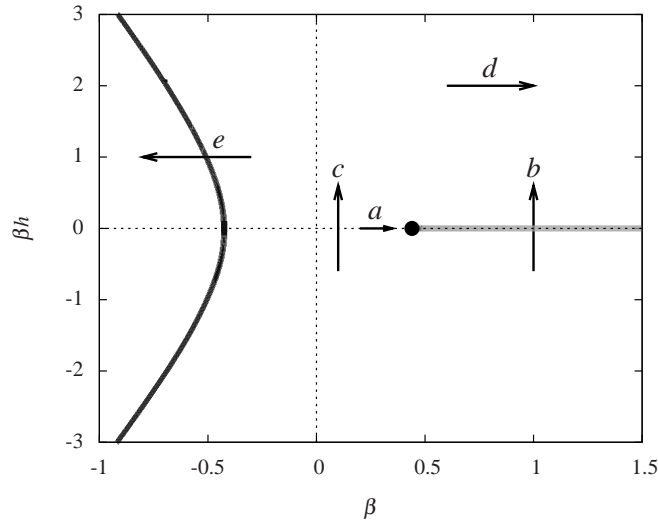


Figure 6: Diagrama de fases para el modelo de Ising en términos de los parámetros β y βh , donde $\beta = 1/T$ y h es el campo externo. La línea oscura a la izquierda es una línea de transiciones de segundo orden, la línea ligera a la derecha es una línea de transiciones de primer orden, y el punto indica la ubicación de la temperatura crítica. Las flechas indican posibles caminos a través de los cuales se pueden cambiar los parámetros del sistema, para los cuales el sistema exhibe distintos tipos de comportamientos.

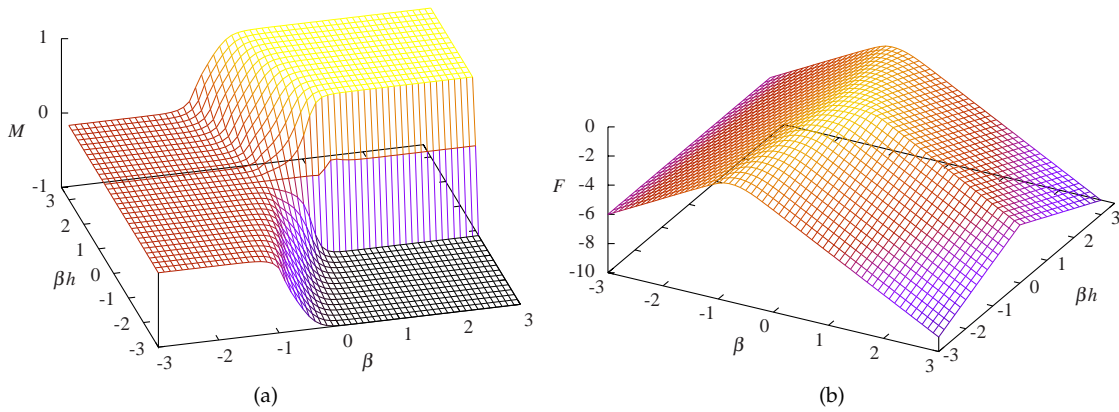


Figure 7: Funciones termodinámicas del modelo de Ising en función de β y βh : (a) magnetización M , y (b) energía libre $\beta\mathcal{F}(\beta, h) = -\log Z(\beta, h)$, para un sistema de 16×16 . La magnetización exhibe un salto para β grande (T pequeña), que corresponde a una transición de fase de primer orden. La magnetización es la primera derivada de \mathcal{F} con respecto a h , y entonces \mathcal{F} tiene una esquina, aunque es una función continua.

7.5 Anti-ferromagnetismo: $J < 0$

En la figura 6 también hay una parte con valores *negativos* de $\beta = J/kT$. Dado que la temperatura es siempre una cantidad no-negativa, valores negativos de β corresponden a valores negativos de la energía de interacción J entre dos espines. Un $J < 0$ describe entonces un sistema donde los espines quieren estar *anti-alineados* con sus vecinos, o sea un sistema *anti-ferromagnético*. Como se mostrará en la siguiente sección, en la fase anti-ferromagnética, los espines suelen alternar en valor entre 1 y -1 . Si calculamos la magnetización M , encontramos entonces que siempre es más o menos 0, aún cuando el sistema es altamente ordenado antiferromagnéticamente. Por lo tanto, la M que sirve como parámetro de orden para la transición hacia la fase ferromagnética (donde todos los espines se alinean, como en el hierro) *no sirve* para describir el ordenamiento de la fase antiferromagnética. En cada tipo de fase nueva, hay que buscar un parámetro de orden adecuado, lo cual no siempre está fácil.

Hay una relación de simetría que implica que la temperatura crítica T_c de la transición de la fase desordenada a la fase ordenada antiferromagnéticamente es igual a la T_c ferromagnética. Sin embargo, a diferencia del caso ferromagnético, donde hay transición de fase nada más para $h = 0$, en el caso antiferromagnético también hay para valores no-ceros de h .

8 Dinámica de transiciones de fase

La sección anterior describe lo que pasa en *equilibrio termodinámico*, si uno fija los parámetros del sistema T y h por un tiempo infinito. Sin embargo, si cambiamos los parámetros más bien con una velocidad mayor que cero, entonces el sistema se encuentra *fuera* de equilibrio, dado que no tiene suficiente tiempo para equilibrarse antes de pasar al siguiente valor de los parámetros. Resulta sin embargo que las propiedades *dinámicas* que exhiben los sistemas cuando sufren transiciones de fase están ligados de una manera muy cercana con las propiedades *termodinámicas* estudiadas en la sección anterior.

8.1 Transición de segundo orden: fluctuaciones de todos tamaños

¿Qué es lo que se observa en una simulación cerca de una transición de segundo orden en una simulación del modelo de Ising, al variar la temperatura? Eso es lo que se observaría en un experimento sobre un material cuyas propiedades matemáticas fueran descritas por el modelo. Para altas temperaturas, el sistema no nota las interacciones entre los espines, y cada espín se comporta como si fuera independiente, cambiando su valor entre $+1$ y -1 al azar. Una configuración representativa en este caso se puede ver en la figura 8(c). Se ve que aproximadamente la mitad de los espines apuntan hasta abajo, y la otra mitad hasta arriba, por lo cual la magnetización es cercana a 0.

Si bajamos la temperatura poco a poco, vemos que cuando T llega cerca de la temperatura T_c de la transición, se forman cúmulos de espines del mismo tipo, como las interacciones juegan un papel más importante y implican que los espines quieren alinearse. Sin embargo, estos cúmulos van y vienen, y hay tantos cúmulos para arriba como para abajo.

Si bajamos la temperatura aún más, pasando la T_c , entonces una de las dos *fases* gana, y una mayoría de los espines se encuentran en uno de los dos estados, o para arriba o para abajo, como se demuestra en la figura 8(a). Las dos posibilidades tienen la misma probabilidad $1/2$ de ocurrir –la

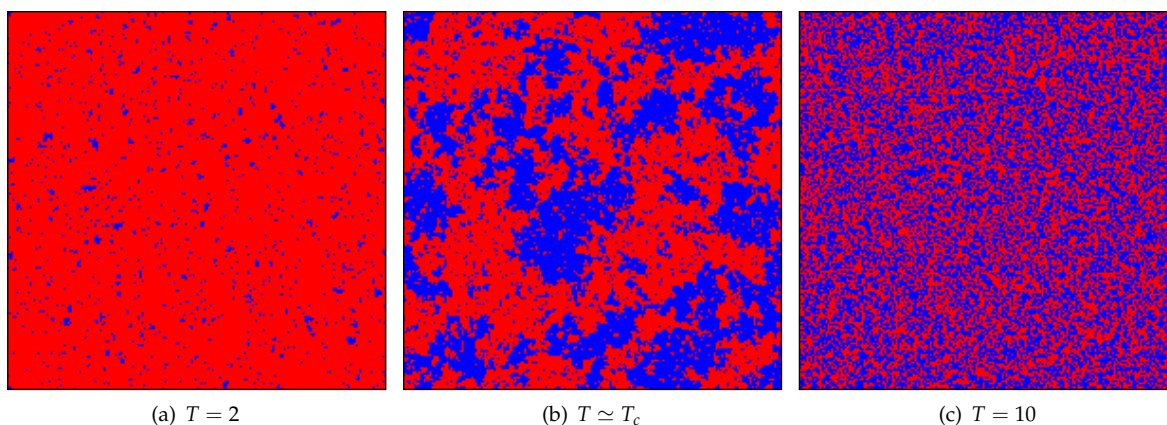


Figure 8: Configuraciones representativas en el modelo de Ising a distintas temperaturas T , en una red cuadrada de tamaño 200×200 : (a) abajo de la temperatura crítica $T_c = 2 / \log(1 + \sqrt{2}) \simeq 2.269$, donde hay una fase ordenada; (b) cerca de la temperatura crítica, donde se ven fluctuaciones de todos los tamaños; y (c) arriba de la temperatura crítica, en la fase desordenada. Cuadrados rojos representan espines que apuntan para arriba, y azules para abajo.

que se selecciona depende de fluctuaciones al azar. En este caso, la magnetización M ya no es cero, si no toma un valor positivo si los espines para arriba dominan, o negativo si los para abajo dominan.

Exactamente en el punto de transición T_c , hay cúmulos de todos los tamaños de las dos fases, aunque todavía con magnetización total 0, es decir con un número igual de espines para arriba y espines para abajo. La figura 8(b) muestra una configuración cerca de la temperatura crítica, donde se ve esta situación. Si se ven fluctuaciones de cualquier tamaño de esta manera en una simulación, entonces es una buena indicación que se está ocurriendo una transición de fase de segundo orden en el sistema.

Muy cerca de la temperatura crítica T_c , la dinámica del sistema empieza a volverse muy lento: toma mucho más tiempo para que el sistema explore su espacio de configuraciones, es decir pasar de una configuración a una bastante diferente. Por lo tanto, es necesario usar los *métodos de cúmulos* para estudiar el sistema, los cuales no discutimos aquí.

8.2 Nucleación y histéresis cerca de una transición de primer orden

¿Qué es lo que vemos al cruzar una línea de transiciones de *primer* orden? Consideremos el caso cuando fijamos la temperatura $T < T_c$ y variamos el campo h desde valores negativos hacia valores positivos. Cuando $h < 0$, la fase con la mayoría de espines apuntando para abajo es más estable, por el efecto del término $-hM$ en el Hamiltoniano. Aún si dejamos h converger hacia 0, el sistema prefiere quedarse en esta fase. De la misma manera, cuando $h > 0$ la fase con los espines para arriba domina. Exactamente en $h = 0$ hay *dos* fases igual de estables, dado que es el caso sin campo. Entonces sobre la línea de transiciones hay *coexistencia* de las dos fases. Al cambiar h de valores negativos a valores positivos, la magnetización espontánea tiene que *saltar* y todos los espines tienen que cambiar de inmediato de su posición para abajo, para apuntarse hacia arriba.

Lo que observamos se muestra en la figura 9. Aún cuando alcanzamos valores positivos de h , el sistema se queda en la fase que *era* estable, es decir con la mayoría de espines para abajo. Eso sigue

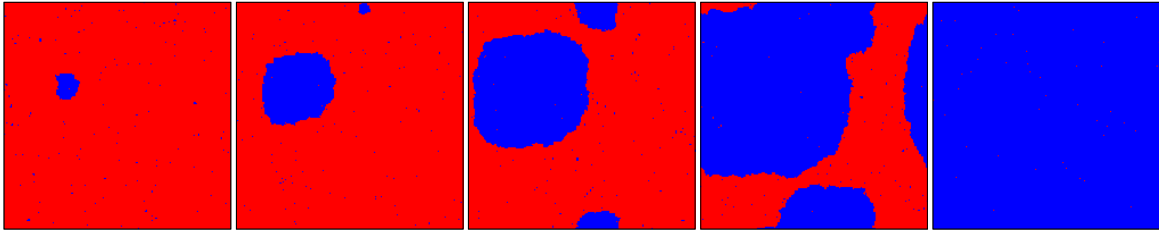


Figure 9: El proceso de nucleación y crecimiento de gotas de una fase más estable dentro de una fase metaestable en el modelo de Ising abajo de la temperatura crítica. El tiempo corre de izquierda a derecho. Varias gotas se pueden nuclear al mismo tiempo, como se percibe en las figuras. Al cabo del proceso, la nueva fase más estable domina el sistema.

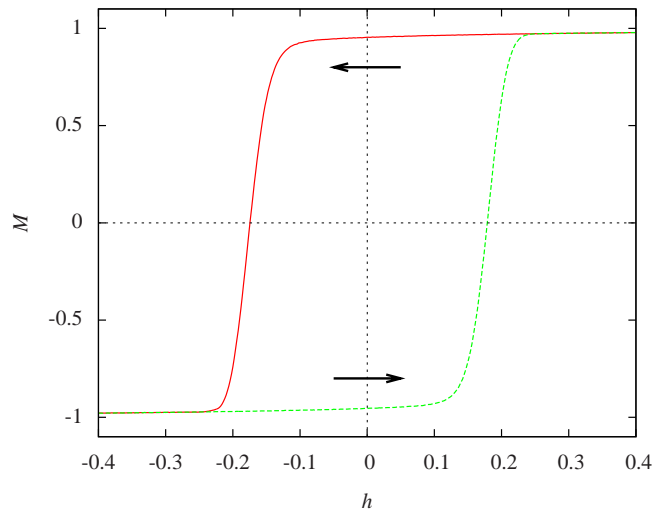


Figure 10: Bucle de histéresis en el modelo de Ising. Se muestra la magnetización M en función del campo aplicado h . Las flechas indican la dirección en la cual h varía.

hasta que se vuelva energéticamente favorable que se cree una *gota* de la fase nueva que ahora es más estable, es decir con la mayoría de espines para arriba. Se dice que una gota se *nuclea*. Después de este proceso de nucleación –que puede involucrar más de una gota, como se muestra en la figura– las gotas que se han formado crecen con el tiempo, hasta que la nueva fase llene todo el sistema.

Este proceso de nucleación siempre ocurre en las transiciones de primer orden, y del punto de vista simulacional se puede considerar como una muy fuerte indicación de la ocurrencia de una tal transición de primer orden. Sin embargo, como la transición no ocurre de inmediato cuando el valor del parámetro cruza el valor supuesto de la transición, hay que tomar cuidado con la ubicación de la transición.

Si se vuelve a bajar el campo hacia valores negativos de h , entonces el sistema se quedará en la fase magnetizada para arriba incluso para valores negativos pequeños de h . Por lo tanto, si dibujamos la magnetización en función del campo aplicado, vemos que el sistema no se regresa por la misma curva, como se demuestra en la figura 10. Este fenómeno se llama *histéresis*. Se observa en imanes reales, y en general en cualquier sistema que exhibe una transición de fase de primer orden.

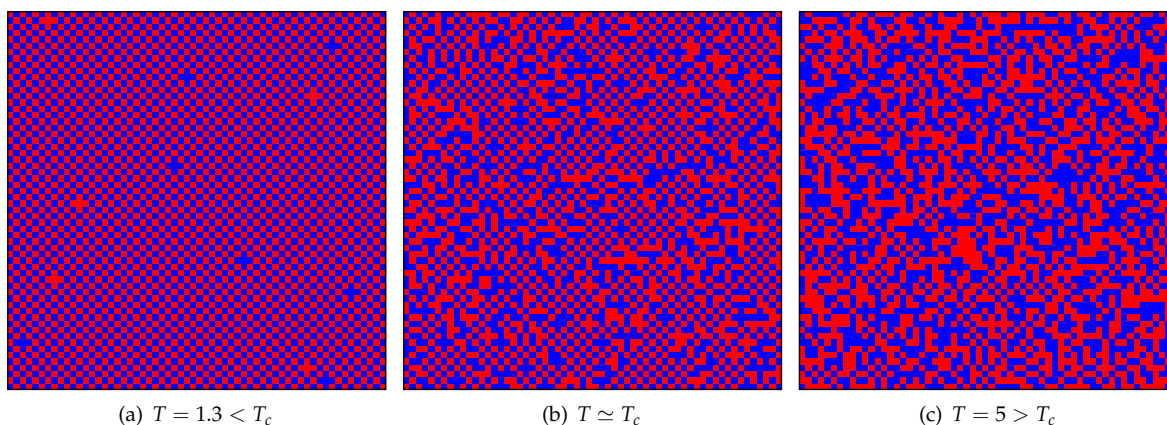


Figure 11: Configuraciones representativas en el modelo de Ising antiferromagnético con $J < 0$ a distintas temperaturas T , en una red cuadrada de tamaño 60×60 : (a) abajo de la temperatura crítica hay una fase ordenada antiferromagnéticamente, es decir alternando espines para arriba y espines para abajo; (b) cerca de la temperatura crítica se ven fluctuaciones de todos los tamaños; (c) arriba de la temperatura crítica, en la fase desordenada. Cuadrados rojos representan espines que apuntan para arriba, y azules para abajo.

8.3 Antiferromagnetismo

La figura 11 muestra la transición de una fase desordenada a una fase antiferromagnética, variando T con el campo externo $h = 1$. No hay ningún fenómeno de nucleación, lo cual excluye una transición de primer orden, pero sí se ven cúmulos de todos los tamaños cerca de T_c , y por lo tanto se concluye tentativamente que hay una transición de segundo orden. Esto se confirma con un estudio detallado de escalamiento de tamaño finito. Es interesante notar que todavía no se ha resuelto exactamente la termodinámica del modelo de Ising antiferromagnético en la presencia de un campo.

9 El algoritmo de Wang–Landau

Para terminar el curso, se presentará el *algoritmo de Wang–Landau*. Se trata de un método tipo Monte Carlo desarrollado muy recientemente, que es mucho más eficiente que los métodos normales para ciertos propósitos, en particular para calcular las funciones termodinámicas de un sistema para toda una gama de valores de la temperatura o de otro parámetro del sistema. Para hacerlo, el método calcula una cantidad llamada *densidad de estados*, que describe el sistema de una manera que no depende de la temperatura, pero de lo cual se pueden extraer las propiedades termodinámicas en función de la temperatura con un cálculo relativamente sencillo.

9.1 La densidad de estados

Como hemos visto, la cantidad fundamental que hay que calcular para obtener las cantidades termodinámicas de un sistema es la función de partición, $Z(\beta)$. Pero la manera usual de calcularla no funciona, porque es una suma sobre demasiados estados microscópicos. Tomemos la definición de

la función de partición:

$$Z(\beta) = \sum_{\sigma} e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma)}. \quad (29)$$

Los términos en la suma dependen nada más de la energía $\mathcal{H}(\sigma)$ de cada configuración. Ahora reordenemos los términos, agrupando todas las configuraciones que tienen el *mismo* valor E de la energía $\mathcal{H}(\sigma)$, y luego sumando sobre todos los valores de esta E :

$$Z(\beta) = \sum_E \left[\sum_{\sigma:\mathcal{H}(\sigma)=E} e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma)} \right]. \quad (30)$$

Cada término individual en la suma interior ahora tiene el mismo valor de $\mathcal{H}(\sigma)$, y por lo tanto la suma da el valor común $e^{-\beta E}$, multiplicado por el número $g(E)$ de estos términos, es decir de configuraciones con energía E . Entonces la suma se convierte en

$$Z(\beta) = \sum_E g(E) e^{-\beta E}. \quad (31)$$

La función $g(E)$ que acabamos de introducir se llama la *densidad de estados*, o la *degeneración*. Simplemente cuenta el número de estados microscópicos (configuraciones) del sistema que tienen energía total E . Ahora la suma (31) tiene mucho menos términos. Por ejemplo, en el modelo de Ising la suma original tenía 2^N términos, pero la suma nueva tiene nada más N términos, porque se puede mostrar que hay N valores posibles de la energía total en el modelo de Ising.

Una vez que se cuente con la función $g(E)$, se pueden calcular no sólo la $Z(\beta)$ para *cualquier* valor de β , es decir para *cualquier* temperatura T , usando (31), sino también se pueden calcular (casi) *cualquier* función termodinámica del sistema, también para todas las temperaturas. Por ejemplo, para calcular el valor promedio de la energía, reescribimos de la misma manera la ecuación

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{\sigma} E(\sigma) e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma)} \quad (32)$$

para dar

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_E E g(E) e^{-\beta E}, \quad (33)$$

lo cual involucra de nuevo la densidad de estados. Una vez que se conoce $g(E)$, se puede evaluar mediante esta ecuación la energía promedio $\langle E \rangle$, y de la misma manera para otras funciones termodinámicas. Nótese aquí que si se multiplica $g(E)$ por una constante, no afecta los resultados para las funciones termodinámicas, ya que el mismo factor aparece en el numerador y en el denominador (la función de partición).

Sin embargo, todo lo anterior es muy formal, porque ¡desconocemos el valor de $g(E)$! Si lo conociéramos, entonces tendríamos la solución exacta del modelo. En general se puede calcular exactamente nada para sistemas pequeños nada más. Por lo tanto, hay que calcular la función $g(E)$ de numéricamente, que es lo que hace el algoritmo de Wang-Landau.

9.2 El algoritmo de muestreo entrópico

Wang y Landau introdujeron su algoritmo en 2001 para calcular directamente una aproximación a la densidad de estados $g(E)$. Su algoritmo se desarrolló basado en una serie de algoritmos anteriores, de los cuales se destaca el de *muestreo entrópico* en 1993. Son algoritmos tipo Monte Carlo que

permiten obtener una muy buena aproximación a la densidad de estados completa $g(E)$, para todos los valores posibles de E , en una sola simulación. Con el método de Metropolis y métodos parecidos, para obtener información sobre las funciones termodinámicas para distintas temperaturas, ¡hay que hacer una nueva simulación para cada temperatura! Con los métodos nuevos (que se llaman métodos de *ensambles generalizados*), una única simulación –aunque pueda ser larga– provee la $g(E)$ completa, usando lo cual luego se puede calcular toda la información termodinámica de un golpe, sin la necesidad de llevar a cabo más simulaciones.

Primero veremos el algoritmo de muestreo entrópico, ya que funciona de una manera más transparente. La idea del algoritmo es cambiar la distribución de equilibrio que nos interesa –ya no simulamos la distribución de Boltzmann para una temperatura fija, como en el algoritmo de Metropolis usual. En una simulación de este tipo a temperatura T fija, resulta que el sistema visita una gama muy reducida de valores de la energía E , que son los que son más probables a la temperatura T . Si uno calcula un *histograma* $H(E)$ –el número de veces que se visitó cada valor E de la energía– entonces esta información se puede convertir en una aproximación local para la densidad de estados $g(E)$, pero nada más para la gama de valores de E que sí se visitaron. Usando el llamado *método de histogramas*, esta información puede utilizarse para calcular funciones termodinámicas para temperaturas cercanas, donde visita una gama parecida de energía. Así se puede reducir el número de simulaciones independientes que se requieren para llevar a cabo el cálculo de funciones termodinámicas en una gama amplia de valores de T . Sin embargo, estos métodos no son tan fáciles de implementar.

Los métodos de muestreo entrópico y Wang–Landau, por otro lado, intentan visitar la gama *más amplia* de valores de la energía que se pueda, y recolectar información directamente sobre la $g(E)$. Así, la información obtenida sirve para calcular las funciones termodinámicas para *cualquier* T . Para hacerlo, se modifica la distribución de equilibrio $P^{\text{eq}}(\sigma)$ que queremos simular, para intentar visitar de manera *uniforme* todos los valores posibles de la energía E . Es decir, queremos que la probabilidad $P^{\text{eq}}(E)$ de visitar la energía E sea una constante, la misma para todas las E .

La probabilidad de visita a energía E está dada por

$$P^{\text{eq}}(E) = \sum_{\sigma: \mathcal{H}(\sigma)=E} P^{\text{eq}}(\sigma), \quad (34)$$

es decir, es la suma de las probabilidades de las configuraciones que tienen esta energía. Si suponemos que cada configuración de éstas tiene la misma probabilidad, entonces tenemos $P^{\text{eq}}(E) = g(E)P^{\text{eq}}(\sigma)$, y por lo tanto la distribución de equilibrio deseado es $P^{\text{eq}}(\sigma) = C/g(E(\sigma))$, donde C es una constante, ya que queremos que las $P^{\text{eq}}(E)$ sean constantes (es decir, independientes de E), y $g(E(\sigma))$ es la densidad de estados del valor de energía correspondiente a la configuración σ . La regla de Metropolis para la probabilidad de transición de un estado microscópico σ a otro τ se modifica entonces de la manera siguiente. Ahora tenemos

$$\frac{p_{\sigma \rightarrow \tau}}{p_{\tau \rightarrow \sigma}} = \frac{P^{\text{eq}}(\tau)}{P^{\text{eq}}(\sigma)} = \frac{g(E(\sigma))}{g(E(\tau))}, \quad (35)$$

y por lo tanto podemos tomar

$$p(\sigma \rightarrow \tau) = \begin{cases} 1, & \text{si } g(E(\tau)) \leq g(E(\sigma)) \\ \frac{g(E(\sigma))}{g(E(\tau))}, & \text{si } g(E(\tau)) \geq g(E(\sigma)). \end{cases} \quad (36)$$

Si conociéramos la $g(E)$, y lleváramos a cabo una simulación con estas probabilidades de saltos con esta nueva probabilidad de equilibrio, entonces el sistema visitaría de manera uniforme las E . Sin embargo, todavía desconocemos la $g(E)$. La idea ahora es que empecemos con cualquier estimado

inicial g_0 de $g(E)$, por ejemplo $g_0(E) = 1$ para todas las E , e usamos un procedimiento *iterativo* para construir una secuencia de estimados g_1, g_2, \dots que converjan hacia la $g(E)$ verdadera.

Empecemos entonces con el estimado g_0 , y llevemos a cabo una simulación por un rato con la g en la regla (36) reemplazado por la g_0 , que sí conocemos. Entonces la probabilidad de equilibrio que estamos simulando es en realidad $P^{\text{eq}}(\sigma) = C/g_0(E(\sigma))$. Contamos el número de veces $H(E)$ que la simulación visita cada valor de E , que es proporcional a la probabilidad de encontrarse con energía E . Entonces por la construcción de la regla, la probabilidad de visitar E converge a

$$P_0(E) = \sum_{\sigma: H(\sigma)=E} \frac{C}{g_0(E(\sigma))} \propto \frac{g(E)}{g_0(E)}, \quad (37)$$

donde $g(E)$ es la verdadera densidad de estados. Una mejor aproximación de la densidad de estados es entonces

$$g_1(E) \propto H(E)g_0(E). \quad (38)$$

Aquí hay un signo de proporcionalidad y no de igualdad, porque el método deja libre una constante de normalización –como ya hemos visto, multiplicando todas las $g(E)$ por la misma constante no afecta las propiedades termodinámicas calculadas. Para fijar esta constante, hay que utilizar más información del sistema, por ejemplo en el modelo de Ising sin campo en la red cuadrada, hay dos estados base con el mínimo de energía $E = -2N$, y por lo tanto sabemos que $g(-2N) = 2$, lo cual fija la constante de normalización.

Iteramos este procedimiento con $g_n(E)$ en lugar de $g_0(E)$ para obtener $g_{n+1}(E)$, y así una secuencia de estimados g_i que convergen a la g verdadera. Para saber cuando pararse, se puede checar que el histograma sea “plano”, es decir que sea más o menos constante dentro de alguna tolerancia.

Este algoritmo se introdujo por Lee en 1993, y se llama *muestreo entrópico*. Eso se debe a que la *entropía* (microcanónica) $S(E)$ está dado por $S(E) = \log g(E)$, y el algoritmo se puede reexpresar en términos de $S(E)$. De hecho, en un programa se tiene que trabajar con $\log g(E)$, dado que $g(E)$ puede tomar valores realmente grandes.

9.3 El algoritmo de Wang–Landau

El algoritmo de muestreo entrópico funciona en principio. Sin embargo, resulta que es muy lento en la práctica. Por lo tanto ha habido mucho interés en una versión mucho más rápido del algoritmo que fue introducido por Wang y Landau en 2001. Su idea fue la de dejar que se modifique la $g(E)$ en *cada paso* del algoritmo, y no sólo después de un tiempo.

Cuando el algoritmo visita la energía E , se actualiza la densidad de estados para este valor de la energía:

$$\log g(E) \rightarrow \log g(E) + \log f. \quad (39)$$

Aquí, f se llama el *factor de modificación*. Esta f determina qué tan preciso es el resultado, pero también qué tan lenta es la simulación. Para lograr una simulación eficiente, se suele tomar $\log f = 1$ inicialmente. Después de un tiempo largo, cuando ya se tiene un estimado de la densidad de estados, se modifica $\log f \rightarrow \log f/2$, y así sucesivamente. Así que primero se encuentra una aproximación gruesa, y luego se va refinando. Una gran parte del trabajo que se ha llevado a cabo sobre este algoritmo consiste en entender cómo optimizar la secuencia de las f para acelerar el algoritmo. Para los detalles de implementación del algoritmo, se refiere al artículo original de Wang y Landau.

La razón por la cual el algoritmo de Wang–Landau mejora el rendimiento es que las modificaciones de la g implican que haya una “fuerza” que empuja el algoritmo hacia valores de E que

todavía no se han visitado. Funciona como una matraca: si el algoritmo visita un valor de la energía nuevo, entonces tiene una $g(E)$ baja. Por lo tanto, es más difícil que regrese a un valor ya visitado, que por la actualización probablemente tiene un valor más alto de g . Así que se queda por más tiempo en el nuevo valor, lo cual le da una oportunidad de extenderse a un valor de E que todavía no ha visitado. Así, el algoritmo se esparce en el espacio de energías mucho más rápidamente, y así también llega al equilibrio deseado más rápido.

9.4 Ubicación de transiciones de fase

Las transiciones de fase se pueden calcular desde las funciones termodinámicas buscando saltos en estas cantidades. Pero resulta más natural considerar sus derivadas. Por ejemplo, en el modelo de Ising sin campo, la cantidad de interés es la energía interna $\mathcal{U} = \langle E \rangle$. Si tomamos la derivada de \mathcal{U} con respecto a la temperatura T , entonces nos da la capacidad calorífica, \mathcal{C} . Un salto en \mathcal{U} en algún valor de T corresponderá a un *pico* en la curva de \mathcal{C} para el mismo valor de T . La \mathcal{C} se puede considerar como la respuesta en la variable termodinámica \mathcal{U} al variar el parámetro T .

Jugando con la expresión para el promedio $\langle E \rangle$ en términos de la suma sobre los estados microscópicos σ , resulta que \mathcal{C} se puede expresar como sigue:

$$\mathcal{C} := \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} \propto \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (40)$$

con una constante de proporcionalidad que se puede calcular exactamente. El último término, $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$, se puede escribir también como $\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$. Por lo tanto, mide las *fluctuaciones* de la energía desde su promedio $\langle E \rangle$. Dado que \mathcal{C} , y en general también otras funciones de respuesta, se pueden expresar usando promedios, también se pueden calcular en simulaciones Monte Carlo tipo Metropolis o tipo Wang–Landau.

Los picos de \mathcal{C} son más fácil de buscar y identificar numéricamente desde los datos que los saltos en la variable original. Por ejemplo, la figura 12 muestra la \mathcal{C} en el modelo de Ising sin campo, como función de la temperatura T , para distintos tamaños $L \times L$ de una red cuadrada. Vemos que la posición del máximo converge cuando el tamaño del sistema crece a la temperatura crítica T_c , mientras que la altura del pico diverge al infinito. Eso nos indica que para un sistema infinitamente grande, habrá una divergencia de \mathcal{C} . En otros modelos, no se conoce la ubicación de la transición, es decir la temperatura crítica, pero se puede utilizar un método de este índole para estimar donde está. Más información sobre la transición se puede extraer de la manera en la que se cambia la forma de la curva cerca de la transición cuando crece L , usando la teoría de escalamiento de tamaño finito.

Cuando hay más parámetros en el sistema, por ejemplo en el Ising con campo, entonces se puede hacer un Wang–Landau con más variables, por ejemplo para calcular $g(E, M)$, el número de estados con energía E y magnetización M . De ahí se pueden calcular funciones termodinámicas como función de T y h , y así obtener diagramas de fase del tipo mostrado en la sección anterior. Resulta no tan difícil calcular diagramas de fase aproximativos, pero muy difícil refinarlos para tener más precisión.

10 Conclusiones

El propósito de este mini-curso fue el de introducir el estudio de las transiciones de fase a través de las simulaciones por computadora. Se discutieron distintos puntos de vista sobre las transiciones de

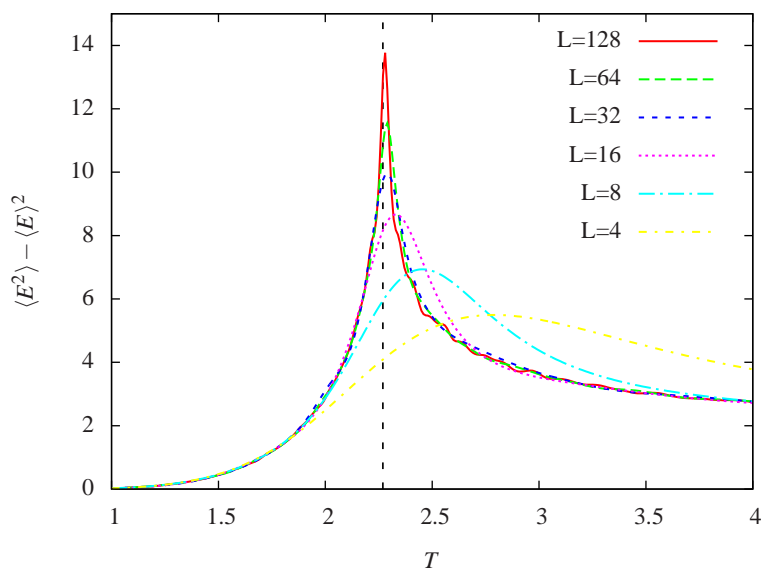


Figure 12: Capacidad calorífica $C = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ en el modelo de Ising para distintos tamaños $L \times L$ de una red cuadrada, en función de la temperatura T . La línea vertical indica el valor exacto de la temperatura crítica T_c para un sistema de tamaño infinito.

fase, y los algoritmos tipo Monte Carlo que se pueden utilizar para simularlas. Se hizo hincapié en que las propiedades termodinámicas de equilibrio de un sistema se manifiestan de cierta manera en una simulación en la cual se varían los parámetros de manera dinámica, que provee una manera de dar una primera identificación de los distintos tipos de transición que pueden ocurrir en un sistema dado. Finalmente se dio una introducción al algoritmo de Wang–Landau y a su aplicación para determinar los diagramas de fase de un sistema.

Sin embargo, nada más se pudo dar una introducción a la teoría y a los métodos. Para más detalles, se recomiendan los libros listados a continuación en la bibliografía.

11 Bibliografía

Un muy buen libro para física estadística en general, que contiene dos capítulos sobre transiciones de fase y muchos ejercicios, es:

- James P. Sethna
Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters and Complexity
 Oxford University Press (2006)
 Disponible gratis en: <http://pages.physics.cornell.edu/sethna/StatMech>

El mejor libro para aprender los métodos de Monte Carlo es:

- M. E. J. Newman & G. T. Barkema
Monte Carlo Methods in Statistical Physics
 Oxford University Press (1999)

Una guía a la gama de métodos tipo Monte Carlo disponibles es:

- David P. Landau & Kurt Binder
A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics
Cambridge University Press (2000)

El artículo original de Wang y Landau donde introducen su algoritmo es:

- Fugao Wang & D. P. Landau
Determining the density of states for classical statistical models: a random walk algorithm to produce a flat histogram
Physical Review E, volumen **64**, página 056101 (2001)
Disponible en: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0107006>