

# FASES Y TRANSICIONES DE FASE EN MATERIA CONDENSADA

por

Rubén A. Vargas<sup>1</sup>

## Resumen

**Vargas, R.A.:** Fases y transiciones de fase en materia condensada. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 27(104): 369-380, 2003. ISSN 0370-3908.

En este trabajo se presenta el enfoque de las transiciones de fase y fenómenos críticos para examinar la rica variedad de los procesos físicos que observamos en la materia condensada. Se muestra cómo el progreso logrado en las últimas décadas en estos aspectos, ha permitido establecer una ruta para comenzar a pensar sobre los tópicos básicos en la física de materiales. Junto con el interés por entender las transiciones de fase, enfatizo estos fenómenos en los electrolitos sólidos y las técnicas que he usado para estudiarlos. Presento resultados de mis medidas en conductividad  $\sigma$  y calor específico  $C_p$  de monocristales de  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_3$  cerca de su transición de orden-desorden en 198.7 K.  $C_p$  diverge como  $|T-T_c|^{-0.15}$  por ambos lados de  $T_c$ , lo que concuerda aproximadamente con las predicciones del modelo Ising. También encuentro que  $d(\ln\sigma)/dT$  es proporcional a  $C_p$  lo que muestra que el orden de corto alcance determina ambas cantidades.

**Palabras claves:** Transiciones de fase, fenómenos críticos, conductores iónicos.

## Abstract

I discuss in this paper the approach of phase transitions and critical phenomena to examine the rich variety of physical behavior observed in condensed matter. I show how it is only because of the last two decades' significant progress on these phenomena that it is known a route to start thinking about some of the basic aspects in materials physics. With my interest in understanding phase transitions, I emphasize here these phenomena in solid electrolytes physics and the tools I have used to studying them. I am presenting conductivity  $\sigma$  and specific heat  $C_p$  data of single-crystal  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_4$  close to its order-disorder transition at 198.7 K.  $C_p$  diverges as  $|T-T_c|^{-0.15}$  on both sides of  $T_c$ , which is close to that predicted by the Ising model. I also found that  $d(\ln\sigma)/dT$  is proportional to  $C_p$  which shows that the short-range order determines both quantities.

**Key words:** Phase transitions, critical phenomena, solid ionic conductors.

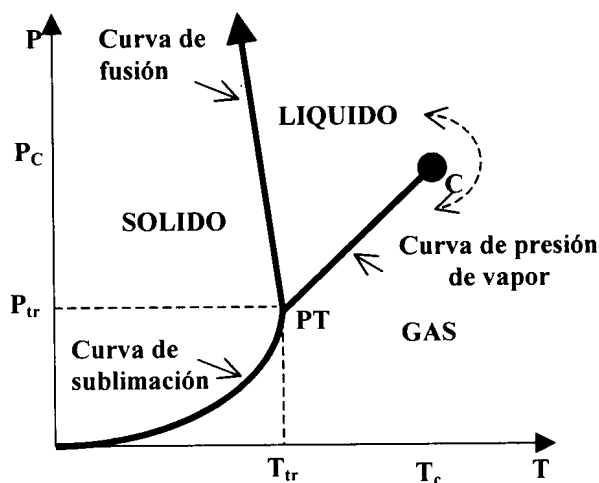
## 1. Introducción

El estado de equilibrio de un cuerpo homogéneo se determina especificando dos de sus variables termodinámicas, por ejemplo el volumen  $V$  y la energía  $E$ . No hay, sin embargo, razón alguna para suponer que para toda pareja de valores dados ( $V$ ,  $E$ ), el estado del cuerpo en equilibrio térmico sea homogéneo. Puede suceder que, para determinados valores del volumen y la energía en equilibrio térmico, el cuerpo no sea homogéneo, sino que se separe en dos partes igualmente homogéneas que están en diferentes estados pero en contacto mutuo. Estados de la materia tales que puedan existir simultáneamente en equilibrio, pero separados en dos partes homogéneas y en contacto, se describen como diferentes fases.

Si la presión ( $P$ ) y la temperatura ( $T$ ) de una sustancia como el agua se grafican como coordenadas cartesianas, los puntos en los cuales es posible el equilibrio de dos fases, como líquido y vapor se ubican en una curva (la curva de equilibrio de fase o de presión de vapor del agua), y los puntos que se ubican a cualquier lado de la curva representarán estados homogéneos del agua, líquido o vapor. Análogamente, se obtiene para el agua la curva de equilibrio del hielo (sólido) y del líquido en el plano ( $P$ ,  $T$ ), conocida como la curva de fusión (ver Figura 1). Cuando el estado de una sustancia varía a lo largo de una línea que intercepta la curva de equilibrio, las fases se separan en el punto de intersección y la sustancia cambia entonces a otra fase (transición de fase). Desde el punto de vista termodinámico una transición de fase ocurre cuando hay una singularidad en la energía libre ( $E$ ) o en una de sus derivadas. Lo que es con frecuencia visible en estos fenómenos es un cambio repentino en las propiedades de la sustancia. Los estados en los que están simultáneamente presentes tres fases (llamados puntos triples) en el diagrama ( $P$ ,  $T$ ) están representados por puntos aislados que son los puntos de intersección de las curvas de equilibrio de cada par de fases. En la figura 1,  $PT$  corresponde al punto triple del agua ( $P_{tr} = 1.0$  At,  $T_{tr} = 273.16$  K) donde las fases sólidas (hielo), líquida (agua) y vapor coexisten. El equilibrio de más de tres fases en la misma sustancia es obviamente imposible.

La curva de equilibrio de fase (en el plano ( $P$ ,  $T$ )), puede terminar en cierto punto (ver figura 1 para la curva de coexistencia agua/vapor), llamado el punto crítico; la correspondiente temperatura y presión son la temperatura crítica ( $T_c$ ) y presión crítica ( $P_c$ ), que para el caso del agua es  $P_c = 217$  atmósferas (At) y  $T_c = 647$  grados Kelvin (K). En este punto la distinción de las dos fases que existen para  $P < P_c$  y  $T < T_c$ , desaparece, o sea entre líquido y gas en el caso del agua, y podemos decir que en un punto crítico las dos

fases llegan a ser idénticas. A más altas presiones,  $P > P_c$ , hay una sola e indiferenciada fase fluida y no se puede evaporar por mucho que se aumente la temperatura por encima de  $T_c$ .



**Figura 1.** Diagrama de fase de un sustancia pura,  $P$  es la presión y  $T$  la temperatura. El punto  $PT$  es el punto triple y el punto  $C$  es el punto crítico. La curva de equilibrio Líquido-Gas termina en  $C$  mientras que la del Sólido-Líquido se extiende indefinidamente a altas presiones (según los límites actuales de presión). Todas las transiciones de fase son de primer orden excepto en  $C$ . Más allá de  $C$  es posible moverse continuamente (trayectoria punteada) del líquido al gas sin que ocurra ninguna transición.

Cuando hay un punto crítico, se puede efectuar una transición continua entre dos estados de la sustancia sin que llegue a separarse entre dos fases. Para lograr esto, el estado debe variarse a lo largo de una curva que pase alrededor del punto crítico y que en ninguna parte intercepte la curva de equilibrio. En este sentido, cuando hay un punto crítico, el concepto de fases diferentes es intrínsecamente arbitrario, y no es posible decir en algún caso qué estados tienen una fase y cuáles tienen dos. Estrictamente hablando, se puede decir que es un estado de dos fases solo cuando éstas existen simultáneamente y en contacto (esto es, en puntos que se ubican en la curva de equilibrio). Es claro que el punto crítico puede existir solamente para fases cuya diferencia es puramente cuantitativa, por ejemplo un líquido y un gas que se diferencian solamente en el grado de interacción entre las moléculas.

Cerca de un punto crítico de un fluido como el agua se presentan fluctuaciones en la densidad a todas las posibles escalas: las fluctuaciones toman la forma de gotas de líquido totalmente intercaladas en burbujas de gas, y hay tantas gotas como burbujas de todos los tamaños, desde moléculas individuales hasta cubrir el volumen del espécimen. Precisamente, en el punto crítico la escala de las

mas grandes fluctuaciones llega a ser infinita, pero las fluctuaciones mas pequeñas bajo ninguna forma desaparecen. Este comportamiento crítico no se observa solamente en fluidos. También lo presenta un material ferromagnético como el hierro (Fe) a la temperatura donde la magnetización espontánea se establece (1044 K), o una mezcla de dos líquidos a la temperatura donde llegan a mezclarse completamente, o una aleación metálica como Cobre/Zinc (50% Cu - 50% Zn) a la temperatura donde las dos clases de átomos metálicos adquieren una distribución ordenada (739 K). Otras transiciones de fases que presentan características similares son la transición de un metal al estado superconductor (en ausencia de campo magnético) y la del líquido helio al estado superfluido, la conformación de polímeros y el enlace entre las partículas elementales llamadas "quarks". Una singular hipótesis que parece ser confirmada por el método del grupo de renormalización desarrollado por Kenneth G. Wilson [Wilson, 1979] en la década del 70 es que algunos de estos fenómenos, que aparentemente parecen ser distintos, a un nivel más profundo, son idénticos. Las técnicas del grupo de normalización han permitido cálculos del comportamiento de fases condensadas que fluctúan fuertemente. Por ejemplo, el comportamiento crítico de los fluidos, ferromagnetos, mezcla de líquidos y aleaciones metálicas pueden describirse todos por una sola teoría.

Los fenómenos observados cerca de un punto crítico son referidos en la literatura como fenómenos críticos. Una variable mecánica, que representa qué tanto difiere la configuración de los átomos en la fase menos simétrica de la que es mas simétrica como la magnetización  $M$  en el caso ferromagnético se asocia con el parámetro de orden porque es diferente de cero solamente en la fase ordenada. Casos interesantes son los parámetros de orden asociados con el punto crítico superfluido (el punto  $\lambda$ ) del helio líquido y el de la superconductividad de muchos metales y aleaciones, así como de las cerámicas superconductoras en los que se toman como tales la amplitud cuántica de los átomos de helio y de los pares electrónicos (conocidos como pares de Cooper), respectivamente. En estos dos últimos casos el parámetro de orden es un número complejo. Mas ejemplos los presento en la tabla 1. Una característica fundamental del parámetro de orden es que, por debajo de la temperatura crítica ( $T_c$ ), es una función decreciente de  $T$  y se anula en  $T_c$ . Para  $T$  muy cerca de  $T_c$ , los estudios experimentales muestran un comportamiento como la ley de potencia  $(T_c - T)^\beta$  donde  $\beta$  es llamado exponente crítico, y típicamente tiene un valor en el rango 0.3 - 0.5 para fluidos y ferromagnetos. En años recientes el estudio de fenómenos críticos se ha centrado cada vez mas en los valores de un conjunto de índices llamados los exponentes del punto

crítico, que describen el comportamiento de varias cantidades termodinámicas de interés en un sistema material cerca del punto crítico. El exponente  $\beta$  definido arriba, para describir la variación del parámetro de orden con la temperatura cerca de la temperatura crítica ( $T_c$ ), es un ejemplo típico. Así mismo, en la figura 2 se muestra el calor específico del Argón (Ar) medido a lo largo de la isócara crítica,  $\rho = \rho_c$  ( $\delta V = V_c$ ) [Yeomans, 1992].

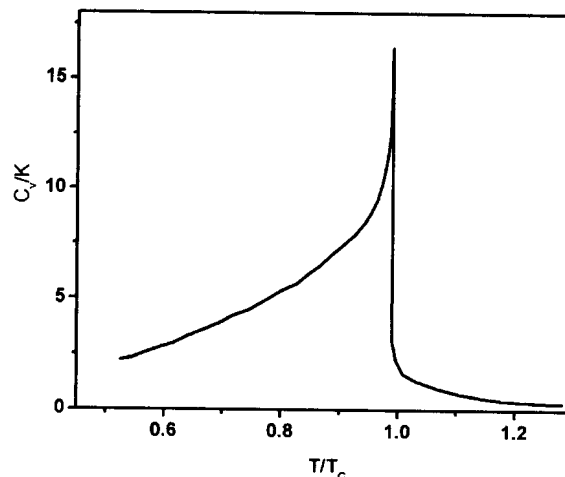


Figura 2. Calor específico a volumen constante del Ar medido sobre la isócara crítica  $\rho = \rho_c$ .

Se observa aquí una fuerte señal de criticalidad: el calor específico diverge en  $T_c$ . Esta singularidad en el calor específico es caracterizada por el exponente  $\alpha$ , o sea que  $C_V \sim |T - T_c|^{-\alpha}$ . En sistemas magnéticos también se observan estos comportamientos singulares [Ortiz, Jurado & Vargas 1996].

Tabla 1: Ejemplos de puntos críticos y sus parámetros de orden

Punto Crítico	Parámetro de Orden	Ejemplo	$T_c$
Líquido-Gas	Densidad, $\rho_L - \rho_G$	H <sub>2</sub> O	647.05
Ferromán	Magnetización, $M$	Fe	1044.0
Antiferromán	Magnetización de subred	FeF <sub>2</sub>	78.26
Aleación Binaria (Orden-Desorden)	Concentración atómica en subred	CuZn	739
Ferroeléctrico	Polarización	LiTaO <sub>3</sub>	938
Mezcla de dos fluidos	Concentración de un fluido	CCl <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> F <sub>14</sub>	301.78
Superfluido (línea $\lambda$ )	Amplitud del condensado $\psi/ s $	Líquido <sup>4</sup> He	1.8 - 2.1
Superconductividad	Amplitud del par electrónico $\psi/ s $	Pb	7.19

Resulta muy importante para la teoría de los fenómenos críticos entender a un nivel más fundamental la forma de las divergencias y el comportamiento singular de otras cantidades termodinámicas, diferentes a las señaladas arriba, cerca de un punto crítico. En este entendimiento han jugado un papel muy importante los exponentes críticos, los cuales se definen como sigue: sea

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c} = \frac{T}{T_c} - 1 \quad (1)$$

una variable sin dimensión para medir la desviación en temperatura con respecto a la temperatura crítica  $T_c$ . Entonces, el exponente crítico asociado con una función  $F(\varepsilon)$  es:

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln|F(\varepsilon)|}{\ln|\varepsilon|} \quad (2)$$

Tabla 2. Definiciones de los exponentes críticos más usados para un sistema magnético.

Calor específico a campo cero	$CH \sim  \varepsilon ^{-\alpha}$
Magnetización a campo cero	$M \sim (-\varepsilon)^\beta$
Susceptibilidad Isotérmica a campo cero	$\chi T \sim  \varepsilon ^{-\gamma}$
Isoterma crítica ( $\varepsilon = 0$ )	$H \sim  M ^\delta \text{sgn}(M)$
Longitud de correlación	$\xi \sim  \varepsilon ^{-\nu}$
Función de correlación par en $T_c$	$G(r) \approx \frac{1}{r^{d-2+\eta}}$

Tabla 3. Definiciones de los exponentes críticos más usados para un sistema de fluidos

Calor específico a volumen constante $V_c$	$C_V \sim  \varepsilon ^{-\alpha}$
Diferencia de densidad líquido - gas	$\rho_L - \rho_G \sim (-\varepsilon)^\beta$
Compresibilidad isotérmica	$K_T \sim  \varepsilon ^{-\gamma}$
Isoterma crítica ( $\varepsilon = 0$ )	$P - P_c \sim (\rho_L - \rho_G)^\delta \text{sgn}(\rho_L - \rho_G)$
Longitud de correlación	$\xi \sim  \varepsilon ^{-\nu}$
Longitud de correlación par en $T_c$	$G(r) \approx \frac{1}{r^{d-2+\eta}}$

Uno podría, con suficiente razón, preguntarse por qué ponerle tanto énfasis a un parámetro como el exponente crítico ya que contiene menos información que una forma funcional completa de la cantidad termodinámica en cuestión. La respuesta parece estar en el hecho experimental

o, como es más usualmente escrito,

$$F(\varepsilon) \approx |\varepsilon|^\lambda \quad (3)$$

El signo  $\approx$  solo indica el comportamiento asintótico de la forma  $F(\varepsilon)$  cuando  $\varepsilon$  tiende a cero.

Las definiciones de exponentes críticos usadas más frecuentemente en la literatura para los sistemas de fluidos y magnéticos los presento en las tabla 2 y 3, respectivamente. En esta relación he supuesto que los exponentes críticos asociados con una determinada variable termodinámica son idénticos si el límite  $T \rightarrow T_c$  se hace por encima o por debajo de  $T_c$ . Trabajos iniciales basados en métodos numéricos o por series sugieren que esto es así, pero fue solo con el advenimiento del grupo de re normalización que se demostró de una forma muy convincente esta hipótesis de escala.

de que suficientemente cerca punto crítico el comportamiento de los términos que más fuertemente varían en su vecindad son los que predominan y merecen por lo tanto evaluarse. Por consiguiente, los datos experimentales correspondientes a las parejas  $F$  versus  $\varepsilon$  se

grafican en la configuración Log-Log, porque estos gráficos muestran comportamientos lineales suficientemente cerca del punto crítico. En consecuencia, el exponente crítico de la cantidad termodinámica correspondiente es fácilmente determinado por la pendiente de la recta que ajusta a las parejas de datos. Además, los exponentes críticos han ganado mucha importancia porque muestran de una forma simple las características de universalidad observadas en los diferentes sistemas materiales como las que considero a continuación.

## 2. Universalidad

Los valores de los exponentes críticos han llegado a ser mucho más relevantes que la misma temperatura crítica ( $T_c$ ) que se asocia con los fenómenos de criticalidad en un sistema material en particular. Resulta que, mientras  $T_c$  depende sensiblemente de los detalles con que ocurren las interacciones entre los constituyentes atómicos de un sistema, los exponentes críticos son en alto grado universales puesto que dependen solo de unos pocos parámetros fundamentales. Para modelos con interacciones de corto alcance, estos parámetros son la dimensión del espacio ( $d$ ) donde ocurren las interacciones y la dimensión del parámetro de orden ( $n$ ). Todos los sistemas que tengan los mismos valores para  $d$  y  $n$  exhiben el mismo comportamiento crítico y tienen los mismos valores de sus exponentes críticos. Una evidencia sorprendente para esta característica la suministra el gráfico construido ya hace algún tiempo por Guggenheim [Yeomans, 1962] mostrado en la figura 3. Aquí se grafica en unidades reducidas  $T/T_c$  versus  $\rho/\rho_c$ , para 8 diferentes fluidos, la curva de coexistencia líquido-gas. Cerca del punto crítico (y en realidad, por una inesperada coincidencia, también lejos de él) todos los datos caen sobre la misma curva que puede describirse con el mismo exponente  $\beta$ , que en el caso de la línea continua señalada en el gráfico corresponde a  $\beta = 1/3$ .

La dimensión del espacio  $d$  es alguna veces difícil de determinar, pero la dimensión del parámetro de orden  $n$  requiere consideraciones más cuidadosas. En sistemas magnéticos, donde el parámetro de orden es la magnetización,  $n$  es el número de componentes necesarios para definir el vector momento magnético. El vector de un momento de Ising puede orientarse solamente en un solo eje, y por lo tanto tiene un componente,  $n=1$ . Un vector de momento magnético que puede apuntar en cualquier dirección en un plano tiene 2 componentes,  $n=2$ , y si puede apuntar en cualquier dirección del espacio tiene 3 componentes,  $n=3$ .

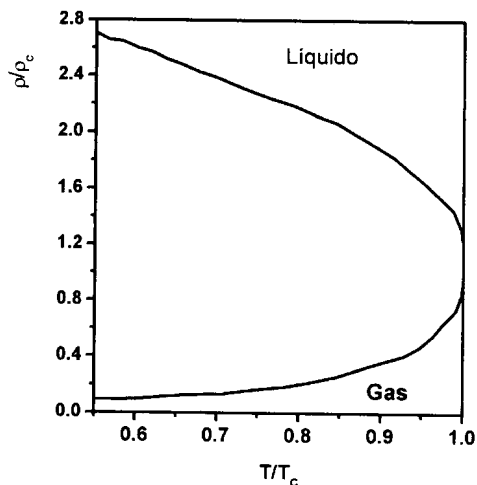


Figura 3. Curva de coexistencia líquido-gas en el plano  $pT$  en términos de las variables reducidas  $\rho/\rho_c$  vs.  $T/T_c$ . La curva sólida corresponde al ajuste a una ecuación cúbica de los datos correspondientes a 8 diferentes fluidos (Ne, Ar, Kr, Xe, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>). En consecuencia, corresponde a un exponente crítico para el parámetro de orden  $\beta = 1/3$

El modelo Ising ha ido desarrollado para sistemas físicos tridimensionales y parámetros de orden cuya simetría puede especificarse por un solo componente ( $d=3$ ,  $n=1$ ). Los fluidos ordinarios también pertenecen a la misma clase universal: el espacio donde los fluidos existen tienen obviamente 3 dimensiones y el parámetro de orden (la diferencia en densidad entre la fase líquida y vapor) es una cantidad que tiene solo una magnitud, o sea  $n=1$ . Una evidencia experimental de universalidad resulta al comparar el anterior valor de  $\beta = 1/3$  suministrados por los fluidos considerados en la figura 3 con los obtenidos por las transiciones de fase en sistemas magnéticos con anisotropía uniaxial ( $n=1$ ) en el espacio de los momentos magnéticos ( $d=3$ ). Un ejemplo típico es la aleación MnF<sub>2</sub> [Heller & Benedeck, 1962] cuyo  $\beta = 0.335$  (5), donde el número entre paréntesis indica la incertidumbre en la medida en la cifra decimal final.

Algunos otros sistemas físicos son miembros de esta clase,  $d=3$ ,  $n=1$ . Una mezcla de 2 líquidos como el aceite y el agua exhiben comportamientos críticos cerca de la temperatura donde los líquidos componentes llegan a mezclarse completamente entre sí, lo cual ocurre a una temperatura llamada el punto consoluta. A temperaturas por debajo de este punto la mezcla se separa en dos fases, y el parámetro de orden se define como la diferencia en concentración entre la 2 fases, lo cual es otra cantidad que puede expresarse como un solo número ( $n = 1$ ). Aleaciones tales como el latón (50%Cu-50% Zn) tienen una transición entre una fase ordenada, donde los átomos de los 2 metales ocupan alternativamente sitios en una red regular y una fase

desordenada, donde la distribución es menos uniforme. El parámetro de orden en este sistema es nuevamente la diferencia de concentración, de tal forma que  $n=1$ . Así, por ejemplo, para la separación de fases en la mezcla de los fluidos  $\text{CCl}_4 + \text{C}_7\text{F}_{14}$ , el resultado experimental [Thompson & Rice, 1964] es  $\beta = 0.33(2)$ .y para el latón el resultado reportado en la referencia [Als-Nielsen, 1976] es  $\beta = 0.305(5)$ .

Otras clases de universalidad tienen valores de  $d$  y  $n$  cuya interpretación es menos obvia. El caso  $d = 4$  es de interés en la física de las partículas elementales, donde una de las dimensiones espaciales corresponde al eje del

tiempo. Otro caso discutido en la literatura es el de una red teórica de momentos magnéticos llamado el modelo esférico, donde un momento individual puede tener cualquier magnitud y solamente el total de todos los momentos magnéticos está restringido con lo cual  $n$  es efectivamente infinito.

En la tabla 4 relaciono algunas clases de universalidad con los respectivos modelos que lo describen, así como una explícita descripción de la simetría del parámetro de orden y los correspondientes ejemplos físicos. En la tabla 5 relaciono algunos valores de los exponentes críticos suministrados por los modelos correspondientes.

**Tabla 4:** Hipótesis de universalidad. Establece que diversos sistemas físicos se comportan idénticamente cerca de sus puntos críticos. En la mayor parte de los casos los únicos factores que determinan las propiedades físicas son la dimensionalidad del espacio,  $d$ , y la dimensionalidad del parámetro de orden,  $n$ . La mayor parte de los sistemas con los mismos valores de  $d$  y  $n$  son miembros de la misma clase de universalidad y comparten los mismos exponentes críticos.

Clase de Universalidad		Modelo Teórico	Sistema Físico
d=2	n = 1	Modelo Ising en 2 dimensiones	Películas absorbidas Ej. H en Fe
	n = 2	Modelo XY en 2 dimensiones	Películas de He-4
	n = 3	Modelo Heisenberg en 2 dimensiones	
d > 2	n = ∞	Modelo esférico	Ninguno
d = 3	n = 1	Modelo Ising en 3 dimensiones	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ferromagneto uniaxial fluido cerca de un punto crítico.</li> <li>• Mezcla de 2 líquidos cerca del punto solución.</li> <li>• Aleación cerca de la transición orden – desorden.</li> </ul>
	n = 2	Modelo XY en 3 dimensiones	Ferromagneto planar Helio-4 cerca de la transición superfluida
	n = 3	Modelo Heisenberg en 3 dimensiones	Ferromagneto isotrópico
d = 4	n = 32	Cromodinámica Cuántica	“quarks” empaquetados en protones, neutrones, etc.

**Tabla 5:** Valores de los exponentes críticos suministrados por varios de los modelos relacionados el la Tabla 4.

Clase de Universalidad	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\nu$	$\eta$
2 - d Ising (n = 1)	0 (log)	1/8	7/4	15	1	1/4
3 - d Ising (n = 1)	0.10	0.33	1.24	4.8	0.63	0.04
3 - d XY (n = 2)	0.10	0.34	1.3	4.8	0.66	0.04
3 - d Heisenberg (n = 3)	-0.12	0.36	1.39	4.8	0.71	0.04
Campo medio	0 (disc)	1/2	1.0	3	1/2	0

Los modelos clásico de campo promedio, en los que la interacción de un constituyente molecular del sistema con el resto se promedia y se considera de igual intensidad, y en los que se usan parámetros de orden escalares en un espacio de tres dimensiones ( $d=3$ ) predicen, por ejemplo, valores para  $\beta = 1/2$ . Sin embargo, modelos más realistas, como el modelo de Ising en  $d = 3$ , que considera solo interacciones entre los constituyentes moleculares vecinos mas próximos, que aunque no ha sido resuelto exactamente, valores numéricos estimados de los exponentes críticos son muy precisos y suministran una prueba contundente de universalidad. Así, por ejemplo, para las redes cristalinas con celdas unitarias de cúbica simple (sc), cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y cúbica centrada en las caras (fcc) en las que el parámetro  $K_c = k_B T_c / J = 0.2216, 0.1574$  y  $0.1021$ , respectivamente (aquí  $J$  es la magnitud de la energía de interacción de intercambio entre una pareja de constituyente moleculares vecinos mas próximos y  $k_B$  es la constante de Boltzmann), el valor de  $\beta$  es el mismo, o sea  $0.327$ , con algunos argumentos acerca del valor de la última cifra decimal [Lin & Fisher, 1989]. (Este modelo lo discutiré con algún detalle mas adelante). Estos resultados ilustran con suficiente claridad el poder que tiene el uso de modelos simples para describir los fenómenos de criticalidad observados en muchos sistemas materiales. Si uno se asegura que está trabajando en la dimensión espacial correcta y que la simetría del parámetro de orden está correctamente representado por un modelo, entonces puede usarse ese modelo para obtener los exponentes críticos para todos los sistemas dentro de su clase universal definida por estas dos características fundamentales. Al respecto, tengo que resaltar, que es mucho más práctico estudiar el modelo de Ising que el complicado Hamiltoniano que describe todas las interacciones de un fluido o de un magneto.

Las ideas de universalidad en los fenómenos críticos han arrojado mucha luz en la elaboración de las teorías que explican sus propiedades. Es usual que para modelar un sistema físico se tome la ruta de incluir todas la complicadas interacciones entre sus constituyentes

atómicos y tratar de obtener una predicción cuantitativa de su comportamiento resolviendo numéricamente la ecuación de Schödinger. Una ruta alterna, es escribir el modelo mas simple posible que incluya también la física esencial del problema y que prometa una solución analítica o numérica precisa. El propósito central de este último enfoque es estudiar el comportamiento universal o ganar un entendimiento cualitativo de la física que gobierna toda una clase dada de materiales. En este último enfoque la formulación de los modelos para estudiar los fenómenos críticos se hace mediante la Mecánica Estadística. A pesar de la aparente simplicidad de los modelos, ellos muestran una rica estructura matemática y son en general difíciles, y con frecuencia, imposibles de remover exactamente. Aún mas, y quizás sorpresivamente a primera vista, suministran válidas y útiles representaciones de los resultados experimentales.

Un ejemplo típico de un modelo microscópico aplicable a cualquier sistema de muchos constituyentes que interactúan entre sí pero con 2 estados accesibles por cada uno de ellos, es el denominado modelo de Ising que mencioné arriba. En este modelo, en cada sitio de red  $i$  uno asocia una variable mecánica que puede tomar dos valores diferentes,  $S_i = +1$  ó  $-1$ . El Hamiltoniano de interacción del sistema es

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (4)$$

donde  $\langle ij \rangle$  denota una suma sobre los valores de las variables de dos sitios vecinos mas próximos,  $J$  es la energía de intercambio entre ellos que se asume constante para todas las parejas: valores positivos de  $J$  favorecen iguales valores  $(+1,+1)$  o  $(-1,-1)$  par cada pareja, mientras que  $J$  negativos favorecen valore opuestos  $(+1,-1)$  o  $(-1,+1)$ . El último término de la Ec. (4) corresponde a la interacción con un campo externo  $H$ . Par el caso de un sistema magnético cuyo momento magnético localizado en cada sito de red  $i$  es  $1/2$ , su variable clásica de momento magnético  $S_i$

toma los valores  $\pm 1$  y el último término de la Ec. (4) corresponde a la interacción de cada momento con el campo magnético externo.

El modelo Ising en dos dimensiones ( $d=2$ ) en campo cero ( $H=0$ ) fue resuelto exactamente por Onsager en 1944, prediciendo un transición de fase con una temperatura  $T_c$ . Extensiones posteriores a este trabajo pionero han conducido a que actualmente se conozcan todos los exponentes críticos para  $d = 2$  (ver tabla 5). El modelo Ising para  $d = 2$  y  $H \neq 0$  y el modelo para  $d = 3$ , inclusive para  $H = 0$ , permanecen actualmente sin resolver exactamente, aunque sus propiedades son conocidas con suficiente precisión a través de trabajos numéricos (ver tabla 5).

El modelo Ising es ampliamente aplicable a otros sistemas como en las transiciones de orden-desorden en sistemas binarios y en el modelo de red de gas. El caso típico de un sistema binario es el latón (50% Cu-50%Zn) que contiene igual número de átomos de cobre y de zinc que se ubican en los sitios de una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc). A altas temperaturas cada sitio de red ocupado al azar por un átomo de cobre o de zinc, exhibiéndose una estructura desordenada como de muestra en la primera figura 4. Enfatizo que el desorden es sustitucional (los átomos ocupan sus sitios de red al azar) y no topológico (o sea que la red cristalina permanece, contrario al caso de un líquido). Cuando la temperatura se baja, se presenta en el material una transición de fase en  $T_c = 739$  K la cual es continua a un estado ordenado donde cada átomo prefiere ocupar una de las dos subredes cúbicas simples (sc) que forman la red bcc (ver segunda figura 4). En este caso el Hamiltoniano (Ec. 4) podemos asignarles las variables:

$S_i = 1$  si el sitio (i) es ocupado por un átomo de Cu

$S_i = -1$  si el sitio (i) es ocupado por un átomo de Zn

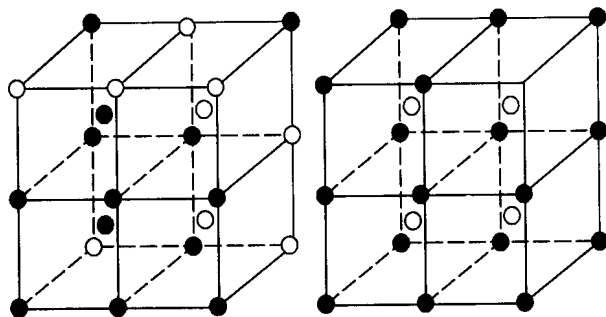


Figura 4. Cambio posicional del los átomos de Cu (●) y de Zn (○) a través de la transición de fase en el Latón a  $T_c = 739$  K.

Definiendo  $J_{Cu-Cu}$ ,  $J_{Zn-Zn}$  y  $J_{Cu-Zn}$  como la interacción entre las correspondientes parejas de átomos el Hamiltoniano llega a ser

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + C \quad (5)$$

donde  $J = \frac{1}{4} (J_{Cu-Cu} + J_{Zn-Zn} - 2 J_{Cu-Zn})$  y  $C$  es un término independiente de  $S$ , llegándose por lo tanto a un Hamiltoniano de Ising de spin  $\frac{1}{2}$  y próximos vecinos con una red bcc a campo cero. Los valores experimentales para los exponentes críticos  $\beta = 0.305 + 0.005$  y  $\gamma = 1.24 + 0.015$  [Als-Nielsen, 1976] que debe compararse con los mejores estimados que hasta el presente se han hecho del modelo Ising en 3-dimensiones que arrojan  $\beta = 0.33$  y  $\gamma \cong 1.24$ . (ver tabla 5). La discrepancia en  $\beta$  se piensa que resulta de la expansión térmica de la red que afecta la dependencia en la temperatura del parámetro de orden.

En los modelos de red de gas cada sitio (i) puede o bien ser ocupado por un átomo o estar vacío. Una variable  $t_i = 1.0$  se usa para representar un sitio ocupado o desocupado, respectivamente: el Hamiltoniano es

$$H = -J_L \sum_{\langle ij \rangle} t_i t_j - \mu_L \sum_i t_i \quad (6)$$

donde  $J_L$  es la interacción entre próximos vecinos que favorece el que estos sitios estén ocupados,  $\mu_L$  es un potencial químico que controla el número de átomos. Como  $t_i$  es una variable de dos estados debe ser posible transformarla a una variable de espín,  $S_i = \pm 1$  usando

$$t_i = \frac{1 - S_i}{2} \quad (7)$$

Sustituyendo la ecuación (7) en (6) se restituye el usual Hamiltoniano de Ising para espín  $\frac{1}{2}$  con el campo relacionado al potencial químico.

Un sistema que es bien modelado por una red de gas y que también ilustra la posibilidad de realizar ejemplos experimentales del modelo de Ising en dos dimensiones es del hidrogeno absorbido en la superficie del hierro en la dirección cristalográfica [110]. [Yeomans 1992.]

Es importante que resalte que los valores de los exponentes críticos convergen hacia los valores previstos por los modelos clásicos de campo medio a medida que la dimensión  $d$  del espacio aumenta. En estos últimos modelos (como el de van der Waals para fluidos, el de Weiss para sistemas magnéticos uniaxiales o el de Landau para sistemas físicos con  $d = 3$  y  $n = 1$ ) la interacción de una partícula con el resto se promedia y se considera de igual



intensidad. En otras palabras, en estos modelos clásicos la suposición fundamental es que la fuerza en cada sitio de red es influenciada por las condiciones en muchos otros sitios. Ahora bien como el número de vecinos más próximos a un sitio determinado de una red aumenta con la dimensión del espacio, se espera que al crecer  $d$  la situación física se acerque cada vez más a la hipótesis que está implícita en la teoría de campo medio. Permanece, sin embargo en el misterio, porque en todos los modelos no clásicos la dimensión espacial  $d = 4$  marca el límite al partir del cual los valores de los exponentes obtenidos son los mismos a los suministrados por las teorías de campo medio.

### 3. Electrolitos sólidos o conductores superiónicos

Electrolitos sólidos o conductores superiónicos son sólidos iónicos que exhiben una fase de alta conductividad eléctrica por debajo de sus puntos de fusión y en los cuales, para algunos casos, la conductividad iónica es comparable a la de los electrolitos líquidos ( $\sim 1.0 \text{ } (\Omega \text{ cm}^{-1})$ ). Los electrolitos sólidos han recibido considerable atención de los físicos de la materia condensada por presentar nuevos procesos de difusión iónica en estado sólido y por su aplicación avanzada en electroquímica, principalmente en procesos de conversión entre energía química y eléctrica en dispositivos como baterías, sensores, condensadores y celdas de combustible [Agrawal & Grupta, 1999]. El éxito de estas aplicaciones tecnológicas dependerá de la disponibilidad de materiales con las propiedades físicas y químicas apropiadas, las cuales se han vislumbrado en los últimos años en algunos materiales iónicos sólidos. Además de los sistemas iónicos basados en combinaciones de sales inorgánicas de metales alcalinos, principalmente en sales de litio, muchos investigadores del estado sólido iónico han dirigido su atención en desarrollar una nueva generación de electrolitos con alta conductividad iónica (mejores que  $10^{-4} \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$  para aplicaciones tecnológicas) en un amplio rango de temperatura incluyendo la del ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), basados en materiales poliméricos amorfos capaces de formar complejos con sales inorgánicas y promover la movilidad de una o varias especies iónicas en la matriz polimérica [Vargas, et al, 2000-2001].

Mis investigaciones en estos materiales apuntan a identificar mecanismos básicos de movilidad iónica en nuevos electrolitos sólidos que permitan la formación de membranas con alta conductancia (mejor que  $10^{-1} \text{ S por cm}^2$  de electrodo, donde S es refiere a siemens la cual es igual a  $1 \text{ ohm}^{-1}$ ), y como tal serán no sólo de valor fundamental sino también de valor práctico en vista de potenciales aplicaciones de estos materiales.

Una relación general para la conductividad eléctrica en cualquier medio es

$$\sigma = \sum_i n_i z_i e_o \mu_i \quad (8)$$

donde  $n_i$ , indica el número de transportadores por unidad de volumen,  $\mu_i$  la movilidad,  $z_i$ , es la valencia de los transportadores de carga y  $e_o$  es la carga elemental; la sumatoria abarca todos los transportadores de carga  $i$ . Esto es, el sistema físico deberá promover un alto grado de iones desde sus sitios de red de tal forma que el número de portadores de carga sea grande y al mismo tiempo facilitar el transporte de ellos. (alta movilidad). La naturaleza exacta de las especies conductoras, su nivel de ionización, su interacción con el resto de estructura atómica, permanecen como preguntas que retan a los investigadores de estos materiales.

Experimentalmente se observan comportamientos más bien simples de la conductividad como función de la temperatura en electrolitos homogéneos y conteniendo iones univalentes, cuando los datos de conductividad se grafican como  $\log \sigma$  vs.  $1/T$ , llamado gráfico de Arrhenius. En este caso, se obtienen comportamientos que pueden ajustarse a la teoría clásica de Arrhenius que predice el siguiente comportamiento para la conductividad

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[ - \frac{E_A}{K_B T} \right] \quad (9)$$

donde  $E_A$  es la energía de activación usual de los procesos de conducción,  $K_B$  es la constante de Boltzmann,  $\sigma_0$  depende de  $T$  como  $A/T$  y es proporcional a la concentración de portadores.

Al analizar los datos experimentales disponibles sobre las propiedades termodinámicas y de transporte de estos materiales, principalmente al comparar sus calores específicos y conductividades como función de la temperatura, se ha encontrado que la aparición de fases sólidas de alta conductividad iónica están precedidas de transiciones de fase bien marcadas que generalmente tienen comportamientos similares a los que exhiben otros materiales cerca de sus regiones críticas que discutí anteriormente. En estas transiciones la conductividad varía suavemente, aunque la energía de activación para la conducción iónica parece cambiar. El calor específico muestra un divergencia como una ley de potencia característica de las transiciones en un punto crítico. Estas transiciones resultan principalmente del desorden en los iones conductores, y en algunos casos, como en el  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , se observa un ligero cambio en la estructura cristalina de la

subred complementaria no conductora desde una baja a una alta simetría cristalina.

Trabajos iniciales en el  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  [Lederman et al, 1976] demostraron que su transición de fase en 209 K es del tipo orden-desorden cuyo calor específico y parámetro de orden tienen valores en sus respectivos exponentes críticos iguales a

$$\alpha = 0.14 \text{ (2) y } \beta = 0.36 \text{ (3),}$$

los cuales son muy cercanos a los previstos por el modelo de Ising ( $d = 3, n = 1$ ) (ver tabla 4). El exponente crítico del parámetro de orden fue calculado de un modelo que incluye el acoplamiento del sitio ocupado por el ión móvil  $\text{Ag}^+$  y la distorsión del de la red cristalina que lo rodea, con el propósito de explicar el aumento de la birrefringencia del material a medida que la temperatura se reduce a través de  $T_c$ . Este modelo predice una dependencia lineal de la birrefringencia con el parámetro de orden.

Mis investigaciones en estos sistemas iónicos han tenido que ver con el papel que juega el desorden de los iones móviles en la conducción de varios materiales basados en el AgI a través del estudio de sus propiedades termodinámicas y de transporte. Mediante medidas de alta resolución hechas simultáneamente del calor específico y de la derivada con respecto a la temperatura de la conductividad de estos materiales cerca de sus transiciones de fase he establecido relaciones cuantitativas entre estas cantidades que reflejan la naturaleza de la movilidad iónica cerca de una transición de fase que muestra comportamientos críticos.

#### 4. Métodos experimentales

Calorimetría de temperatura modulada. Esta técnica ha ido desarrollada en nuestro laboratorio dentro de un programa de investigación que adelantamos en la Universidad del Valle [Vargas & Sánchez 1985; Jurado, Ortiz & Vargas 1997]. Hemos usado el resultado termodinámico de que bajo condiciones físicas apropiadas cuando una muestra absorbe cierta cantidad de calor periódicamente a una temperatura dada, se induce una oscilación en la temperatura cuya amplitud está relacionada inversamente con el calor específico. El sistema experimental, con todos los detalles técnicos de preparación de la muestra, su montaje, así como de adquisición y procesamiento de datos los describo en la referencia anterior.

La misma técnica de temperatura modulada la he usado para medir simultáneamente otras cantidades físicas como la derivada con respecto a la temperatura de la resistencia, la conductividad térmica y la potencia termoeléctrica. Para

medir la derivada de la resistencia a una temperatura dada  $T_0$  apliqué a la muestra una corriente sinusoidal de amplitud constante pero de frecuencia mucho más alta que la de la modulación en temperatura inducida por el calentamiento periódico. Luego por técnicas de detección de señales sensibles a fase y a frecuencia se midieron las amplitudes de la modulación en el voltaje lo cual es proporcional a la derivada de la resistencia,  $dR/dT$ , a la temperatura  $T_0$ . Una descripción más detallada sobre el desarrollo de esta técnica en nuestro laboratorio se hace en la referencia Trujillo Ocampo, 2003.

Los cristales de  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$  fueron crecidos en nuestro laboratorio usando una técnica de solución con reactivos de AgI y  $\text{NH}_4\text{I}$  de alta pureza (Aldrich) [Trujillo Ocampo, 2003].

#### 5. Resultados y discusión

Los datos que a continuación presento corresponden las medidas simultáneas de calor específico y de resistencia eléctrica que he realizado en el conductor superiónico  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ . Los datos que obtuve para las amplitudes de las oscilaciones en temperatura,  $\Delta T$ , y en la modulación inducida en el voltaje a través de la muestra,  $\Delta V$  como función de la temperatura media de la muestra,  $T_0$ , los convertí datos para el calor específico a presión constante,  $C_p(T)$ , y en los de la derivada,  $dR/dT$ , utilizando las ecuaciones básicas de la técnica de temperatura modulada:

$$C_p(T) = \frac{K}{\Delta T(T)}; \quad \frac{dR}{dT} = \frac{1}{I_0} \frac{\Delta V(T)}{\Delta T(T)} \quad (7)$$

Los datos de  $C_p$  los normalicé al valor del calor específico de  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$  medido a temperatura ambiente usando un calorímetro adiabático (modelo Perkin-Elmer DSC-7) obteniendo el valor  $C_p(300 \text{ K}) = 80.64 \text{ (3) cal/(mol K)}$ . La figura 5 muestra los datos de  $C_p(T)$  ceca de la transición de fase del  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$  monocristalino en  $T_c = 198.7 \text{ K}$ . Se observa un comportamiento tipo  $\lambda$  cerca de  $T_c$ , similar al observado en la región crítica de muchos sistemas físicos como los discutidos arriba. Este comportamiento a ambos lados de  $T_c$  lo comparé con las siguientes funciones de potencia

$$C_p^+(\epsilon) = A^+ |\epsilon|^{-\alpha} + B^+ \quad (T > T_c)$$

$$C_p^-(\epsilon) = A^- |\epsilon|^{-\alpha'} + B^- \quad (T < T_c)$$

Los datos de  $C_p^+(\epsilon)$  y  $C_p^-(\epsilon)$  fueron interpolados para valores iguales de  $\epsilon$ . Ajustando  $T_c$  obtuve una relación lineal entre  $C_p^+(\epsilon)$  y  $C_p^-(\epsilon)$  como muestro en la figura 6.

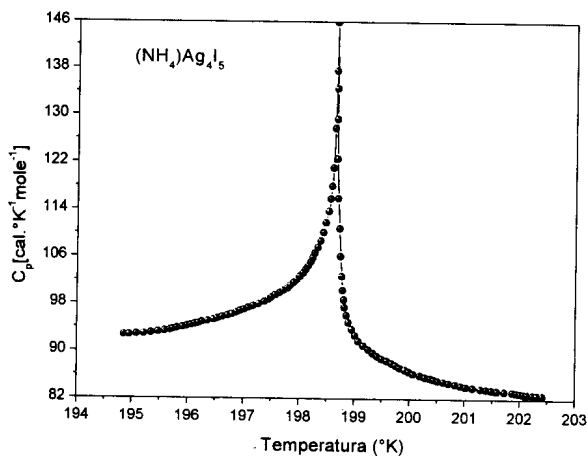


Figura 5. Calor específico a presión constante,  $C_p$ , como función de la temperatura,  $T$ , cerca de la transición de fase del  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$  en  $T_c = 198.7$  K.

Este resultado demuestra contundentemente que los exponentes críticos del calor específico por ambos lados de  $T_c$  son iguales, verificándose así la hipótesis de escala de la teoría moderna de los fenómenos críticos [Wilson K.G., 1979]. Los parámetros de ajuste son  $T_c = 198.68$  K y  $\alpha = \alpha' = 0.15$  (1).

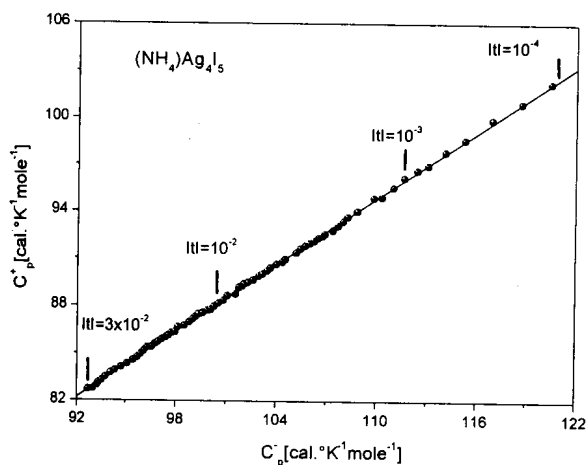


Figura 6. Calor específico para  $T > T_c$  ( $C_p^+$ ) versus calor específico para  $T < T_c$  ( $C_p^-$ ), usando la temperatura como un parámetro implícito.

La resistencia,  $R(T)$ , fue obtenida por integración de  $dR/dT$  a través de la región crítica. Los valores obtenidos por esta forma concuerdan muy bien con la medida directa de  $R$  usando la técnica de impedancia (usando el impedancímetro Hewlett Packard 4274 A). La figura 7 muestra la resistencia  $R(T)$  de un monocristal de  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$  obtenida por integración. De  $dR/dT$  y  $R$  obtuve

$(1/R)(dR/dT)$  lo que es igual a la derivada logarítmica de la conductividad,  $d(\ln\sigma)/dT$ , cuyos datos muestran en la figura 8. Este gráfico exhibe un comportamiento crítico similar al observado en el calor específico (ver figura 5). Los datos experimentales de  $d\ln\sigma/dT$  los presento en la figura 9, en función del calor específico molar  $C_p/RTc$  donde  $R$  es la constante de los gases, usando la temperatura como un parámetro implícito.

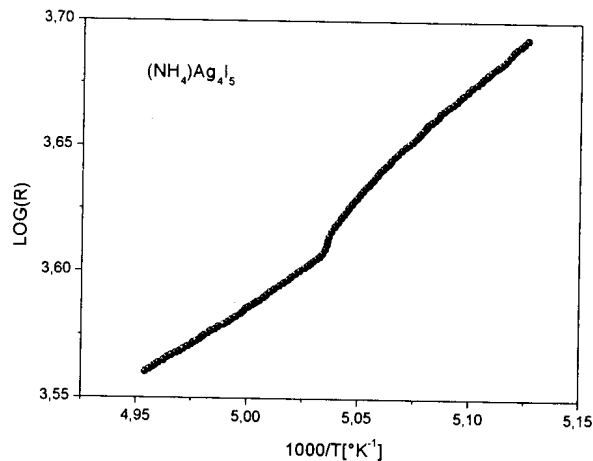


Figura 7. Resistencia de un monocristal de  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$  obtenida por integración directa de los datos obtenidos para  $dR/dT$ .

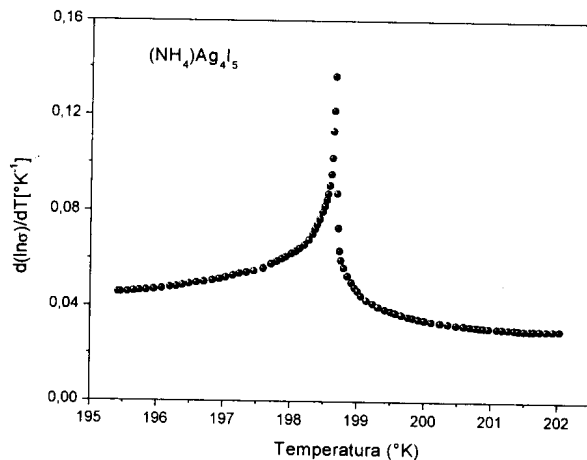


Figura 8. Derivada con respecto a la temperatura del logaritmo de la conductividad,  $d(\ln\sigma)/dT$  en función de la temperatura.

Se observa en la figura 9 una correlación muy estrecha entre estas dos magnitudes. En efecto, la línea sólida mostrada en la figura es el ajuste lineal a los datos tanto para  $T > T_c$  como  $T < T_c$ , dando:

$$\frac{d(\ln \sigma)}{dT} = \frac{0.682}{RT_c} (C_p - 33.6R) \quad (11)$$

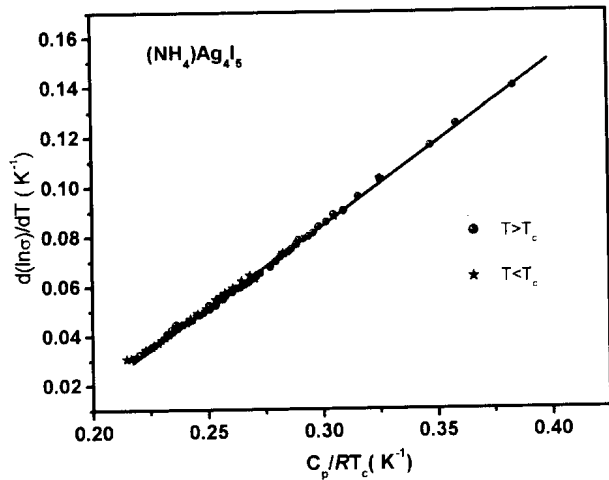


Figura 9. Gráfico de  $d\ln\sigma/dT$  versus  $C_p/RT_c$

Esta observación demuestra que las fluctuaciones en el orden local, el cual es responsable del comportamiento crítico del calor específico, también afecta la movilidad de los portadores de carga (iones de  $\text{Ag}^+$ ). Este comportamiento observado en la movilidad de los iones en un electrolito sólido va mucho más allá de la modelación clásica de los defectos cristalinos para explicar la difusión de los iones en estado sólido, basado todos estos modelos en teorías de campo medio. La explicación del comportamiento crítico observado requiere de consideraciones teóricas basadas en modelos cooperativos entre los constituyentes atómicos del sistema que incluyan los efectos de corto alcance en el transporte de carga.

## 6. Conclusión

En este trabajo presento evidencias experimentales que apoyan la idea de que los fenómenos críticos observados en los mas diversos sistemas materiales que relaciono en el texto también se presentan en los denominados electrolitos sólidos o conductores superiónicos. Este comportamiento además de observarlo en el calor específico, el cual puede modelarlo con el modelo Ising ( $d=3, n=1$ ), también lo observo en un parámetro de transporte (conductividad). La correlación observada entre el calor específico  $C_p$  y la derivada con respecto a la temperatura del logaritmo de la conductividad  $d(\ln\sigma/dT)$ , indican a que el orden de corto alcance que se presenta en la subred de los portadores de carga ( $\text{Ag}^+$ ) también afecta su movilidad, cuya explicación teórica es aun requerida.

## Agradecimientos

A todos los integrantes del grupo de investigación Transiciones de Fase en Sistemas no Metálicos del Departamento de Física de la Universidad del Valle. En especial, a los colegas Manuel Chacón, J. Evelio Diosa y Esperanza Torijano por sus oportunos comentarios y sugerencias en el curso de este trabajo.

## Referencias.

- Agrawal R.C. and Gupta R.K.** 1999. Superionic Solids: Composite electrolyte phase-an overview. *Journal of Materials Science* **34**: 1131-1162.
- Als-Nielsen, J.** 1976. In *Neutron Scattering and Spatial Correlation near the Critical Point. Phase Transitions and critical Phenomena Vol 5a.* (Domb, C. And Green M.M, Eds). Academic Press. London p. 87.
- Heitler, P and Benedeh, G.B.** 1962. *Physical Review letters* **8**: 428-432.
- Jurado, J.F., Ortiz, E. And Vargas, R. A.** 1997. An ac calorimeter probe for a closed-cycle cryogenic station. *Meas. Sci. Technol.* **8**:1151-1155.
- Lederman F.L., Salamon M.B. and Peisel.** 1996. *Solid State Commun* **19**: 147.
- Lin, A. J. And Fisher, M.E.** 1989. *Physics A* **156**: 35.
- Ortiz E., Jurado J.F. and Vargas R.A.** 1996. Specific heat of alumel and chromel alloys near this magnetic transitions. *J. Alloys and Compounds* **243**: 82-84.
- Thomson, D.R. and Rice, O. K.** 1964. *Journal of the American Chemical Society* **86**: 3547.
- Trujillo Ocampo J.A.** 2003. Efecto de otros iones en el transporte de  $\text{Ag}^+$  en cristales de AgI. Tesis Doctoral. Universidad de Valle.
- Vargas R. A, Zapata V. H., Matallana E., Vargas M. A.** (2001) More Termal Studies on the PVOH/H3PO2/H2O Solid Proton Conductor gels, *Electrochimica Acta* **46**: 1699-1702.
- Vargas R.A. and Sánchez A.J.** 1985. High Revolution ac calorimeter for solid electrolytes. *Rev. Mexicana de Física.* **31**: 663-74.
- Vargas, M. A, Vargas R.A. and Mellander B.- E.**(2000). More studies on PVAL + H3PO2 + H2O proton conductor gels. *Electrochimica Acta* **45**:1399-1403.
- Wang Y, Huang L, He H and Li M.** 2003. Ionic Conductivity of nano-scale  $\alpha$ - AgI. *Physica B* **325**: 357-361.
- Wilson, K.G,** 1979. Problems in Physics with Many Scales of Length, *Scientific American* **241**: 140-159.
- Yeomans, J.M.** 1992 *Statistical Mechanics and Phase Transitions.* Oxford university Press, New York.