Dinámica de Relajación del Modelo de Potts de q estados bidimensional:

una contribución a la descripción de propiedades de no-equilibrio en transiciones de fase de primer orden

Ezequiel Ferrero

Director: Sergio A. Cannas

Presentada ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física como parte de los requerimientos para la obtención del grado de Doctor en Física de la

Universidad Nacional de Córdoba

Marzo de 2011

©FaMAF - UNC 2011

Resumen

Analizamos el modelo de Potts de q estados bidimensional, modelo paradigmático en el estudio de la Mecánica Estadística de Fenómenos Críticos y Transiciones de Fase, que presenta transiciones de fase magnéticas con temperatura de primer ($q > 4$) y segundo orden ($q \leq 4$) y que, por otro lado, ha demostrado tener una rica fenomenología dinámica. Trabajamos principalmente con simulaciones numéricas de tipo Monte Carlo, para las cuales implementamos distintas técnicas algorítmicas, tanto tradicionales, como originales y novedosas, incluyendo una implementación que corre en tarjetas gráficas. No obstante, presentamos también resultados analíticos para los casos en que este enfoque ha sido posible.

Estudiamos la Dinámica de Tiempos Cortos en la aproximación de Campo Medio del modelo de Potts con $q = 2$ (modelo de Curie-Weiss) resolviendo exactamente la ecuación de Fokker-Planck asociada a la dinámica de Glauber. Obtenemos expresiones cerradas para los primeros momentos del parámetro de orden, tanto cerca del punto crítico como de puntos spinodales, comenzando desde distintas configuraciones iniciales. Confirmamos la validez de la hipótesis de escala de la Dinámica de Tiempos Cortos en ambos casos.

Mostramos que es posible definir el punto spinodal a partir del comportamiento dinámico del sistema a tiempos cortos, y que nuestra definición sirve tanto para el caso de campo medio, como para sistemas con interacciones de corto alcance. Estudiamos la metaestabilidad asociada a la transición de fase de primer orden para el modelo de Potts de q estados con $q > 4$. Mostramos que el punto spinodal está separado del punto de transición para todo $q > 4$, delimitando un intervalo de temperaturas plausible de albergar estados metaestables. Brindamos evidencia numérica favorable a la existencia de estados metaestables asociados a la transición de fase de primer orden. Analizamos el mecanismo de relajación desde estos estados al estado de equilibrio.

Realizamos un estudio sistemático de la dinámica del modelo de Potts en la red cuadrada después de un enfriamiento brusco (templado) a temperaturas subcríticas. Analizamos el comportamiento a largo plazo de la energía y el tiempo de relajación, para un amplio rango de temperaturas de templado y tamaños de sistema. Para $q > 4$ advertimos la existencia de diferentes regímenes dinámicos, de acuerdo al rango de temperaturas. Caracterizamos estos regímenes y los correspondientes estados del sistema. Analizamos en detalle las propiedades de scaling de tamaño finito de distintos tiempos de relajación y su dependencia con la temperatura.

Palabras clave: Dinámica de Relajación, Modelo de Potts, Simulaciones Numéricas, Simulaciones en GPUs, Estados Metaestables, Puntos Spinodales, Dinámica de Tiempos Cortos, Ecuación de Fokker-Planck, Transiciones de fase, Mecánica Estadística de No-Equilibrio.

PACS: 05.10.Gg, 05.10.Ln, 05.50.+q, 05.70.Fh, 75.10.Hk, 75.40.Cx, 75.60.Ch.

Abstract

We analyze the bidimensional q-state Potts model, a paradigmatic model in the study of Statistical Mechanics of Critical Phenomena and Phase Transitions, which presents first ($q > 4$) and second order ($q \leq 4$) temperature driven magnetic phase transitions and has shown a very rich dynamic phenomenology. We mostly work on Monte Carlo numerical simulations, for which we have implemented different algorithm techniques, both traditional and original, including an implementation to run code on graphics cards. Nevertheless, we also present analytic results for some cases where this approach was possible.

We study the Short Time Dynamics in the Mean-Field approximation for the 2-states Potts model (the Curie-Weiss model) solving the Fockker-Planck equation associated to the Glauber dynamics for this model. We obtain closed-form expressions for the first moments of the order parameter, near to both the critical and spinodal points, starting from different initial conditions. We confirm the validity of the short-time dynamical scaling hypothesis in both cases.

We show that it is possible to define the spinodal point through the short time dynamical behaviour of the system; our definition works both for mean-field and short-range interactions systems. We study the the first order phase transition associated metastability for the q-state Potts model with $q > 4$. We show that the spinodal point is clearly separated from the transition point for all $q > 4$, delimiting an interval of temperatures capable to hold metastable states. We provide numerical evidence for the existence of metastable states associated to the first order phase transition. We analyze the relaxation mechanism from these states to equilibrium.

We perform a systematic study about the nonequilibrium dynamics of the Potts model on the square lattice after a quench from infinite to subcritical temperatures. We analyze the long term behaviour of the energy and relaxation time for a wide range of quench temperatures and system sizes. For $q > 4$ we found the existence of different dynamical regimes, according to quench temperature range. We characterize those regimes and the system's corresponding states. We analyze in detail the finite size scaling properties of different relaxation times involved, as well as their temperature dependency.

Keywords: Relaxational dynamics, Potts model, Numerical Simulations, GPGPU Computing, Metastable States, Spinodal points, Short Time Dynamics, Fokker-Planck equation, Phase transitions, Non-equilibrium Statistical Mechanics.

PACS: 05.10.Gg, 05.10.Ln, 05.50.+q, 05.70.Fh, 75.10.Hk, 75.40.Cx, 75.60.Ch.

Publicaciones asociadas a esta Tesis

La mayor parte de los resultados de esta Tesis han sido puestos a consideración para su publicación en revistas de circulación internacional.

Estos son los trabajos, en orden cronológico inverso, que conforman la Tesis:

- [1] E. E. Ferrero, J. P. De Francesco, N. Wolovick and S. A. Cannas
  "q-state Potts model metastability study using optimized GPU-based Monte Carlo algorithms", arXiv:1101.0876, sometido a *Computer Physics Communications* (2011).

- [2] C. Anteneodo, E. E. Ferrero, and S. A. Cannas
  "Short-time dynamics of finite-size mean-field systems"
  J. Stat. Mech. P07026 (2010).

- [3] E. S. Loscar, E. E. Ferrero, T. S. Grigera and S. A. Cannas
  "Nonequilibrium characterization of spinodal points using short time dynamics"
  J. Chem. Phys. **131**, 024120 (2009).

- [4] E. E. Ferrero and S. A. Cannas
  "Long-term ordering kinetics of the two-dimensional q-states Potts model"
  Phys. Rev. E **76**, 031108 (2007).

- [5] M.I. de Berganza, E. E. Ferrero, S. A. Cannas, V. Loreto and A. Petri
  "Phase separation of the Potts model in the square lattice"
  Eur. Phys. Jour. Special Topics **143**, 273 (2007).

Índice general

Resumen II

Abstract IV

Publicaciones asociadas a esta Tesis V

Índice general X

1. Introducción **1**

I Marco Teórico **7**

2. Transiciones de Fase de Primer Orden **9**
2.1. Características generales 11
2.1.1. Clasificación 11
2.1.2. Parámetro de orden 11
2.1.3. Fenomenología 13
2.2. Aproximaciones Analíticas 16
2.2.1. Teoría de Landau 16
2.3. Estados metaestables 21
2.3.1. La metaestabilidad enfocada desde la mecánica estadística de equilibrio. 22
2.3.2. La metaestabilidad enfocada desde la dinámica de no–equilibrio. 24

2.4. La energía libre extendida F_3 . . . 27
2.5. Puntos spinodales . . . 30
2.5.1. Puntos spinodales en sistemas con interacciones de largo alcance . . . 33

3. El Modelo de Potts de q estados **37**
3.1. El modelo de Potts . . . 38
3.1.1. Nuestra notación . . . 41
3.2. Aplicaciones . . . 43

4. Procesos Dinámicos de Relajación **45**
4.1. Crecimiento de dominios . . . 47
4.1.1. Hipótesis de escala . . . 48
4.1.2. Coarsening . . . 50
4.1.3. Procesos activados y crecimiento logarítmico . . . 52
4.1.4. Nucleación . . . 55
4.1.5. Dos escenarios dinámicos ¿o más? . . . 58
4.2. Frustración . . . 59
4.2.1. Frustración geométrica . . . 59
4.2.2. Frustración dinámica . . . 61

5. Dinámica de Tiempos Cortos en Sistemas Críticos **63**
5.1. Dinámica de tiempos cortos (STD) . . . 65
5.1.1. Obtención de las leyes de potencia para la STD . . . 66
5.2. Técnica de STD para identificar puntos críticos . . . 68

II Resultados **71**

6. Dinámica de Tiempos Cortos en Modelos de Campo Medio **73**
6.1. Introducción . . . 74
6.2. Solución formal de la FPE y expansión de los momentos . . . 76
6.3. Modelo paradigmático de campo-medio: Curie-Weiss . . . 77
6.4. STD cerca del punto crítico . . . 77
6.4.1. Aproximación de Ornstein-Ulhenbeck . . . 79
6.4.2. Aproximación cuártica del potencial de drift . . . 81
6.4.3. Otras condiciones iniciales . . . 82
6.5. STD cerca de la spinodal . . . 84
6.6. Conclusiones del capítulo . . . 88

7. Metaestabilidad en el Modelo de Potts de q estados bidimensional **91**
7.1. Introducción . . . 92
7.2. Utilizando STD en puntos spinodales . . . 94
7.2.1. STD en puntos spinodales de sistemas con interacciones de largo alcance . . . 95
7.2.2. Puntos spinodales en el modelos de Potts de corto alcance . 99
7.3. Metaestabilidad en el modelo de Potts . . . 111
7.3.1. Histéresis . . . 112
7.3.2. El criterio de Binder y los dos escenarios posibles . . . 114
7.3.3. Respuesta al planteo de Binder sobre existencia de metaestabilidad . . . 115
7.4. Relajación desde el estado metaestable: nucleación . . . 120
7.5. Conclusiones del capítulo . . . 125

8. Relajación en el Modelo de Potts de q estados Bidimensional **127**
8.1. Introducción . . . 128
8.2. Relajación en el modelo de Potts . . . 131
8.2.1. Relajación a temperaturas intermedias y estados bloqueados: caracterización y scaling . . . 133
8.2.2. Probabilidad de ocurrencia de estados bloqueados . . . 144
8.2.3. Relajación a bajas temperaturas: estado vítreo . . . 147
8.2.4. Condiciones de contorno . . . 151
8.3. Conclusiones del capítulo . . . 152

III Conclusiones **155**

9. Conclusiones **157**

IV Apéndices **165**

A. Cálculos Complementarios para STD en Sistemas de Campo Medio **167**
A.1. Aproximación cuártica cerca del punto crítico . . . 168
A.2. Cálculo de los momentos cerca del spinodal . . . 169

B. El Método de Monte Carlo de Tiempo Continuo **173**
B.1. Motivación . . . 174
B.2. La técnica de n-fold way . . . 174
B.3. Implementación de CTMC en el modelo de Potts de q estados . . . 176
B.3.1. Justificación del incremento temporal . . . 177

B.4. Validación y performance 178

C. Implementación del Modelo de Potts de q estados en GPUs **181**
C.1. ¿Qué es GPGPU?¿Qué es CUDA? 182
C.2. Arquitectura del dispositivo y generalidades de la programación CUDA 183
C.3. Algoritmo de Monte Carlo optimizado para el modelo de Potts de q estados basado en el uso de GPGPU 185
C.3.1. Generador de Números Aleatorios 186
C.3.2. Actualización de spins 187
C.3.3. Cálculo de Energía, Magnetización y momentos asociados . 188
C.4. Chequeo del algoritmo 189
C.5. Performance del algoritmo 192
C.6. Resumen del apéndice 195

Referencias **197**

Agradecimientos y Dedicatoria **215**

Agradecimientos **215**

Dedicatoria **217**

Capítulo 1

Introducción

El estudio de la Mecánica Estadística de No-Equilibrio es al día de hoy un gran desafío en la gran área de la Física de la Materia Condensada. En general conocemos los estados de equilibrio de distintos sistemas, sus características y propiedades, pero en muchos casos, poco sabemos de cómo responden éstos mismos ante una situación de no-equilibrio; que por otro lado, aparece como la situación predominante en la naturaleza.

En esta tesis proponemos el estudio de la relajación hacia el equilibrio en sistemas que presentan transiciones de fase de primer orden y de fenómenos relacionados, tales como metaestabilidad y puntos spinodales.

Fundamos nuestro análisis en el estudio del modelo de Potts de q estados ferromagnético bidimensional, el cual ha servido por décadas como paradigma en el estudio de la Mecánica Estadística de Fenómenos Críticos y Transiciones de Fase. En particular, reviste un gran interés teórico, ya que alterando el número de estados q accesibles para la variable de spin, presenta transiciones de fase magnéticas de primer ($q > 4$) y segundo orden ($q \leq 4$), a campo nulo, al variar la temperatura. A pesar de ser un modelo ferromagnético simple (interacciones ferromagnéticas a primeros vecinos), el modelo de Potts ha demostrado tener una rica fenomenología dinámica, en gran parte, debido a la degeneración de su estado fundamental. Así, gracias a esa sencillez en sus propiedades de equilibrio, el modelo de Potts nos permite caracterizar procesos puramente dinámicos originados en fenómenos colectivos y, a la vez, contrastarlos con fenómenos (tal vez más estudiados en la literatura) dominados por imperfecciones, vacancias o interacciones competitivas explícitamente declaradas en el modelo.

Los resultados presentados en esta tesis están basados predominantemente en simulaciones numéricas de tipo Monte Carlo, para las cuales implementamos distintas técnicas algorítmicas, tanto tradicionales, como originales y novedosas. No obstante, presentamos también resultados analíticos para los casos en que este enfoque ha sido posible. En particular, obtenemos resultados analíticos para la dinámica del modelo de Potts con $q = 2$ en la aproximación de Campo Medio (modelo de Curie-Weiss).

El contenido de esta tesis es fruto de un trabajo de cinco años, en colaboración con el Dr. Sergio A. Cannas (director de esta tesis) y, en gran medida, con colegas de nuestra Universidad y otras instituciones (a quienes mencionaremos oportunamente). La mayor parte de estos resultados han sido puestos a consideración para su publicación en revistas de circulación internacional.

A continuación presentamos la estructura de la tesis, dividida en Partes para una mejor disposición.

En la Parte I presentamos el Marco Teórico en el que se encuadran los resultados de esta tesis. La misma, está conformada de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 introducimos el tópico de Transiciones de Fase repasando sus propiedades generales bastamente conocidas, aunque intentando observarlas desde una perspectiva propia. En particular, quizá no muy estándar resulta la introducción del concepto de estados metaestables y creemos que cierta originalidad se manifiesta en la discusión de *puntos spinodales* asociados a transiciones de fase de primer orden, a partir de una energía libre extendida, distinguiendo el caso de sistemas de rango finito del típico esquema de doble pozo propio de las teorías de Campo Medio.

El Capítulo 3 está dedicado a presentar brevemente el modelo de Potts de q estados, introducir nuestra notación y resaltar los campos de aplicación del modelo.

Brindamos un panorama general de los procesos dinámicos de relajación conocidos en el Capítulo 4. Describimos las características propias de de los mecanismos que tienen lugar en la relajación al equilibrio de un sistema puesto en una situación inicial fuera del equilibrio. Caracterizamos estos mecanismos según la naturaleza del sistema y del rango de valores de los parámetros ambientales impuestos. Si bien este Capítulo sirve también como un repaso de tópicos conocidos en el ámbito de la Mecánica Estadística, intentamos atacarlo desde una perspectiva propia. En particular, introducimos a nuestro modo el concepto de *frustración dinámica* distinguiéndola de la frustración geométrica y la generada por desorden explícito en el modelo.

Al ser ingredientes fundamentales del desarrollo de esta tesis, en el Capítulo 5 repasamos los conceptos de la Dinámica de Tiempos Cortos, sus leyes de escala y su utilización como técnica para la identificación y caracterización de puntos críticos.

En la Parte II presentamos los resultados originales de esta tesis:

En el Capítulo 6 estudiamos la Dinámica de Tiempos Cortos para un modelo de campo medio con parámetro de orden no conservado (Curie-Weiss con dinámica de Glauber) resolviendo exactamente la ecuación de Fokker-Planck asociada. Obtenemos expresiones cerradas para los primeros momentos del parámetro de orden, tanto cerca del punto crítico como de puntos spinodales, comenzando desde distintas configuraciones iniciales. Esto nos permitió confirmar la vali-

dez de la hipótesis de escala de la Dinámica de Tiempos Cortos en ambos casos. A pesar de que el procedimiento se muestra para un modelo particular de campo medio, nuestros resultados pueden extenderse de manera directa a modelos genéricos con un único parámetro de orden.

En el Capítulo 7 estudiamos la metaestabilidad asociada a la transición de fase de primer orden para el modelo de Potts de q estados con $q > 4$. Las transiciones de fase de primer orden generalmente vienen acompañadas de histéresis y metaestabilidad, y el modelo de Potts no es la excepción. La fase metaestable sólo puede ser observada en una región próxima a la transición, delimitada por lo que llamamos *spinodal*. Sin embargo, el concepto de spinodal está definido rigurosamente sólo en sistemas con un rango infinito de interacciones (campo medio). Mostramos en este Capítulo que es posible *definir* el punto spinodal a partir del comportamiento de la Dinámica de Tiempos Cortos, y que nuestra definición sirve tanto para el caso de campo medio, donde el spinodal resultante concuerda con el punto spinodal definido a la manera tradicional, como para sistemas con interacciones de corto alcance. Por otro lado, la propia existencia en el límite termodinámico de estados metaestables asociados a la transición de fase en el modelo de Potts bidimensional de q estados ha constituido una larga controversia. En este sentido, mostramos que el punto spinodal está separado del punto de transición para todo $q > 4$, delimitando un intervalo de temperaturas plausible de albergar estados metaestables que es finito incluso en el límite termodinámico. Además, logramos atacar directamente la controversia planteada, a partir de un criterio propuesto *ad hoc* para este problema, que no hubiese sido posible sin la implementación de un algoritmo de Monte Carlo que corre en paralelo utilizando GPUs (tarjetas gráficas) como motores de cálculo. Como resultado, brindamos evidencia numérica favorable a la existencia de estados metaestables asociados a la transición de fase de primer orden. Analizamos el mecanismo de relajación desde estos estados al estado de equilibrio.

En el Capítulo 8, realizamos un estudio sistemático de la dinámica de no-equilibrio del modelo de Potts de q estados en la red cuadrada después de un enfriamiento brusco (templado) a temperaturas subcríticas. A partir de la implementación de un algoritmo de Monte Carlo de Tiempo Continuo, analizamos el comportamiento a largo plazo de la energía y el tiempo de relajación, para un amplio rango de temperaturas de templado y tamaños de sistema. Para $q > 4$ advertimos la existencia de diferentes regímenes dinámicos, de acuerdo al rango de temperaturas. A temperaturas bajas (pero finitas) y tiempos muy largos el crecimiento de dominio tipo Lifshitz-Allen-Cahn es interrumpido con probabilidad finita y el sistema queda atrapado en estados metaestables altamente simétricos,

los cuales inducen activación en el crecimiento de dominios. Más aún, si la temperatura es muy baja, el sistema siempre queda atrapado a tiempos tempranos en estados metaestables altamente desordenados con tiempo de vida finito que han sido identificados como estados vitrosos. Analizamos en detalle las propiedades de scaling de tamaño finito de distintos tiempos de relajación y su dependencia con la temperatura.

En la Parte III resumimos las principales conclusiones de esta tesis y discutimos las implicancias y posibles extensiones de los trabajos aquí presentados.

Tres Apéndices completan este manuscrito, adjuntados en la Parte IV.
El Apéndice A contiene algunos cálculos complementarios al desarrollo del Capítulo 6. El algoritmo de Monte Carlo de Tiempo Contínuo utilizado en la obtención de la mayoría de los resultados del Capítulo 8, se especifica en el Apéndice B. Finalmente, en el Apéndice C presentamos nuestra implementación del modelo de Potts de q estados para su simulación en tarjetas gráficas, utilizada en parte del Capítulo 7.

Esperamos que esta tesis aporte a la comprensión teórica de los mecanismos dinámicos asociados a sistemas, en general, que sufren transiciones de fase de primer orden. Para ello, hemos tratado de resaltar los resultados que creemos deben ser de gran generalidad en Mecánica Estadística y exceden los modelos particulares que hemos utilizado.

Parte I

Marco Teórico

Capítulo 2

Transiciones de Fase de Primer Orden

La materia que nos rodea existe en distintos estados naturales increíblemente diversos. Desde tiempos remotos, antes del advenimiento de la ciencia, las personas clasificaron a los materiales de acuerdo a sus propiedades. Distinguieron gases, líquidos y sólidos y sus distintos comportamientos. Más recientemente, los científicos han distinguido líquidos normales de superfluidos, conductores de semiconductores y aislantes, gases de plasmas, etc.; han estudiado una enorme variedad de materiales magnéticos, cristales líquidos, ferroeléctricos y muchos otros estados de la materia.

La rama de la física que se encarga de estudiar las propiedades y el comportamiento fenomenológico de la materia a este nivel observable o macroscópico es la *Física de la Materia Condensada*. Para ello, esta disciplina tiende puentes conceptuales, métodos y formalismos matemáticos desde las leyes básicas sobre el comportamiento de la materia microscópica, como átomos, iones y electrones. Es decir, intenta relacionar propiedades microscópicas (las fuerzas entre los átomos, su posición, etc.) con propiedades macroscópicas del sistema (si es sólido, líquido, si conduce electricidad o no, etc.).

Sin entrar en detalle, podríamos decir que las fuerzas y campos que rodean a la materia microscópica actúan sobre ésta produciendo una amplia variedad de modos de agrupamiento u organización de las partículas. Distintos estados de agregación de la materia, con propiedades macroscópicas diferentes desde un punto de vista cualitativo o funcional se denominan *fases termodinámicas* o simplemente *fases*. Estas fases de la materia están condicionadas por factores termodinámicos en su entorno, tales como, temperatura, presión, campos magnéticos, campos eléctricos, etc. En particular, el área de la física teórica dedicada al estudio de las fases de la materia y las transiciones entre ellas es la *Mecánica Estadística*.

Una *transición de fase* se define como un cambio brusco en la estructura interna y las propiedades de un sistema debido a variaciones en su entorno. Ejemplos paradigmáticos de transiciones de fase son: la transición de gas a líquido, de líquido a sólido, de conductor a superconductor, de material paramagnético a ferromagnético. Si bien en general son fenómenos muy familiares y a menudo conocidos de antaño, algunos de sus aspectos físicos básicos aún no son entendidos. De manera que el estudio de transiciones de fase sigue siendo aún hoy de gran interés teórico y tecnológico.

2.1. Características generales de transiciones de fase

2.1.1. Clasificación

Históricamente se clasificó a las transiciones de fase en *transiciones de primer orden*, *transiciones de segundo orden* y *transiciones de orden superior* según la propuesta de Ehrenfest [6]. Ésta consiste en denominar a las transiciones de fase según cuál sea la derivada de menor orden del potencial termodinámico (e.g., energía libre de Hemholtz) que resulta discontinua en la transición. Así, si la discontinuidad se presenta en una primera derivada del potencial termodinámico, se denomina transición de fase de primer orden, si lo hace en una segunda derivada, transición de fase de segundo orden; mientras que en general cuando no se presentan discontinuidades sino hasta una derivada n-ésima con $n > 2$ se denomina transición de fase de orden superior.

Hoy sabemos que la clasificación propuesta por Ehrenfest es inadecuada; ya que en la mayoría de las transiciones de fase que llamamos "de segundo orden", una o más derivadas segundas del potencial -en lugar de exhibir una discontinuidad- concretamente *divergen* en la transición[1]. A estas transiciones se las denomina más correctamente como *transiciones de fase continuas*. Consistentemente, a las transiciones de fase de primer orden se las conoce con el nombre de *transiciones de fase discontinuas*. Sin embargo, la clasificación de Ehrenfest fue tan utilizada históricamente que aún subsiste de manera convencional y ambas denominaciones conviven entremezcladas indistintamente.

Sólo para poner algunos ejemplos: Las múltiples transiciones sólido/líquido/gas son transiciones de primer orden o discontinuas debido a que involucran un cambio discontinuo en la densidad, que es la primer derivada de la energía libre respecto del potencial químico. La transición ferromagnética en metales como el hierro, en donde la magnetización (primera derivada de la energía libre respecto de la intensidad del campo magnético aplicado) crece continuamente desde cero a medida que bajamos la temperatura, es una transición de segundo orden o continua. En este caso, la susceptibilidad magnética, segunda derivada de la energía libre con el campo, diverge en la transición.

2.1.2. Parámetro de orden

Para describir las transiciones de fase de una manera general, usualmente nos referimos a un *parámetro de orden*. Si bien este término viene acuñado desde la Teoría de Landau (ver por ejemplo [7]) y tiene inspiración es sistemas magnéticos,

[1] Hecho desconocido a principios del siglo XX cuando Ehrenfest propuso su clasificación

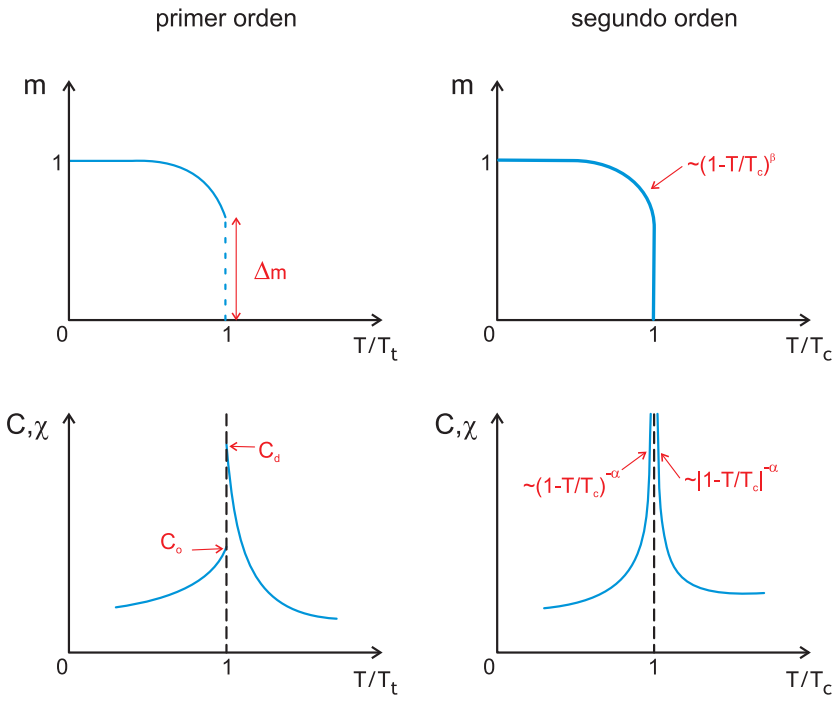


FIGURA 2.1: Características principales de las transiciones de fase de primer y segundo orden.

podemos definirlo en general como una cantidad que es nula en una de las fases involucradas en la transición y no nula en la otra.

En la transición paramagneto-ferromagneto un parámetro de orden válido es la magnetización neta (cero en la fase de alta temperatura y distinta de cero en la de baja temperatura), mientras que para la transición líquido-gas el parámetro de orden es la diferencia de densidad entre el líquido y el gas en la curva de coexistencia. En estos ejemplos los parámetros de orden, como vimos, son las primeras derivadas del potencial termodinámico correspondiente respecto a la variable termodinámica que domina la transición, y son cantidades escalares.

Otros tipos de transiciones de fase deben ser descriptos por parámetros de orden más elaborados y de las más variadas naturalezas. Por citar un ejemplo, en transiciones estructurales en cristales líquidos se define un parámetro de orden tensorial [7].

2.1.3. Fenomenología

Las principales características de transiciones de fase de primer y segundo orden se ilustran esquemáticamente en la Fig.2.1. Allí observamos transiciones de fase de primer y segundo orden regidas por temperatura. En la transición de segundo orden, el parámetro de orden m cambia continuamente de 0 a 1 cuando, partiendo de temperaturas T altas, bajamos hasta $T = 0$. Sin embargo, su derivada respecto del campo magnético B evaluada en $B = 0$, la susceptibilidad χ_T, diverge en la temperatura crítica $T = T_c$. En la transición de primer orden, en cambio, m sufre un salto discontinuo en la temperatura de transición $T = T_t$ y allí sus derivadas $\chi_T^{\pm}$ por derecha y por izquierda permanecen constantes. Lo propio ocurre con la derivada de la entropía respecto de la temperatura, o derivada segunda de la energía libre respecto de la temperatura dos veces, el calor específico C_B; diverge en la transición de segundo orden y alcanza valores *finitos* por derecha y por izquierda en transiciones de primer orden[2].

Estos comportamientos abren paso a los aspectos distintivos de uno y otro tipo de transición: los *fenómenos críticos* en transiciones de segundo orden y la *coexistencia de fases* y *metaestabilidad* en transiciones de primer orden.

Transiciones continuas

Las transiciones de fase de segundo orden tienen, entonces, como característica distintiva el hecho de que las derivadas segundas del potencial termodinámico divergen en la transición. Cantidades tales como susceptibilidad magnética o calor específico, divergen en este punto de transición, llamado *punto crítico*, como leyes de potencias con exponentes no triviales, los *exponentes críticos* [8]. Por ejemplo, en la transición de segundo orden esquematizada en la figura 2.1, tendríamos

$$\chi_T \equiv -(\partial^2 F/\partial B^2)_T \propto |1 - T/T_c|^{-\gamma} \tag{2.1}$$

$$C_B \equiv -T(\partial^2 F/\partial T^2)_B \propto |1 - T/T_c|^{-\alpha} \tag{2.2}$$

donde F es el potencial termodinámico energía libre de Hemholtz, α y γ son los exponentes críticos asociados al calor específico y a la susceptibilidad respectivamente.

Los exponentes críticos asociados a distintas cantidades divergentes están conectados entre sí por relaciones de escala (conociendo algunos de ellos pueden

[2]En algunas ocasiones se plantea que cada rama de las funciones respuesta χ_T y C_B atraviesa la línea de transición y que divergen en valores T_{sp}^+ y T_{sp}^- distintos a T_t, preferimos no incluir esa visión aquí y volver sobre este punto más adelante con mayor cuidado.

deducirse los otros). Además, sistemas muy diferentes pueden compartir exactamente el mismo conjunto de exponentes críticos y se dice entonces que pertenecen a la misma *clase de universalidad*.

La clase de universalidad de un sistema depende de propiedades muy generales tales como la dimensión espacial, la simetría de la interacción microscópica o la dimensionalidad del parámetro de orden; por el contrario, no depende de los detalles microscópicos del sistema o del tipo de interacción entre sus constituyentes.

En los fenómenos críticos esta fenomenología de tanta generalidad se debe a la divergencia de la *longitud de correlación* asociada al parámetro de orden. Cerca del punto crítico, esta longitud de correlación es muy grande y sólo la estructura del sistema en esta gran escala es importante, quitándole importancia a una escala intrínseca dada por las fuerzas microscópicas.

Transiciones discontinuas

Como dijimos, las transiciones de fase discontinuas o de primer orden son las que involucran una discontinuidad en una primera derivada del potencial. Durante el proceso que involucran dichas transiciones, la temperatura del sistema permanece constante mientras se absorbe o se libera una cantidad fija de energía en forma de calor, denominada *calor latente*.

Asociados a las transiciones de primer orden encontramos regímenes mixtos en los que coexisten distintas fases; las condiciones ambientales son tales que ninguna fase prevalece sobre otra. Un ejemplo típico de este fenómeno es la coexistencia del agua en estado líquido y en estado sólido (hielo) a $0°C$ y presión atmosférica.

Además, como veremos luego en detalle, las transiciones de fase de primer orden abren la posibilidad a que en una ventana (del parámetro de control) alrededor de la transición se observen estados o *fases metaestables*. Esto es, una de las fases sobreviviendo en el "territorio termodinámico" de la otra. Este fenómeno viene acompañado de efectos de memoria (histéresis) en el sistema.

A diferencia de las transiciones continuas, en una transición de primer orden no hay longitudes de correlación divergentes, no podemos, en general, restringir la atención a fenómenos de longitudes de correlación grandes y *a priori* no podemos esperar universalidad para el comportamiento de las funciones termodinámicas cerca de la transición. Sin embargo, algunas aproximaciones basadas en fenómenos críticos, como la teoría del Grupo de Renormalización, han contribuido también al mejor entendimiento de transiciones de primer orden [9].

Finalicemos esta sección remarcando que, aún cuando las transiciones de fase de segundo orden y sus fenómenos críticos asociados [10] han dado lugar a una

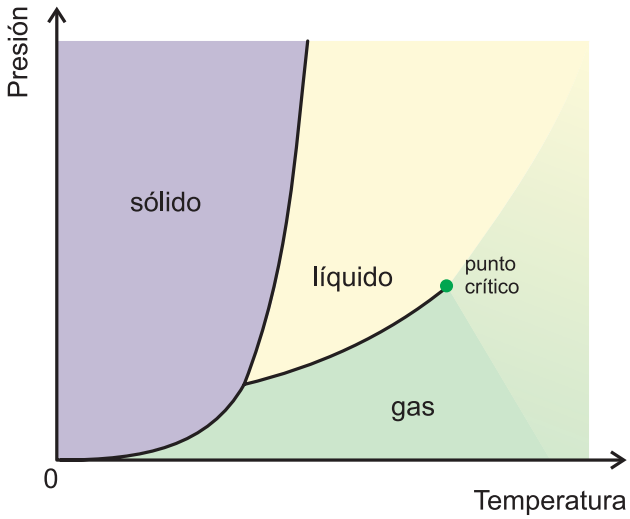


FIGURA 2.2: Diagrama de fases esquemático de un compuesto simple.

enorme actividad teórica, numérica y experimental en los últimos 40 años, la gran mayoría de las transiciones de fase que ocurren en la naturaleza son de primer orden [9, 11, 12].

Dice Leo P. Kadanoff en [13]:

> *Los materiales pueden sufrir saltos discontinuos de una fase a otra, llamados "transiciones de fase de primer orden". Ajustando los parámetros que controlan las fases a menudo podemos hacer que estos saltos sean arbitrariamente pequeños y producir "transiciones de fase continuas"...*

Como ejemplo de esto, basta recordar el típico diagrama de fases de un compuesto de un único elemento (fig. 2.2) en donde todas las líneas indican transiciones de fase discontinuas y sólo un punto particular del diagrama presenta comportamiento crítico.

Los ejemplos de transiciones de primer orden cubren muchos campos de la física y escalas de energía, yendo desde fenómenos simples y bien estudiados como transiciones producidas por campos en sistemas magnéticos y la fusión de sólidos conducida por temperatura o variadas transiciones estructurales en líquidos cristalinos, pasando por la transición de deconfinamiento en quarks pesados, hasta las transiciones mucho menos entendidas en la evolución del universo temprano.

2.2. Aproximaciones Analíticas

En la tarea de tender puentes entre las leyes que rigen el comportamiento microscópico de la materia y los fenómenos observados a nivel macroscópico como una transición de fase, hay ciertos detalles que debemos resignar. Si bien nos gustaría entender el comportamiento de la materia a partir de considerar todas las interacciones fundamentales entre átomos, a nivel cuantitativo esto es aún (en gran parte) imposible. Incluso si son conocidas todas las interacciones atómicas efectivas, es difícilmente posible predecir teóricamente bajo qué condiciones termodinámicas (temperatura, presión, etc.) ocurre una transición de fase. El problema involucra el estudio de un fenómenos producido por la interacción simultánea de un número enorme (10^{23}) de componentes individuales.

Esta dificultad forzó el desarrollo de teorías aproximadas que proporcionan soluciones exactas sólo en algunos pocos casos simplificados.

En el afán por describir adecuadamente los diagramas de fases de distintos materiales obtenidas en laboratorio, la teoría de transiciones de fase ha desarrollado distintas hipótesis y aproximaciones. Planteos teóricos intuitivos como las Teorías de Campo Medio fundaron las bases para la comprensión cualitativa del fenómeno de transición de fase y alcanzaron su formulación más general y matemáticamente elegante en la Teoría de Landau de campo medio al final de la década de 1950. Sin embargo, fracasaron en predecir correctamente los exponentes críticos asociados a las transiciones continuas. La explicación más satisfactoria de los fenómenos críticos hasta la fecha fue proporcionada por el Grupo de Renormalización, inicialmente intuido por L. P. Kadanoff [14] y finalmente desarrollado alrededor de 1970 en los importantes artículos de K.G. Wilson [15,16].

Introducimos aquí brevemente, como herramientas para el resto del capítulo, las características principales de la Teoría de Landau.

2.2.1. Teoría de Landau

Motivado por las semejanzas en las estructuras del desarrollo asintótico cerca del punto crítico en las teorías de campo medio precedentes [8,17] (tales como los planteos de Van der Waals o de Curie-Weiss), Lev Landau sugirió que el mismo tipo de consideraciones podía aplicarse a todo tipo de transiciones de fase. La teoría resultante se conoce como Teoría Fenomenológica de Landau y postula que una vez identificado el parámetro de orden, toda transición de fase puede ser descripta en base a un principio variacional asociado con una función del parámetro de orden ϕ y de los parámetros K_i del sistema $\mathcal{F}(\{K_i\}, \phi)$.

Esta función se conoce como funcional de Landau y el estado de equilibrio del sistema queda determinado por el mínimo absoluto de dicha funcional respecto

al parámetro de orden. La energía libre del sistema viene dada entonces por

$$f([K]) = \min_{\phi} \mathcal{F}([K], \phi) \tag{2.3}$$

Landau propone que la forma de $\mathcal{F}$ puede ser deducida, de manera fenomenológica, esencialmente a partir de dos premisas: el funcional debe ser consistente con las simetrías del Hamiltoniano del sistema y además cerca de la transición de fase, debe ser una función analítica de ϕ, admitiendo una expansión en serie para ϕ pequeño. Es decir, la energía libre de Landau se puede expresar como

$$\mathcal{F}([K], \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \left([K], T\right) \phi^n \tag{2.4}$$

En la fase desordenada el valor del parámetro de orden que minimiza $\mathcal{F}$ tiene que ser $\phi = 0$, mientras que cerca del punto crítico, pero en la fase ordenada, tiene que ser pequeño pero no nulo. Así, para un sistema homogéneo, podemos truncar el desarrollo en serie en algún orden finito suficientemente cerca del punto crítico.

Transición de segundo orden

En la práctica entonces, la expansión (2.4) puede ser truncada a un número pequeño de términos. En general es suficiente con conservar hasta el primer término n-ésimo tal que $a_n > 0$ para todo valor de los parámetro cerca de la transición, lo que asegura convergencia.

En el caso del modelo de Ising, según los resultados conocidos para la aproximación de Campo Medio, sabemos [8] que es suficiente conservar el desarrollo hasta orden $O(4)$. La forma más general es

$$\mathcal{F} = a_0 + a_2\phi^2 + a_3\phi^3 + a_4\phi^4 - h\phi \tag{2.5}$$

Para el caso de campo externo nulo, $h = 0$, el grupo de simetrías del Hamiltoniano de Ising es el grupo de reflexiones Z_2. En otras palabras, debe cumplirse $\mathcal{F}(T, h = 0, \phi) = \mathcal{F}(T, h = 0, -\phi)$. Por lo tanto, todos los coeficientes impares del desarrollo de $\mathcal{F}$ deben anularse, luego $a_3(T, h = 0) = 0$. Quedando, para el caso de campo nulo

$$\mathcal{F}([K], \phi) = a_0([K], T) + a_2([K], T)\phi^2 + a_4([K], T)\phi^4 \,. \tag{2.6}$$

Notemos que es importante la condición de que el coeficiente a_4, tal como asumimos, sea positivo; pues en caso contrario, $\mathcal{F}$ podría minimizarse haciendo

$|\phi| \to \infty$, mientras queremos que ϕ pase de cero a un valor finito al atravesar el punto crítico. Por otra parte, $a_0([K], T)$ es simplemente la energía libre en la fase de altas temperaturas, la cual puede asumirse una función suave de todos sus parámetros. Ésta representa los grados de libertad que no se encuentran descriptos por el parámetro de orden (por ejemplo, los grados de libertad asociados a la energía cinética de las partículas). Dado que no interviene para nada en la descripción de las propiedades críticas, la vamos a considerar nula, o equivalentemente podemos redefinir $\mathcal{F} \Rightarrow \mathcal{F} - a_0$.

Como los coeficientes pueden depender en general de la temperatura, y además deben ser funciones analíticas cerca de la transición, podemos expandirlos en una serie de Taylor alrededor de $T - T_c$ obteniendo para a_2

$$a_2 = a_2^0 + a_2^1 \frac{T - T_c}{T_c} + O((T - T_c)^2)\,. \tag{2.7}$$

Por su parte, a_4 es una función suave de T y positiva, y la podemos asumir constante suficientemente cerca de T_c.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, derivando $\mathcal{F}$ respecto a ϕ obtenemos la ecuación

$$2a_2(T)\phi + 4a_4\phi^3 = 0\,, \tag{2.8}$$

que tiene como soluciones

$$\phi = 0 \quad \text{y} \quad \phi = \pm\sqrt{\frac{-a_2(T)}{2a_4}}\,.$$

Recordando que $a_4 > 0$, $\mathcal{F}(\phi)$ tiene dos formas posibles de acuerdo al signo de $a_2(T)$, tal como se muestra en la figura 2.3.

Para $a_2(T) > 0$, $\mathcal{F}$ tiene un único mínimo absoluto en $\phi = 0$, correspondiendo a una fase desordenada. Mientras que para $a_2(T) < 0$, $\mathcal{F}$ presenta dos mínimos simétricos en $\pm\phi_0 = \pm\sqrt{-a_2(T)/2a_4}$. Dado que para $T \geq T_c$, la única solución de equilibrio para ϕ debe ser cero, tenemos que $a_2^0 = 0$ y $a_2^1 > 0$.

Tenemos por lo tanto una transición de fase continua de un estado ordenado $|\phi| > 0$ a un estado desordenado $\phi = 0$ cuando pasamos de $T < T_c$ ($a_2(T) < 0$) a $T > T_c$ ($a_2(T) > 0$), y viceversa.

Para $h \neq 0$, la expresión general para el funcional de Landau, en el caso de transiciones de segundo orden en la región crítica resulta entonces,

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2}a\tau\phi^2 + b\phi^4 - h\phi \tag{2.9}$$

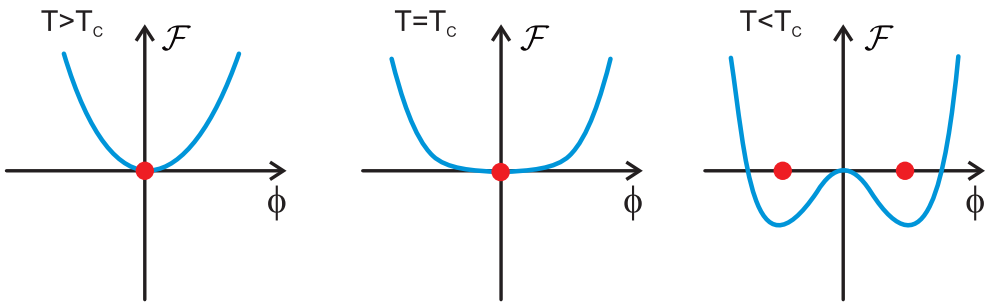


FIGURA 2.3: La energía libre de Landau $\mathcal{F}$ para distintos valores de T y $h = 0$. Los • indican los valores de ϕ en los cuales $\mathcal{F}$ alcanza su mínimo global. Se observa la transición de fase continua que ocurre cuando se varía T desde arriba de T_c a abajo de T_c.

en donde $\tau \equiv (T - T_c)/T_c$ es la temperatura reducida y los coeficientes $a, b > 0$ son fenomenológicos y en principio pueden ser obtenidos a partir de una teoría microscópica apropiada.

A partir de aquí se obtiene el comportamiento asintótico de ϕ en el punto crítico y los exponentes usuales de campo medio.

Transición de primer orden

En la expansión en serie de Taylor de la energía libre (2.4), el término cúbico fue descartado con el argumento de simetría tipo Ising $\mathcal{F}(T, h=0, \phi) = \mathcal{F}(T, h=0, -\phi)$. Si esta simetría no esta presente, debemos considerar también potencias impares en $\mathcal{F}$. En particular, un término cúbico en el desarrollo de $\mathcal{F}$ puede dar lugar a una transición de primer orden[3].

Consideremos entonces de manera genérica un desarrollo de Landau del tipo

$$\mathcal{F}(\phi) = \frac{1}{2}a\tau\phi^2 - \frac{1}{3}c\phi^3 + \frac{1}{4}b\phi^4 + \dots \tag{2.10}$$

donde $a, b, c > 0$ y $\tau = (T - T_c')/T_c'$ (siendo T_c' la temperatura a la cual ocurre la transición de segundo orden en ausencia del término cúbico). La condición extremal nos da

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \phi} = \phi\left(a\tau - c\phi + b\phi^2\right) = 0 \tag{2.11}$$

con soluciones

$$\phi = 0 \quad \text{o bien} \quad \phi_\pm = \frac{c}{2b} \pm \sqrt{\left(\frac{c}{2b}\right)^2 - \frac{a\tau}{b}},$$

[3]Este es el caso para el modelo de Potts con $q \geq 3$, que en la aproximación de campo medio corresponde a una transición de primer orden.

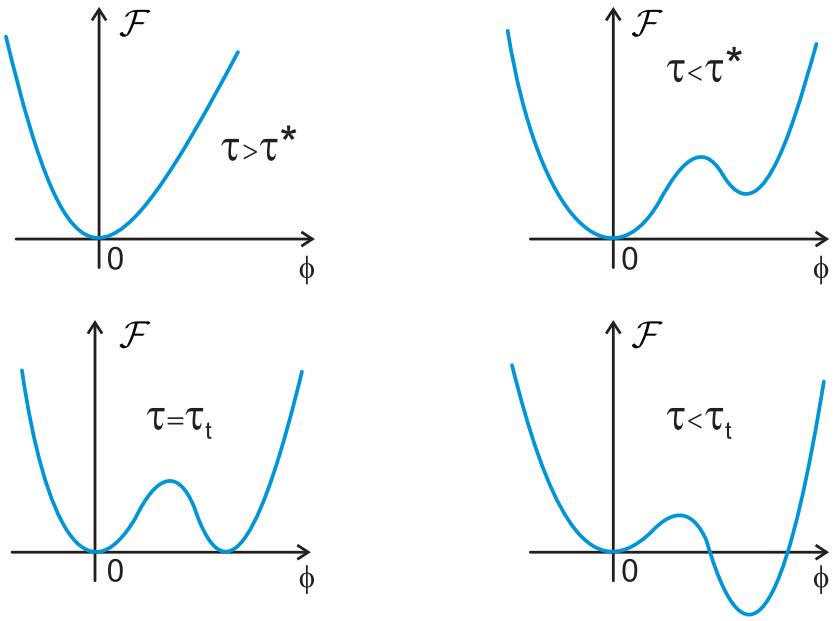


FIGURA 2.4: La energía libre de Landau $\mathcal{F}$ como función de ϕ para varias temperaturas, mostrando la descripción de una transición de fase de primer orden.

Tendremos entonces una segunda solución real positiva si

$$\tau < \tau^* = \frac{c^2}{4ab} \tag{2.12}$$

Dado que $\tau^* > 0$, esto ocurre a una temperatura $T > T_c'$, es decir, antes de que ocurra la transición de segundo orden. Lo que sucede al variar T puede verse esquemáticamente en la figura 2.4. Para $\tau > \tau^*$ tenemos un único mínimo de $\mathcal{F}$ correspondiente a la fase desordenada ($\phi = 0$). Cuando $\tau = \tau^*$ aparece un segundo mínimo (local) en $\phi_+(\tau) > 0$, que se hace más notorio a medida que bajamos la temperatura. En $\tau = \tau_t$ este mínimo toma la misma energía libre que la solución con $\phi = 0$, ocurriendo entonces una transición discontinua desde una fase desordenada con $\phi = 0$ a una ordenada con $\phi > 0$, dado que para $\tau < \tau_t$ el mínimo global reside en $\phi_+(\tau)$.

Vale la pena aclarar que en general para $\tau \to \tau_t^-$, el parámetro de orden $\phi_+(\tau_t)$ no necesariamente será pequeño y por lo tanto el desarrollo de Laundau no es válido en general. Sin embargo, cuando la expansión es justificada, la presencia de un término cúbico lleva al sistema a mostrar una transición de primer orden.

La presencia de los mínimos locales en la Fig.2.4 constituye la existencia de estados metaestables asociados a la transición de fase de primer orden en la Teoría

de Landau. Si bien desde el punto de vista de la termodinámica, esos mínimos locales no contribuyen a la función partición y desaparecen cuando construimos el potencial termodinámico a partir del mínimo del funcional de Landau (ver Ec.(2.3)); desde el punto de vista dinámico son relevantes. Es decir, ante ausencias de fluctuaciones en el parámetro de orden[4], un sistema preparado en un estado con $\phi_+(\tau) > 0$, con $\tau_t < \tau < \tau^*$, permanecerá en ese mínimo local sin sufrir transición alguna. Lo propio sucederá con $\phi(\tau) = 0$ y $\tau^{**} < \tau < \tau_t$ (en donde τ^{**} es la temperatura reducida a la cual el mínimo local en $\phi = 0$ desaparece).

A continuación profundizamos en la discusión sobre estados metaestables y sus límites de existencia llamados, puntos spinodales.

2.3. Estados metaestables cerca de una transición de fase de primer orden

Las transiciones de fase de primer orden están acompañadas por histéresis y metaestabilidad. Supongamos que tenemos una transición de fase de primer orden guiada por la variable de control φ, que por ejemplo puede ser el campo magnético H en la transición del modelo de Ising con campo para $T < T_c$, o la temperatura T para la transición de primer orden del modelo de Potts para $q > 4$. Si bien la transición termodinámica ocurre en el valor φ_t de la variable de control; cuando se varía φ suavemente desde un valor "inicial" $\varphi_i > \varphi_t$ a un valor "final" $\varphi_f < \varphi_t$, el sistema puede permanecer en la fase correspondiente al equilibrio termodinámico a $\varphi > \varphi_t$ (y viceversa cuando variamos φ en sentido opuesto). Cuando la fase sobrevive habiendo sido llevada fuera de su "territorio" termodinámico, se dice *metaestable*.

Las fases metaestables tienen un tiempo de vida finito[5], pero este tiempo puede ser muy largo. Ejemplos bien conocidos de de fases metaestables de vida larga son el diamante a temperatura y presión ambiente y los líquidos sobre-enfriados formadores de vidrios (pueden tener vida tan larga que de hecho para casi todos los propósitos prácticos pueden ser consideradas fases de equilibrio). Sin embargo, en general la fase metaestable no puede existir para todo φ y no es observada si φ_f está por debajo de cierto valor $\varphi_{\rm sp}$. Esta es la idea que está detrás del concepto de *punto spinodal*.

[4] como en el caso de la aproximación de Landau y de todas las teorías de campo medio.

[5] en sistemas con interacciones de corto alcance; en sistemas con interacciones de rango infinito (mean-field) este tiempo de vida es infinito.

En la práctica, el concepto de estado metaestable está íntimamente ligado a su tiempo de vida. Es decir, a una cualidad puramente de no-equilibrio, si se quiere, independientemente de lo que podamos inferir de sus propiedades termodinámicas de cuasi-equilibrio. En otras palabras, si bien la mecánica estadística los elimina de su planteo riguroso al estar la función de partición completamente dominada por los estados de equilibrio, lo que nos interesa para considerar una fase metaestable y lo que le da relevancia a la hora de analizar un problema concreto, es que viva un tiempo suficiente como para poder medirla, caracterizarla y en algunos casos, incluso, encontrarle aplicación tecnológica.

Hay entonces básicamente dos grandes formas de abarcar el estudio de los estados metaestables, que pasamos a describir.

2.3.1. La metaestabilidad enfocada desde la mecánica estadística de equilibrio.

En teorías de campo medio los estados metaestables y los puntos spinodales a partir de los cuales éstos dejan de existir están bien definidos. El ejemplo más conocido es la famosa ecuación de estado o "lazo" de Van der Waals para la transición gas–líquido de un fluido (ver por ejemplo [8]). Allí observamos una extensión de la curva representativa de los estados de equilibrio termodinámico sobre la región de coexistencia de fases, dando lugar a un estado de fase pura "permitido" en la región de coexistencia. Estas extensiones analíticas de las curvas termodinámicas se denominan *ramas metaestables*. Como vimos, en el marco de la Teoría de Landau encontramos a estos estados como soluciones estables del parámetro de orden, representando un mínimo local en el funcional de Landau.

En la figura 2.5 observamos el análogo magnético al lazo de van der Waals. Aquí hemos llamado m al parámetro de orden (la magnetización) y el parámetro de control es el campo magnético h, siendo la temperatura fija $T < T_c$. La transición termodinámica ocurre para el valor de campo $h = 0$, sin embargo es posible obtener un estado metaestable con $m > 0$ ($m < 0$) para $h \lesssim 0$ ($h \gtrsim 0$).

Desafortunadamente, mientras la descripción de la metaestabilidad parece tan directa en teorías de campo medio, no lo es si uno trata con aproximaciones más rigurosas. La mecánica estadística está construida para dar como resultado estados de equilibrio.

Consideremos la función partición para un sistema de volumen V y N componentes a temperatura T

$$Z(N, V, T) = exp(-\beta F) = \sum_i exp(-\beta E_i) \tag{2.13}$$

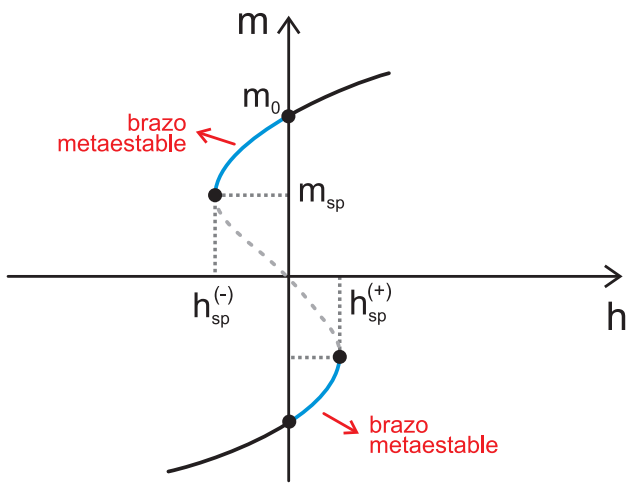


FIGURA 2.5: Gráfico esquemático de los brazos metaestables de la ecuación de estado $m(h)$ alrededor de una transición de primer orden inducida por el campo magnético h a una temperatura menor a la temperatura crítica de la transición de segundo orden. $h_{sp}^{\pm}$ son los correspondientes límites de metaestabilidad.

donde F es el potencial de Hemholtz y la suma es sobre todas las posibles configuraciones del sistema.

Si imponemos una temperatura y densidad (N/V) tales que caemos en una región de coexistencia de dos fases (e.g. vapor–líquido), el estado de equilibrio será una combinación de las fases coexistentes a la temperatura dada.

Dado que el estado metaestable que queremos analizar es muy parecido a una fase homogénea o uniforme, pone de manifiesto que para estudiar estados metaestables con este enfoque, necesitamos imponer *restricciones* que impidan al sistema alcanzar el estado de equilibrio [18]. Los estados metaestables no pueden obtenerse a partir de la aplicación literal del formalismo usual de la mecánica estadística; por ejemplo, realizando la suma en la Ec.(2.13). Esto se debe a que un estado metaestable no es una condición de máxima entropía para un sistema aislado, o equivalentemente, de mínima energía libre de Hemholtz para un sistema a temperatura T. Luego, en el límite termodinámico los estados metaestables realizan una contribución insignificante a la suma en la Ec.(2.13).

Lo que necesitamos para reconciliar a la metaestabilidad con la mecánica estadística rigurosa, entonces, es restringir la suma en la ecuación (2.13) a aquellas configuraciones microscópicas en las cuales la distribución espacial de moléculas (o la distribución de estados de spins en el caso magnético) sea "razonablemente uniforme". De esta manera, la función partición sería evaluada exactamente pero

bajo un conjunto restringido de configuraciones.

La pregunta es cómo debe ser hecha esta restricción en la práctica. Varias aproximaciones han sido sugeridas en este sentido [9].

Por ejemplo, en un ferromagneto de Ising a bajas temperaturas para el estado con magnetización positiva en un campo magnético negativo podemos prohibir todas las configuraciones que contengan grupos homogéneos (*clusters*) que excedan cierto tamaño, de spins *down* [19]. Por supuesto, las propiedades de los estados metaestables definidos de esta manera dependerán en alguna medida del tamaño del cluster de cut-off que elijamos. Necesitamos argumentos físicos para optimizar la elección de este tamaño de corte. Una receta de cómo hacer esto viene de la teoría de nucleación, en el marco del modelo de gotas. El estado metaestable evolucionará irreversiblemente hacia el estado de equilibrio si gotas de la fase de equilibrio que aparecen por fluctuaciones exceden cierto tamaño crítico. Esas gotas o no–uniformidades de tamaño crítico se denominan núcleos críticos[6]. Luego, en este sentido un sistema es "razonablemente uniforme" cuando no contiene no–uniformidades que excedan el tamaño de ese núcleo crítico.

Otra aproximación para suprimir la separación y coexistencia en dos fases — con parámetros de orden ϕ_1^{coex} y ϕ_2^{coex} — , consiste en restringir al sistema dividiéndolo en celdas de tamaño L^d y requiriendo que el parámetro de orden ϕ con $\phi_1^{coex} < \phi < \phi_2^{coex}$ sea fijo, no sólo globalmente, sino dentro de cada celda. Si L es lo suficientemente pequeño, la separación de fase dentro de una celda no puede ocurrir y entonces obtenemos una densidad de energía *coarse–grained* $f_{cg}(\phi)$ de estados con parámetro de orden uniforme ϕ. Sin embargo, identificar $f_{cg}(\phi)$ con la densidad de energía de estados metaestables no es del todo concreto ya que muestra cierta dependencia con el tamaño de grano L (ver [9] para más detalle).

En resumen, desde el punto de vista de la Mecánica Estadística de equilibrio, para observar estados metaestables no queda otra opción que restringir de alguna manera la suma (2.13) a ciertas regiones del espacio de las fases.

2.3.2. La metaestabilidad enfocada desde la dinámica de no-equilibrio.

Una aproximación a los estados metaestables completamente diferente surge del hecho de recordar que lo que observamos experimentalmete son promedios temporales, los cuales son equivalentes a promedios sobre el ensamble en el equilibrio térmico sólo si el sistema es ergódico. Pero un estado metaestable es una situación fuera del equilibrio y aún así podemos observarlo; por ende resulta mucho más natural *definirlo* a partir de propiedades de no-equilibrio, considerando

[6] Discutimos este fenómeno conocido como *nucleación* en la sección 4.1.4.

la *dinámica de relajación* del sistema [20]. De hecho, esta es la aproximación con la que abordamos el estudio de estados metaestables a partir de simulaciones numéricas en esta Tesis.

Pero para fijar la idea, consideremos al modelo de Ising como ejemplo y asociemos al sistema una dinámica estocástica. Asumimos una Ecuación Maestra markoviana para la probabilidad $P(s_1, \ldots, s_N, t)$ de que una configuración de spins $\{s_1, \ldots, s_N\}$ ocurra al tiempo t [21, 22]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(s_1,\ldots,s_N,t) &= -\sum_{i=1}^{N} w(s_i \to -s_i)P(s_1,\ldots,s_i,\ldots,s_N,t) + \\ &+ \sum_{i=1}^{N} w(-s_i \to s_i)P(s_1,\ldots,-s_i,\ldots,s_N,t) \end{aligned} \tag{2.14}$$

con una probabilidad de transición $w(s_i \to -s_i)$ dada por

$$w(s_i \to -s_i) = (2\tau_s)^{-1}\left[1 - \tanh(\delta E/2k_BT)\right] \tag{2.15}$$

donde τ_s es una constante que fija la unidad de tiempo y δE es el cambio de energía producido por el flipeo del spin. Ésta es la llamada dinámica de Glauber, otras elecciones para $w(s_i \to -s_i)$ son igualmente válidas.

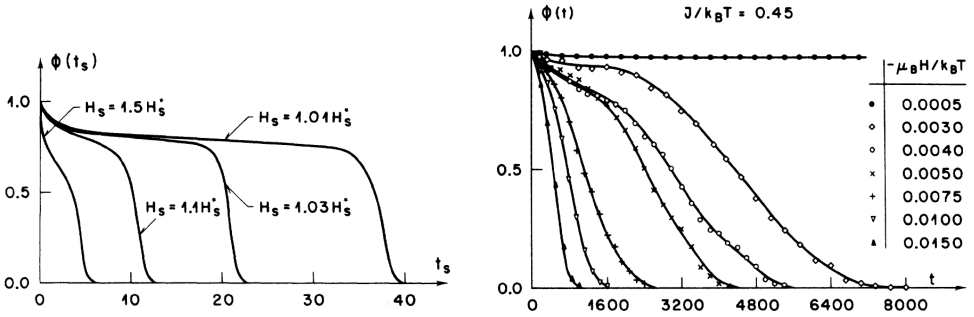
Consideramos la relajación del sistema después de un cambio repentino en el campo h, a partir de un estado ordenado de spins *up* (magnetización positiva), de un valor $h_i > 0$ a $h_f = h_i + \Delta h < 0$. Tengamos presente que un cálculo exacto de la ecuación de estado acusa un salto de magnetización de m_0 a $-m_0$ cuando h cambia de 0^+ a 0^-.

Definimos una "función de relajación de no-equilibrio"

$$\phi_m(t) = \frac{\langle m(t)\rangle - \langle m(\infty)\rangle}{\langle m(0)\rangle - \langle m(\infty)\rangle} \tag{2.16}$$

donde $\langle m(t)\rangle = \sum_i s_i(t)$ es un parámetro de orden dependiente del tiempo.

En la función $\phi_m(t)$ la metaestabilidad se manifiesta por una relajación que ocurre en dos etapas: Después de un tiempo corto (usualmente del orden del tiempo de relajación del parámetro de orden en equilibrio t_{eq}, si h_i y Δh son pequeños) el sistema se ubicará en $\langle m(t)\rangle \approx m_{ms}$, el valor del parámetro de orden del estado metaestable. Luego, en una escala de tiempo mayor t_{ms}, que corresponde al "tiempo de vida" del estado metaestable, *decaerá* al equilibrio. Recién en esta escala temporal mucho mayor, podremos observar que el "equilibrio" metaestable de hecho no es estacionario sino de *relajación lenta*.



(A) (B)

FIGURA 2.6: (A) Función de relajación de no-equilibrio $\phi(t_s)$ graficada versus el tiempo rescalado t_s obtenida a partir de una ecuación de Ginzburg–Landau dependiente del tiempo. Se muestran curvas para distintos valores del campo magnético rescalado $H_s \equiv h/k_BT$. (B) Función de relajación de no-equilibrio $\phi(t)$ grafiacada versus tiempo (en pasos de Monte Carlo) a $J/k_BT = 0.45$, luego de un cambio repentino de $H_i = 0$ a $H_f = H$, para varios valores de $\mu_B H/k_BT$. Ambas figuras son tomadas de [23].

Como consecuencia, esperamos un *plateau* en el gráfico de $\phi_m(t)$ versus tiempo. A partir de las Ecs. (2.14) y (2.15) podemos resolver la evolución de $\langle m(t)\rangle$, ya sea resolviendo la dinámica para una ecuación de Landau-Ginzburg dependiente del tiempo en el límite contínuo, o mediante simulaciones de Monte Carlo del modelo de Ising con interacciones a primeros vecinos [23]. En ambos casos se observa ese plateau, como se ejemplifica en la Fig. 2.6, y su duración depende de la proximidad de h_f al valor de transición $h = 0$ y de T.

La condición para que la metaestabilidad ocurra es entonces simplemente que las dos escalas temporales sean claramente diferentes: por ejemplo, Binder en [20] propone $t_{ms} \geq 10^2 t_{eq}$ (la igualdad definiría un "límite de metaestabilidad", en un sentido completamente cinético). Aunque, éste es sólo un posible criterio, en general la condición es $t_{ms} \gg t_{eq}$. Incluso conviene incluir en el planteo un tercer tiempo, un tiempo característico de medición t_{med} y completar la condición para la existencia de metaestabilidad pidiendo $t_{ms} \gg t_{med} \gg t_{eq}$.

A pesar de que este planteo es conceptualmente muy diferente de la aproximación de la función de partición restringida, los resultados en la práctica no son necesariamente distintos, y de hecho se han encontrado felices concordancias (ver por ejemplo [24] y la discusión al respecto en [9]).

Remarquemos que si bien $\phi(t)$ puede ser definida siempre, la existencia y caracterización del estado metaestable, dependen fuertemente del criterio utilizado para definirlo. Es decir, existe cierta incerteza en la decisión de cuándo consi-

deramos plateau a un tramo de la curva de $\phi(t)$ y cuándo no; y en el valor de m_{ms} que le asignamos al estado metaestable en caso de considerar que existe. Esta incerteza es pequeña cuando consideramos un estado metaestable cercano a la transición, puesto que allí los plateaus son bien marcados y duraderos en el tiempo, pero se vuelve mayor a medida que nos introducimos en la región de metaestabilidad.

Esto es cierto también en experimentos. Para preparar un sistema en un estado metaestable tenemos que: en primer lugar, a partir de un estado de equilibrio inicial, cambiar algunos parámetros externos de control (como T y h); luego, esperar un tiempo hasta que el proceso de relajación hacia el estado metaestable haya terminado (inicio del plateau) Pero sucede que, la relajación del estado metaestable al nuevo estado de equilibrio (fin del plateau) puede comenzar en cualquier momento y no sabemos *a priori* cuándo. De manera que, una dependencia temporal intrínseca es inevitable a la hora de definir estados metaestables desde este punto de vista dinámico. Debemos tratar de adoptar criterios válidos para estimar cuidadosamente las escalas temporales t_{eq} y t_{ms} y analizar el estado metaestable en una escala intermedia t_{med}. En la práctica, a menudo t_{eq} es tan pequeño y t_{ms} es tan grande, que este detalle se vuelve irrelevante, como en los ejemplos que mencionamos al inicio de la sección.

Concluimos esta sección diciendo que esta "definición dinámica" de metaestabilidad, nos permite hablar de estados metaestables siempre que el sistema descansa durante un tiempo medible u observable en un estado cuasi–estacionario con características propias, aún cuando cuando el sistema se encuentre lejos de la transición de fase. Por ejemplo, en el caso de estados cuasi-estacionarios de bajas temperaturas, tal como veremos en el capítulo 8.

2.4. La energía libre extendida F_3

Como base para discutir luego la existencia de puntos spinodales, introducimos en esta sección la energía libre extendida de tres parámetros F_3. Por simplicidad nos concentraremos en el caso de un sistema magnético, pero la misma generalización sirve para otro tipo de sistemas.

Para un sistéma magnético tenemos la energía libre

$$F(T,h) \equiv -k_B T \ln Z, \tag{2.17}$$

de donde se obtiene la ecuación de estado $M = -(\partial F/\partial h)_T$.

Ahora bien, remarcábamos que los planteos formales de equilibrio *excluyen* la existencia de estados metaestables. Por otro lado, necesitamos incluir a estos

últimos en nuestro esquema para definir el punto spinodal justamente como el punto en el que los estados metaestables se vuelven inestables.

Para ello consideramos una energía libre *extendida* o generalizada de tres variables $F_3(T, h, M)$, que queda definida por

$$e^{-\beta F_3(T,h,M)} = \sum_{\{s_i\}} \delta\left(\left(\sum_i s_i\right),\ M\right) e^{-\beta\left(H_0 - h\sum_i s_i\right)} \tag{2.18}$$

donde $\delta(\cdot,\cdot)$ aquí es la delta de Kronecker y $H = H_0 - h\sum_{i=1}^{N} s_i$ es el Hamiltoniano del sistema.

La probabilidad P de que el sistema esté en un estado con magnetización por spin $m = M/N$ es

$$P(T, h, m) = \frac{e^{-\beta N f_3(T,h,m)}}{Z} \tag{2.19}$$

donde $f_3(T, h, m) = F_3(T, h, M)/N$ es la energía libre extendida por spin.

Equivalentemente, podemos pensar a F_3 como una energía libre que resulta de una suma restringida en la función partición a los estados de magnetización M. Si

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln\left(\sum_n e^{-\beta E_n}\right), \tag{2.20}$$

donde E_n son todos los niveles de energía del sistema; siempre podemos descomponer la suma sobre n en sumas parciales de estados con un valor fijo de cierto parámetro, por ejemplo M, y otra suma sobre los valores que toma dicho parámetro. Luego podemos escribir

$$F = -k_B T \ln\left(\sum_M {\sum_\alpha}' e^{-\beta E_\alpha}\right), \tag{2.21}$$

donde la suma $\sum'_\alpha$ es sobre todos los estados de igual magnetización M.

Ahora bien, $\sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}$ es precisamente $e^{-F_3(T,h,M)}$ según la ecuación (2.18). Luego tenemos

$$F = -k_B T \ln\left(\sum_M e^{-F_3(T,h,M)}\right), \tag{2.22}$$

Esta última suma estará completamente dominada[7] por el valor de M que maximiza el exponente, i.e. que minimiza $F_3(T, h, M)$. Denotando ese valor míni-

[7] dado que $F_3(T, h, M)$ es extensiva, i.e. proporcional a N

mo de M como M_0 podemos escribir

$$-\beta F = \ln\left(\sum_M e^{-\beta F_3(M)}\right) \simeq \ln\left(e^{-\beta F_3(M_0)}\right) = -\beta F_3(M_0) \tag{2.23}$$

con un error despreciable para N grande (de orden $\ln(N)/N$). Esto es una igualdad estricta en el límite termodinámico ($N \to \infty$). Luego, en el equilibrio, $F_3(T, h, M)$ coincide con el potencial termodinámico

$$F(h, T) = \min_M F_3(T, h, M) \tag{2.24}$$

y vale que

$$M(h, T) = \left(\frac{\partial F}{\partial h}\right)_T = M_0 \tag{2.25}$$

Empero, la energía libre extendida F_3 es aplicable tanto en situaciones de equilibrio como de *no-equilibrio*.

Supongamos que el sistema tiene inicialmente una magnetización diferente a la de equilibrio. Según la Ec.(2.19) el resultado más probable es que la magnetización cambiará de tal forma de minimizar la energía libre generalizada. Eventualmente f_3 alcanzará su valor mínimo y se volverá independiente del tiempo, consistentemente con la Ec.(2.24). Sin embargo, dado que el valor más probable de m para un dado (T, h) ocurre en un mínimo de $f_3(T, h, m)$, podemos decir que esta última es un potencial, en el sentido que ante cualquier perturbación que se produzca al parámetro de orden, éste rueda "colina abajo" buscando un mínimo de f_3.

Ahora bien, esta función puede presentar mínimos locales diferentes del estado de equilibrio. Dichos mínimos podrían en principio asociarse a estados metaestables; ya que, si efectivamente f_3 actúa como un potencial para la dinámica, estaríamos en presencia de barreras para la misma. Esto es cierto al menos para el caso de sistemas con interacciones de rango infinito, esto es, campo medio. En dicho caso tenemos que $H_0 = H_0(M)$ (ver por ejemplo, el Hamiltoniano de Curie-Weiss (2.28)). Definiendo $g(M)$ como la degeneración de estados con magnetización M, tenemos entonces

$$\begin{aligned} e^{-\beta N f_3(T,h,M)} &= \sum_{\{s_i\}} \delta\left(\left(\sum_i s_i\right), M\right) e^{-\beta(H_0 - h\sum_i s_i)} \\ &= g(M) e^{-\beta(H_0 - hM)} \\ &= e^{-\beta N(\frac{1}{N}H_0 - hm - \frac{1}{\beta N}\ln g(M))}. \end{aligned} \tag{2.26}$$

Luego, f_3 resulta

$$f_3(T,h,m) = \frac{1}{N}H_0(M) - hm - \frac{1}{\beta}s(M), \tag{2.27}$$

donde $s(M) \equiv \frac{1}{N}\ln g(M)$ es una entropía por unidad de spin.

f_3 es una función analítica del parámetro de orden, cuya minimización nos da la energía libre, y por lo tanto, corresponde a una función de Landau. Dado que la función de Landau tiene una estructura de doble pozo, efectivamente vemos que el estado metaestable está asociado a un mínimo local de f_3. De hecho, puede demostrarse que f_3 actúa como un potencial efectivo para una dinámica tipo Glauber o Metrópolis en este tipo de sistemas (campo medio) [25]. En este caso, la existencia de una barrera finita en f_3 implica una barrera infinita en $F_3 = Nf_3$ para $N \to \infty$ y por lo tanto el estado metaestable tiene un tiempo de vida infinito.

En el caso de interacciones de rango finito la discusión precedente es mucho más sutil y la posibilidad de describir estados metaestables mediante la f_3 no es para nada clara. Discutimos este punto en la siguiente sección.

2.5. Puntos spinodales

Dijimos que cierto cuidado debía tenerse a la hora de definir puntos spinodales asociados a transiciones de fase de primer orden. Aquí desarrollamos con mayor profundidad este concepto.

Al nivel de campo medio, el spinodal está bien definido. En campo medio, y en el límite $N \to \infty$, f_3 tiene dos mínimos como función de m para T por debajo de alguna temperatura crítica T_c y h dentro de cierto rango $-h_{\text{sp}} < h < h_{\text{sp}}$ [9,17].

Como función de h la transición de primer orden ocurre a $h = h_t = 0$. Cuando $h = 0$ los dos mínimos son simétricos, correspondiendo a las dos fases con ruptura de simetría. Cuando $h \neq 0$, el mínimo absoluto corresponde a una fase de equilibrio termodinámico (o fase estable), mientras que el mínimo local secundario define una fase que es dinámicamente estable pero de mayor energía libre: la fase metaestable.

Cuando existe, la fase metaestable (en campo medio) tiene un tiempo de vida infinito. A $h = h_{\text{sp}}$ el mínimo secundario desaparece (se vuelve un punto de inflexión) y la fase metaestable pasa a ser inestable (ver figura 2.7): un sistema preparado con una magnetización distinta a la del estado del equilibrio termodinámico, evoluciona hacia el estado de equilibrio. Para $|h| \geq h_{\text{sp}}$, f_3 tiene un único mínimo. Luego, en campo medio, el punto spinodal (punto en donde el estado metaestable se vuelve inestable, en el sentido de que la derivada segunda

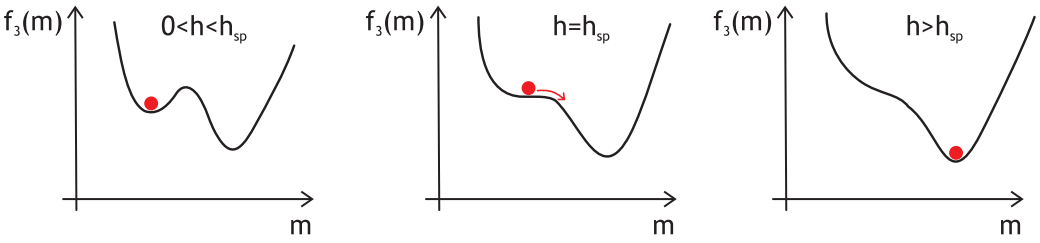


FIGURA 2.7: Esquema del doble pozo de potencial de la energía libre extendida f_3 en el entorno de una transición de primer orden con campo. Cuando $h < h_sp$ un sistema ubicado en el mínimo local (aquí correspondiente un estado de magnetización negativa) es (meta)estable de vida infinita, cuando $h = h_sp$ el mínimo se vuelve un punto de inflexión y el estado metaestable deja de existir.

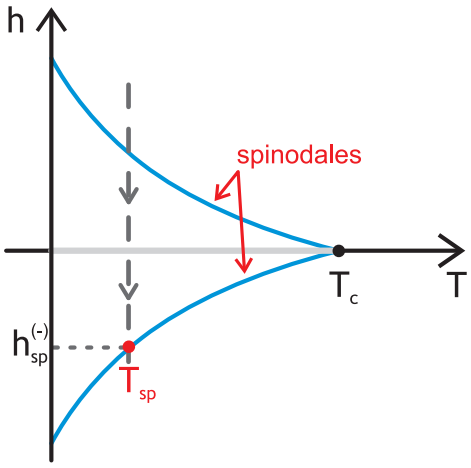


FIGURA 2.8: Gráfico esquemático de las líneas spinodales rodeando una transición de 1^{er} orden. A $T < T_c$ podemos variar h desde $h > h_t = 0$ hasta $h < 0$ conservando al sistema en el estado de magnetización positiva, pero no más allá de $h_{sp}^{(-)}$ en donde este estado se vuelve inestable.

de f_3 se vuelve negativa, ver figura 2.8) es también el límite de metaestabilidad, i.e. el punto hasta el cual la fase metaestable puede ser observada.

Cuando las interacciones tienen rango finito el fenómeno más complejo [9,26]. Por un lado, la fase metaestable deja de ser observada *antes* de volverse inestable [27–29]. Esto ocurre debido a que, a medida que el sistema se aleja de la transición, el tiempo de vida de la fase metaestable decrece mientras que su tiempo de relajación crece. Cuando se vuelven del mismo orden, la fase es inobservable. Éste es el límite de metaestabilidad, que por lo tanto es distinto del spinodal. Este límite de metaestabilidad también es conocido como *spinodal cinético* [30], y se usa algunas veces el término *spinodal termodinámico* para referirnos al spinodal tal como lo definimos más arriba (aparición de una inestabilidad).

Por otro lado, el parámetro de orden puede fluctuar en el espacio. Si bien aún podemos definir f_3 (y puede ser utilizada para calcular las verdaderas propiedades de equilibrio), en el límite termodinámico no tiene cambios de convexidad y tiene un único mínimo; por lo tanto, no nos sirve para definir un punto spinodal. Más aún, a pesar de que la energía libre extensiva F_3 tiene forma de doble pozo [31], el máximo local no puede ser interpretado como una barrera al crecimiento de la fase estable, ya que la magnetización global no es una buena coordenada para describir este proceso: Un núcleo supercrítico de la fase estable (uno cuyo crecimiento sea favorecido desde el punto de vista termodinámico) [7] puede formarse sin cambios en la magnetización global [31]. Por lo tanto, la desaparición eventual del mínimo secundario en F_3 no tiene relación con el spinodal.

El punto spinodal está, entonces, más allá del límite de metaestabilidad, y por lo tanto fuera del dominio de la termodinámica y los tratamientos de cuasiequilibrio. Debido a estas dificultades se ha concluido que el spinodal solo tiene sentido en campo medio [32] o en sistemas de tamaño finito [26].

Sin embargo, es posible detectar signos de una inestabilidad en mediciones de (meta)equilibrio: La susceptibilidad y el tiempo de relajación de la fase metaestable crecen a medida que uno se introduce en la región metaestable, y extrapoladas con una ley de potencias parecen divergir en un punto que está más allá del límite de metaestabilidad llamado *pseudospinodal* [32,33].

En [3] y como veremos en el capítulo 7, lejos de abandonar la idea de un spinodal en sistemas de rango finito, proponemos *definirlo* a través de propiedades del sistema fuera del equilibrio.

2.5.1. Puntos spinodales en sistemas con interacciones de largo alcance

En esta sección consideramos modelos donde cada spin interactúa con todos los otros. Para esos sistemas, la teoría de campo medio es exacta. Revisemos brevemente los resultados analíticos sobre puntos spinodales en campo medio.

Modelo de Curie-Weiss

Consideramos en primer lugar el modelo de Curie-Weiss, o versión completamente conectada del modelo de Ising. En presencia de un campo magnético externo homogéneo el Hamiltoniano viene dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{CW} &= -\frac{J}{2N}\sum_{i\neq j} s_i s_j - h\sum_{i=1}^{N} s_i \\ &= -\frac{J}{2N}\left(\sum_{i}^{N} s_i\right)^2 - h\sum_{i=1}^{N} s_i + cte, \end{aligned} \tag{2.28}$$

donde N es el número de spins ($s_i = \pm 1$), h es el campo magnético externo y $J > 0$.

La energía libre extendida por spin (2.27) se puede calcular exactamente, ya que $\mathcal{H}_{CW}$ es una función explícita de la magnetización total $M = \sum_i s_i$ y la función de partición puede evaluarse para M fijo. En el límite $N \to \infty$ el resultado es

$$\begin{aligned} f_3(T,m,h) =& \frac{1}{\beta}\left[\frac{1+m}{2}\ln\frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2}\ln\frac{1-m}{2}\right] \\ & - \frac{J}{2}m^2 - hm, \end{aligned} \tag{2.29}$$

donde $\beta = 1/T$ (tomamos la constante de Boltzmann igual a 1) y $m = M/N$.

El mínimo absoluto de f_3 respecto de m define la solución estable (de equilibrio) $m(T,h)$. El modelo presenta una transición de segundo orden a $h = h_c = 0$ y temperatura crítica $T_c = J$. Para $T < T_c$, existe una línea de transiciones de fase de primer orden a $h = 0$, donde $m(T,h)$ es singular. Sin embargo, existe una continuación analítica $m_+(T,h)$ de valores positivos de h a valores negativos, siempre y cuando $|h|$ no sea muy grande (también en el sentido contrario existe una continuación $m_-(T,h)$ de h negativo a positivo). Estas continuaciones analíticas son los estados metaestables y corresponden a mínimos locales de f_3.

Luego, las condiciones

$$\frac{\partial f_3(T,m,h)}{\partial m} = 0, \qquad \frac{\partial^2 f_3(T,m,h)}{\partial m^2} > 0, \tag{2.30}$$

definen los estados (meta)estables.

El mínimo secundario (y por lo tanto la solución metaestable) deja de existir cuando $h < h_{\rm sp}^{(-)} = -h_{\rm sp}$. Donde $h_{\rm sp}$ es el campo spinodal y viene dado por

$$\left.\frac{\partial^2 f_3(T,m,h)}{\partial m^2}\right|_{h=h_{\rm sp}^{(-)}} = 0. \tag{2.31}$$

Como $\partial^2 f_3/\partial m^2 = \chi_T^{-1}$, la susceptibilidad diverge a $h_{\rm sp}^{(-)}$ y se demuestra de manera directa que, para $h - h_{\rm sp}^{(-)} \ll 1$,

$$\chi_T \sim (h - h_{\rm sp}^{(-)})^{-1/2}. \tag{2.32}$$

De hecho, esta singularidad puede ser tratada como un punto crítico usual. Por ejemplo, para T fijo tenemos

$$C_h \sim (h - h_{\rm sp}^{(-)})^{-1/2} \tag{2.33}$$

$$\Delta m \sim (h - h_{\rm sp}^{(-)})^{1/2} \tag{2.34}$$

donde C_h es el calor específico y $\Delta m = m - m_{\rm sp}^{(-)}$, con $m_{\rm sp}^{(-)} = m(h_{\rm sp}^{(-)})$ (notar que $\Delta m > 0$).

Fijando h, una expansión en $0 < T_{\rm sp} - T \ll 1$ nos da

$$\Delta m \sim (T_{\rm sp} - T)^{1/2} \tag{2.35}$$

$$C_h \sim (T_{\rm sp} - T)^{-1/2} \tag{2.36}$$

$$\chi_T \sim (T_{\rm sp} - T)^{-1/2} \tag{2.37}$$

Si elegimos Δm como un parámetro de orden, se puede caracterizar el comportamiento singular en la vecindad del punto spinodal exactamente como en un verdadero punto crítico. El conjunto de exponentes críticos es

$$\beta = 1/2, \qquad \alpha = 1/2, \qquad \gamma = 1/2, \qquad \delta = 2, \tag{2.38}$$

y satisface las relaciones de escala de Rushbrooke y Widom

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \tag{2.39}$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \tag{2.40}$$

Si asumimos que $\eta = 0$ como en puntos críticos de campo medio, usando la relación de escala de Fisher, $\gamma = \nu(2 - \eta)$, tenemos $\nu = 1/4$.

Finalmente, a partir de la relación de hiperescala de Josephson

$$\nu d = 2 - \alpha, \tag{2.41}$$

podemos deducir una dimensión crítica $d_c = 6$. Resultado que ha sido confirmado por un análisis de grupo de renormalización [34].

Modelo de Curie-Weiss-Potts.

El modelo de Curie-Weiss-Potts viene definido por el Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{\text{CWP}} = -\frac{J}{N}\sum_{i\neq j}\delta(\sigma_i,\sigma_j), \tag{2.42}$$

donde $J>0$, $\sigma_i = 1,2,\ldots,q$ y $\delta(\sigma_i,\sigma_j)$ es la delta de Kronecker. La energía libre extendida por spin f_3 para este modelo también puede calcularse exactamente [35] (a campo nulo):

$$f_3(m,T) = -\frac{J(q-1)}{2\,q}m^2 + \frac{1}{\beta\,q}\left\{[1+(q-1)\,m]\ln\left[\frac{1+(q-1)\,m}{q}\right]\right.$$
$$\left. +\,(q-1)(1-m)\ln\left[\frac{1-m}{q}\right]\right\}. \tag{2.43}$$

El parámetro de orden m se define como

$$m = \frac{1}{q-1}\left(q\,\langle \text{máx}(m_k)\rangle - 1\right), \tag{2.44}$$

donde $m_k = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\delta(\sigma_i,k)$, $k=1\ldots q$ y el máximo significa elegir el valor de k que brinda el valor más alto de m_k.

La energía libre extendida (2.43) presenta dos mínimos locales (y por lo tanto una transición de primer orden) para $q\geq 3$, donde la transición ocurre a $T_t = J\,(q-2)\ln(q-1)/2(q-1)$ [36].

Para $T_{\text{sp}}^{(-)} < T < T_t$ (con $T_{\text{sp}}^{(-)} = J/q$) existe una solución metaestable desordenada con $m=0$ (paramagneto sobre-enfriado) y, para $T_t < T < T_{\text{sp}}^{(+)}$, una solución metaestable ordenada con $m = m_{\text{sp}} \neq 0$, donde las temperaturas spinodales se obtienen de la Ec.(2.31) con $h=0$. Un análisis similar al de más arriba muestra que cerca del spinodal superior $T_{\text{sp}}^{(+)}$, el parámetro de orden Δm, el calor específico y la susceptibilidad muestran el mismo comportamiento crítico (2.35)-(2.37) con los mismos exponentes críticos (2.38).

Por supuesto que el mismo conjunto de exponentes se obtiene en otras aproximaciones de campo medio: el modelo de Landau ϕ^4 y –para el spinodal superior– el modelo de Landau ϕ^6. Técnicas del grupo de renormalización [34, 37] confirman los valores de estos exponentes.

Por otro lado, el comportamiento cerca de la temperatura spinodal inferior $T_{\text{sp}}^{(-)}$ es distinto. La susceptibilidad muestra una divergencia tipo ley de potencias con exponente $\gamma = 1$, mientras que la magnetización y el calor específico

permanecen finitos (de hecho, son idénticamente cero en la fase desordenada). La manera en que el calor específico va a cero es peculiar a la aproximación; lo importante a remarcar es que, en principio, no deberíamos esperar tener los mismos exponentes críticos en ambas spinodales.

Capítulo 3

El Modelo de Potts de q estados

El modelo de Potts de q-estados [35, 38] es quizás, después del modelo de Ising, el modelo magnético más fructífero en la Mecánica Estadística de transiciones de fase. Surge como una generalización del modelo de Ising [39] a más de dos valores posibles para la variable de spin, permitiendo a los spins adoptar q estados diferentes $s = 1, 2, \ldots, q$. Históricamente, quienes estudiaron por primera vez una versión del modelo (de cuatro componentes) fueron los matemáticos Julius Ashkin y Edward Teller [40] en 1943. Pero el modelo general de q componentes lleva su nombre actual desde 1952, a partir de la Tesis de doctorado de Renfrey B. Potts, quien lo propuso tal como ahora lo conocemos luego de llevar a cabo durante su trabajo de Tesis una propuesta levemente diferente planteada por su director Cyril Domb. El problema fue tratado de manera independiente dos años después por Kihara et *al.* [41].

El modelo atrajo poca atención durante sus primeros años, pero a mediados de los setenta, luego de los trabajos seminales de Rodney J. Baxter [42, 43] sobre resultados rigurosos del modelo, ganó la curiosidad e interés de muchos investigadores en el área de la física estadística. Más adelante, fue adoptado y modificado en otras áreas de la física e inclusive, como mencionaremos, en otras disciplinas.

Hoy en día el modelo de Potts sigue siendo de gran interés desde el punto de vista teórico; en particular, por la posibilidad de variar con el parámetro q la naturaleza de su transición de fase, y por su simpleza y aptitud para el estudio de fenómenos de no-equilibrio. Entre ellos podemos mencionar: la dinámica de crecimiento de granos o dominios magnéticos, la nucleación de fases estables a partir de una situación de meta-equilibrio o comportamientos de dinámica lenta. Pero también es utilizado para el modelaje de aplicaciones prácticas, tales como, espumas y burbujas de jabón, segregación genética, comportamiento celular, migración tumoral, análisis de imágenes, redes neuronales o incluso en el comportamiento social y demográfico. Gracias al conocimiento de algunos resultados exactos y vasta bibliografía, constituye también una plataforma de prueba para nuevos métodos numéricos y aproximaciones en el estudio de la teoría de transiciones de fase y fenómenos críticos.

3.1. El modelo de Potts

Introducimos una breve historia del modelo de Potts tomada de [35] y luego lo planteamos en la notación que utilizaremos en el resto de la Tesis.

El problema original propuesto por Domb partía de la base de considerar al

modelo de Ising como un sistema de spins interactuantes que podían ser paralelos o antiparalelos. Por lo tanto, una apropiada generalización podría ser considerar un sistema de spins confinados en un plano, con cada uno de ellos apuntando a una de las q igualmente espaciadas direcciones dadas por los ángulos:

$$\Theta_n = \frac{2\pi n}{q} \ , \ n = 0, 1, \ldots, q-1 \tag{3.1}$$

En su forma más general la interacción entre vecinos cercanos depende solo del ángulo relativo entre los dos vectores. Esto es generalmente conocido como un sistema de simetría $Z(q)$ cuyo hamiltoniano se expresa:

$$H = -\sum_{<ij>} J(\Theta_{ij}) \tag{3.2}$$

donde la función $J(\Theta)$ es 2π periódica y $\Theta_{ij} = \Theta_{ni} - \Theta_{nj}$ es el ángulo entre dos spins en los sitios vecinos i y j.

La propuesta de Domb consistía en elegir:

$$J(\Theta) = -\epsilon_1 cos(\Theta) \tag{3.3}$$

Usando un análisis de Kramer-Wannier [44], Potts logró determinar el punto crítico de este modelo en la red cuadrada para $q = 2, 3, 4$. Al no poder extender este logro a $q > 4$, Potts reportó como nota final de su publicación el punto crítico para todo q del siguiente modelo:

$$J(\Theta_{ij}) = \epsilon_2 \delta(n_i, n_j) \tag{3.4}$$

donde

$$\delta(n_i, n_j) = \begin{cases} 1 & \text{si } n_i = n_j \\ 0 & \text{cualquier otro caso} \end{cases}$$

es la delta de Kroneker. Esta versión del modelo es la que ha atraído mayor atención y por eso se la conoce como *Modelo de Potts standard* o simplemente *Modelo de Potts*. Por razones históricas, en algunos casos se lo encuentra bajo el nombre de *Modelo de Ashkin-Teller-Potts*. La versión (3.3) es llamada *Modelo de Potts planar* o *Modelo del Reloj*.

El modelo de Potts es ferromagnético si $\epsilon_2 > 0$ y antiferromagnético si $\epsilon_2 < 0$. En adición a interacciones entre dos sitios, puede haber en general interacciones entre varios sitios, interacciones dependientes de alguna distancia o interacciones con campos externos. Por ejemplo, el modelo de Potts en una red $\mathbf{G}$ (en principio

arbitraria) de N sitios con interacciones de pares, tríos y con un campo externo toma la forma:

$$-\beta H = L\sum_{i}\delta(\sigma_i,0) + K\sum_{(i,j)}\delta(\sigma_i,\sigma_j) + K_3\sum_{(i,j,k)}\delta(\sigma_i,\sigma_j,\sigma_k) + \cdots \tag{3.5}$$

donde $\beta = \frac{1}{kT}$ y $\sigma_i = 0, 1, \ldots, q-1$ especifica el estado del spin en el sitio i-ésimo, $K = \beta\epsilon_2$ y K_n con $n \geq 3$ mide la intensidad de las interacciones de n-sitios y L es un campo externo aplicado al estado 0 de spin.

Su función partición se escribe:

$$Z_{\mathbf{G}}(q; L, K, K_n) = \sum_{\sigma_1=0}^{q-1}\cdots\sum_{\sigma_N=0}^{q-1} e^{-\beta H}. \tag{3.6}$$

A partir de ella sería posible derivar, por ejemplo:

La energía libre por sitio

$$f(q; L, K, K_n) = \lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\log Z_G(q; L, K, K_n) \tag{3.7}$$

La energía interna por sitio

$$E(q; L, K, K_n) = -\frac{\partial}{\partial\beta}f(q; L, K, K_n) \tag{3.8}$$

La magnetización por sitio

$$M(q; L, K, K_n) = -\frac{\partial}{\partial L}f(q; L, K, K_n) \tag{3.9}$$

Sin embargo, como es usual en Mecánica Estadística, no conocemos para este modelo el cálculo exacto de la función partición. El cálculo exacto de cantidades físicas es posible sólo en algunos casos muy particulares y en general el sistema se analiza bajo aproximaciones analíticas de diversa índole o simulaciones numéricas.

El modelo de Potts no debe confundirse con el *modelo de Potts quiral* para cuyo parámetro de orden sí se se conoce una solución exacta [45]. En el área matemática de la Teoría de Grafos hay grandes esfuerzos por encontrar resultados exactos para la función partición del modelo de Potts interpretándolo como una evaluación del polinomio de Tutte [46].

3.1.1. Nuestra notación

En esta Tesis analizamos el caso simple dónde **G** es una red cuadrada bidimensional de N sitios (que pueden numerarse $1, \ldots, N$) con cada sitio i asociado a una cantidad s_i (decimos que en el sitio hay un spin con variable de spin s_i), que puede tomar q valores diferentes, $s_i = 1, 2, \ldots, q$. Las interacciones se restringen a spins adyacentes, s_i, s_j que interactúan con una energía $-J_P \delta(s_i, s_j)$ (la constante J_P reemplazó a ϵ_2 en (3.4)). Eventualmente incluimos un campo externo h favoreciendo arbitrariamente la orientación $q = 1$. El hamiltoniano queda entonces:

$$\mathcal{H}_P = -J_P \sum_{<i,j>} \delta(s_i, s_j) - h \sum_{i=1}^{N} \delta(s_i, 1), \qquad s_i = 1, 2, \ldots, q \tag{3.10}$$

donde la primer suma se extiende sobre todos los pares de primeros vecinos en la red. A diferencia de lo utilizado en la ecuación (3.5) hemos elegido que cada s_i tome los valores $1, \ldots, q$, pero cualesquiera q números distintos hubieran sido igualmente útiles.

En particular, para $q = 2$ podemos permitir a cada s_i tomar los valores $+1$ o -1, con lo que tenemos $\delta(s, s') = \frac{1}{2}(1 + ss')$; substituyendo esta expresión en (3.10) obtenemos a menos de una constante aditiva:

$$\mathcal{H}_I = -J_I \sum_{<ij>} s_i s_j - h' \sum_{i=1}^{N} s_i, \qquad s_i = -1, 1 \tag{3.11}$$

que no es otra cosa que el hamiltoniano de Ising, con $J_I = J_P/2$ y en donde hemos absorbido un factor 2 en la variable arbitraria de campo externo h'. De esta manera para $q = 2$ recuperamos el modelo de Ising tal como esperábamos, aunque hay que tener en cuenta que trabajando con el hamiltoniano de Potts cantidades como la temperatura crítica se verán normalizadas en un factor 2 respecto de los conocidos valores para el modelo de Ising.

En dos dimensiones la versión ferromagnética ($J_P > 0$) del modelo (3.10) a campo nulo $h = 0$

$$\mathcal{H}_P = -J_P \sum_{<i,j>} \delta(s_i, s_j), \tag{3.12}$$

exhibe una transición de fase de primer orden a cierta temperatura finita cuando $q > 4$, mientras que para $q \leq 4$ la transición es continua [35]. Esta será la versión utilizada a lo largo de casi toda la Tesis.

Definimos la energía interna por spin como

$$e = \langle H \rangle / N \tag{3.13}$$

donde $\langle \cdot \rangle$ denota promedio sobre configuraciones, y el parámetro de orden [47] como

$$m = \frac{(qN_{max}/N - 1)}{q - 1} \tag{3.14}$$

donde $N_{max} = max(N_1, N_2, \ldots, N_q)$, siendo N_i el número de spins con estado i. m toma el valor 1 cuando el sistema se ordena completamente ($N_{max} = N$), es decir, cuando alcanza uno de sus q estados fundamentales; y en el otro caso extremo, un sistema completamente desordenado (todos los estados de spin son poblados por igual y de manera aleatoria), $N_{max} = N/q$ y resulta $m = 0$.

Algunas propiedades de equilibrio del modelo bidimensional se conocen exactamente, aunque restringidas al punto de transición. Por ejemplo, sabemos que la temperatura de transición en la red cuadrada en el límite termodinámico para todo $q \geq 2$ viene dada por [42]

$$\frac{k_B T_c}{J_P} = \frac{1}{\ln(1 + \sqrt{q})} \tag{3.15}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. En adelante, por simplicidad, elegimos trabajar en unidades tales que $k_B = J_P = 1$.

Considerando la energía por spin (3.13), en el límite termodinámico el calor latente para $q > 4$ es [42]

$$e_d - e_o = 2\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \tanh\frac{\Theta}{2} \prod_{n=1}^{\infty} (\tanh\, n\Theta)^2 \tag{3.16}$$

donde $\Theta = \arccos(\sqrt{q}/2)$ y

$$e_d = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \lim_{T\to T_c^+} \langle H \rangle, \tag{3.17}$$

$$e_o = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \lim_{T\to T_c^-} \langle H \rangle. \tag{3.18}$$

Además sabemos [41] que

$$e_d + e_o = -2(1 + 1/\sqrt{q}) \tag{3.19}$$

a partir de lo cual se pueden extraer los valores individuales de e_d y e_o.

Por su parte, en la transición, el salto en el parámetro de orden (para $q > 4$) viene dado por [48]

$$\Delta m = 1 - q^{-1} - 3q^{-2} - 9q^{-3} - 27q^{-4} - \dots \tag{3.20}$$

Dado que el parámetro de orden en la fase desordenada es igual a cero, incluso en la transición ($m_d = 0$), este valor del salto puede asignarse al valor exacto del parámetro de orden en la fase ordenada en la temperatura de transición (m_o).

Una revisión de las propiedades conocidas del modelo de Potts para otras dimensiones, así como los resultados para el modelo en aproximaciones de campo medio, series de alta temperatura y grupo de renormalización puede encontrarse en [35, 49].

3.2. Aplicaciones

Durante muchos años el interés en el modelo de Potts descansó exclusivamente en sus propiedades teóricas. Sin embargo, con el correr del tiempo se ha ido instalando de manera ubicua en la gran área de la Física Estadística como un modelo capaz de cimentar el estudio de problemas especializados y de aplicación práctica.

Por un lado, realizaciones experimentales de algunos sistemas son bien descriptas y entendidas a partir del modelo de Potts, por ejemplo transiciones que ocurren en monocapas adsorbidas en superficies cristalinas [50–52], o en ferromagnetos cúbicos inmersos en un campo magnético diagonal (i.e., aplicado en la dirección cristalina $[111]$) [53, 54], ciertas transiciones estructurales [55], transiciones martensiticas [56], etc. Cuando buscamos el correlato experimental de un modelo de sistemas de spins (o equivalentemente, el modelo apropiado para cierto sistema experimental) nos basamos por lo general en la clase de universalidad del sistema. Es decir, intentamos observar en un sistema experimental la misma clase de universalidad (conjunto de exponentes críticos) provista por nuestro modelo teórico de spins, a partir de lo cual los asociamos, y podemos concluir o conjeturar propiedades del sistema real y/o corroborar predicciones del modelo teórico. Algunas de los trabajos mencionados arriba corresponden a este afán de realizar experimentalmete algunos casos del Potts ($2d, q = 3, 4$, $3d, q = 3$).

En el aspecto puramente teórico, el modelo de Potts se ha vuelto un modelo muy elegido por su simplicidad, pero a la vez por su versatilidad al permitirnos

escoger transiciones de fase de distinta naturaleza con sólo variar q, para el estudio de transiciones de fase y su dinámica asociada (como es el caso de esta Tesis). Por ejemplo, es muy utilizado en el estudio de la dinámica de crecimiento de dominios [4, 57–60] y de la nucleación como un mecanismo de equilibrado [61–63].

El modelo de Potts también atrajo la atención de la comunidad de QCD (por Quantum Chromodynamics) [64–72], dado que comparte ciertas características con la transición de confinamiento-deconfinamiento en quarks pesados. Concretamente, un modelo efectivo para el loop de Polyakov (ver [65] y citas allí) viene dado por la versión $3d$ de 3 estados en un campo externo del Potts (dado que los quarks aparecen en 3 colores diferentes). El modelo de Potts $3d$ con $q = 3$ comparte la simetría central de la teoría de gauge $SU(3)$ y su débil transición de 1^{er} orden juega un rol importante en el estudio de la transición de deconfinamiento.

Por otro lado, el modelo de Potts se se ha adaptado y utilizado en una diversa gama de aplicaciones prácticas generalmente relacionadas al estudio de la dinámica de sistemas complejos de muchos componentes. Los ejemplos, como ya hemos mencionado, abarcan espumas y burbujas de jabón [73, 74], segregación genética [75], comportamiento celular y migración de células tumorales [76, 77], análisis de imágenes [78], redes neuronales [79], comportamiento social y demográfico [80, 81].

Como complemento, este modelo constituye una efectiva base de prueba para nuevos algoritmos y métodos analíticos aproximados, gracias a los resultados que se conocen exactamente en la transición.

Capítulo 4

Procesos Dinámicos de Relajación

La mayoría de los cursos de grado y posgrado en Mecánica Estadística y Termodinámica en general están dedicados al estudio teórico de sistemas macroscópicos en equilibrio termodinámico. Sin embargo en muchas realizaciones experimentales, quizá las más interesantes, la situación es muy distinta. Los sistemas están en contacto con ambientes equilibrados pero por una razón u otra no consiguen equilibrarse con ellos. Entonces, evolucionan en el tiempo de una manera tal que permanecen fuera del equilibrio [82].

La lista de sistemas evolucionando fuera del equilibrio es muy larga. También son variadas las razones para no alcanzar el equilibro con el ambiente. Los casos más comunes son aquellos en los cuales el tiempo necesario para equilibrar el sistema excede la ventana temporal posible de observación experimental. Tal es el caso de sistemas en etapa de crecimiento de dominios, separación de fases y sistemas vítreos clásicos y cuánticos en general. Otra causa importante para la imposibilidad del equilibrado es la acción de fuerzas externas que conducen al sistema a estar fuera del equilibrio. En este contexto se discuten por ejemplo propiedades reológicas de líquidos formadores de vidrios y otros materiales vitrosos. La dinámica forzada de materiales granulares es otro ejemplo de este tipo. En otra esfera se agrupan los problemas de relajación y dinámica levemente forzada de interfases elásticas en medios desordenados.

Aunque mucho nos gustaría, no contamos con una teoría consistente para tratar estados de no-equilibrio, como lo es la Mecánica Estadística de ensambles para estados de equilibrio. Si bien una Mecánica Estadística de No-Equilibrio es aún un anhelo no cumplido de los físicos estadísticos, casi cinco décadas de estudios en el área brindan un panorama general optimista y varios mecanismos de no-equilibrio ya han sido bien catalogados y entendidos. De cualquier manera, queda mucho por hacer en este sentido y no es casual que la dinámica fuera del equilibrio de sistemas macroscópicos aparezca como uno de los temas prominentes en la gran área de la Física Estadística.

Muchos aspectos de la física y problemas de diversa índole aparecen cuando incluimos la variable *tiempo* en nuestro planteo. Nos concentraremos aquí en lo que ha dado en llamarse Teoría Cinética del Ordenamiento de Fases [83] (*Theory of phase-ordering kinetics* en inglés). Esto es, el estudio sistemático de los mecanismos y modos mediante los cuales un sistema llevado súbitamente desde una condición de equilibrio (en general una fase homogénea) a otro (en general una fase con ruptura de simetría) se "ordena", apelando al crecimiento de granos o *coarsening de dominios*.

Para fijar ideas pensemos en un sistema con una transición de fase con tempe-

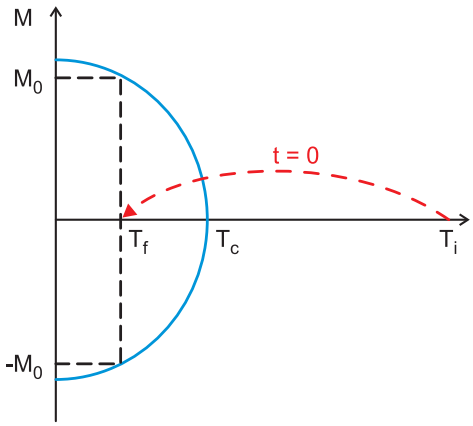


FIGURA 4.1: Gráfico esquemático de la magnetización del modelo de Ising sin campo como función de la temperatura, mostrando la ruptura espontánea de simetría a T_c. La flecha ejemplifica un quench al tiempo $t=0$, desde T_i a T_f, (imagen adaptada de [83]).

ratura tipo orden-desorden o ferromagneto-paramagneto; el cuál habiendo sido equilibrado en un estado desordenado – homogéneo – de alta temperatura, es enfriado súbitamente[1] a una temperatura por debajo de la temperatura de transición T_c (ver figura 4.1). Dado que a esta temperatura existen (al menos[2]) dos estados de equilibrio diferentes, la pregunta es cuál de ellos elige el sistema y cómo lo hace. La manera en la cual el sistema se amoldará a su nueva situación ambiente, alcanzando el equilibrio termodinámico o al menos tendiendo hacia él dependerá de la naturaleza propia del sistema y su dinámica asociada, de las interacciones entre sus componentes y, fundamentalmente, de las condiciones ambientales (i.e. magnitudes de los parámetros externos tales como temperatura y campo magnético). Una variada gama de mecanismos dinámicos se manifiesta en sistemas con distintos grados de complejidad. Esos mecanismos son objeto de estudio de este capítulo y en gran parte de esta Tesis.

4.1. Crecimiento de dominios

El fenómeno más observado en materia condensada para la evolución de un sistema en búsqueda del equilibrio es el crecimiento de dominios. Cuando hablamos de *dominio* nos referimos a una región del sistema que está "dominada" por una fase del sistema en particular. Allí, la ocurrencia de dicha fase es ma-

[1] Este enfriamiento brusco o proceso de templado en la jerga se denomina *quench*, la palabra inglesa para "templado"; por lo cuál aparecerá indistintamente en el texto.

[2] En el caso del modelo de Potts, por ejemplo, son q.

yoritaria en términos volumétricos (o hipervolumétricos si pensamos en general en d dimensiones). Un dominio queda delimitado por un borde o superficie de dimensión $d-1$ denominado *pared de dominio* y podemos asignarle en general un tamaño lineal ℓ promediando su extensión en todas las direcciones (el diámetro, si asumimos esfericidad). Ante una situación de no-equilibrio o en la zona de coexistencia de fases, varios dominios de distintas fases pueden estar presentes simultáneamente. Su evolución, o de manera simplificada, la evolución temporal de sus tamaños característicos $\ell_i(t)$ es la información que nos interesa a la hora de caracterizar los mecanismos de no-equilibrio de un sistema macroscópico.

Luego de un cambio brusco en temperatura que lleva al sistema desde la fase de alta temperatura a la región de bajas temperaturas (o una variación equivalente del parámetro de control correspondiente), el sistema trata de reorganizarse en estructuras ordenadas progresivamente mayores. Es decir, crecen dominios de las fases ordenadas. Esta evolución temporal está regida por procesos térmicos, difusivos y/o forzados por curvatura y la ley de crecimiento efectiva depende de características generales del sistema tales como la presencia de desorden congelado, la dimensión del parámetro de orden y si éste es una cantidad conservada o no.

Los ejemplos de crecimiento de dominios son ubicuos en la naturaleza y de importancia tanto teórica como tecnológica, sus manifestaciones incluyen espumas [84], tejidos celulares [85], dominios magnéticos [86], átomos absorbidos en superficies, etc. En particular en metalurgia la microestructura de las aleaciones policristalinas y su evolución temporal son importantes en la determinación de las propiedades del material.

4.1.1. Hipótesis de escala

La hipótesis de escala establece que, a tiempos largos en un sistema macroscópico, existe una única escala longitudinal característica $\ell(t)$ tal que la estructura de dominios es (en un sentido estadístico) independiente del tiempo si escalamos todas las longitudes con $\ell(t)$.

Si consideramos el parámetro de orden *coarse-grained* $\phi(x,t)$ (por simplicidad, escalar), dos pruebas usuales para analizar la estructura de dominios al tiempo t son la correlación de pares

$$C(r,t) = \langle \phi(x+r,t)\phi(x,t)\rangle \tag{4.1}$$

y su transformada de Fourier, el factor de estructura

$$S(k,t) = \langle \phi_k(t)\phi_{-k}(t)\rangle\,. \tag{4.2}$$

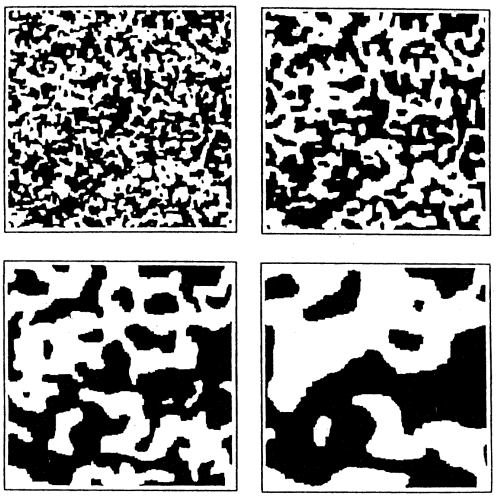


FIGURA 4.2: Simulaciones de MC del crecimiento de dominio en el modelo de Ising 2d a $T = 0$, después de un quench desde $T = \infty$. El color negro codifica para regiones de spins *up*, y el blanco, para spins *down*. El sistema es de 256×256 spins y las imágenes corresponden a 5, 15, 60 y 200 MCS (de arriba a abajo y de izquierda a derecha). Imagen tomada de [83].

En donde los brakets indican promedios sobre condiciones iniciales y ruido térmico (en caso que exista). De acuerdo a la hipótesis de escala, la existencia de una única escala característica $\ell(t)$ implica que $C(r,t)$ y $S(k,t)$ tengan las formas de escala

$$\begin{aligned} C(r,t) &= f\left(\frac{r}{l}\right), \\ S(k,t) &= l^d g(kl), \end{aligned} \tag{4.3}$$

donde d es la dimensión espacial y $g(y)$ es la transformada de Fourier de $f(x)$. Un ejemplo típico de la manifestación de la hipótesis de escala se muestra en la figura 4.2. En este caso se ha enfriado bruscamente un sistema de spins Ising bidimensional desde temperatura infinita a temperatura cero. Observamos la evolución del sistema mediante imágenes instantáneas de su estado a distintos tiempos.

Parte de lo fascinante de la Teoría Cinética del Ordenamiento de Fases es que nos dice que en este ejemplo, en el límite termodinámico, ¡el equilibrio final nunca se alcanza!. Esto se debe a que el tiempo de relajación más largo diverge con el tamaño del sistema en la fase ordenada, reflejando la ruptura de ergodicidad. En su lugar, se forma una red intrincada de dominios de las fases de equilibrio, y la escala longitudinal característica asociada con estos dominios crece con el

tiempo. La secuencia temporal de imágenes observada en la Fig.4.2 se asemeja a una secuencia de distintos acercamientos ("zoom") espaciales, sugiriendo que el crecimiento de dominios es un fenómeno de scaling; los patrones de dominios a tiempos tardíos lucen estadísticamente similares a los correspondientes a tiempos tempranos, a menos de un cambio global de escala. Este es el espíritu de la hipótesis de escala dinámica.

4.1.2. Coarsening

Muchos procesos de crecimientos de dominios son regidos por el fenómeno de crecimiento controlado por curvatura, en donde los efectos térmicos juegan un rol secundario. Éstos se conocen con el nombre de *coarsening* de dominios.

Ecuaciones fenomenológicas para la evolución temporal del parámetro de orden coarse-grained se obtienen a partir de un funcional de energía libre de Landau [83]

$$F[\phi] = \int d^d x \left[\frac{1}{2} |\nabla \phi|^2 + V(\phi) \right], \tag{4.4}$$

con un potencial de tipo doble pozo. Distinguimos dos casos: cuando el parámetro de orden es conservado y cuando no.

En el primer caso la ecuación dependiente del tiempo para ϕ se conoce como ecuación de Canh-Hillard y es

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi} \\ &= -\nabla^2 [\nabla^2 \phi - V'(\phi)]. \end{aligned} \tag{4.5}$$

Este es el caso, por ejemplo, de separaciones de fase en aleaciones binarias, en donde la cantidad de átomos de tipo A y tipo B se conserva. Éstos pueden intercambiar posiciones sólo de localmente (y no a largas distancias), llevando a un transporte difusivo del parámetro de orden, y a una ecuación de movimiento de tipo (4.5).

Para el caso de parámetro de orden no conservado la ecuación se conoce como ecuación de Ginzburg-Landau dependiente del tiempo y se expresa

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -\frac{\delta F}{\delta \phi} \\ &= \nabla^2 \phi - V'(\phi). \end{aligned} \tag{4.6}$$

Un coeficiente dinámico Γ que convencionalmente multiplica al lado derecho (RHS, por "right hand side") de la ecuación (4.6) ha sido absorbido en la escala

temporal. La ecuación (4.6) es una ecuación de reacción-difusión y corresponde al un simple descenso con el gradiente, i.e., la tasa de cambio del parámetro de orden es proporcional al gradiente del funcional de energía libre en el espacio de las funciones. Esta ecuación constituye una buena descripción coarse-grained de la dinámica del modelo de Ising o de cualquier sistema con una transición tipo orden-desorden (o ferromagnética-paramagnética) con temperatura; en donde, a diferencia de la separación de fases en compuestos binarios, el parámetro de orden *no* es una cantidad conservada.

Las mismas ecuaciones (4.5) y (4.6) con el agregado de ruido térmico tipo Langevin en los RHS se conocen con el nombre de modelo B y modelo A respectivamente, en la clasificación de Hohenberg y Halperin [87].

Según este planteo, el problema físico de entender la dinámica de crecimiento de dominios se reduce a estudiar la estructura y la dinámica de defectos topológicos en el campo ϕ, sometido a las ecuaciones (4.5) o (4.6), según el caso. Para un campo escalar los defectos topológicos son simplemente paredes de dominio. El exceso de energía libre está localizado en las paredes de dominio. Las fuerzas que motivan la dinámica de coarsening son las curvaturas de las paredes de dominio presentes en el sistema. El mecanismo de crecimiento, sin embargo es bastante diferente para campos conservados y no-conservados.

Para el caso de campos no conservados la ley de crecimiento fue obtenida para superficies (paredes de dominio) con curvatura arbitraria por Allen y Canh [88], quienes a partir de (4.6) dedujeron

$$v = -\nabla \cdot \hat{g} = -K \,, \tag{4.7}$$

donde $v = (\partial g/\partial t)_\phi$ es la velocidad de la pared en la dirección de ϕ creciente, $\hat{g}$ es un vector unitario normal a la superficie de la pared y $K \equiv \nabla \cdot \hat{g}$ es $d-1$ veces la curvatura media de la pared. Según esta ley, todas las interfases se mueven con una velocidad local que es proporcional a la curvatura local y apunta en la dirección de curvatura decreciente; luego, las interfases tienden a desaparecer independientemente unas de otras.

El coarsening en sistemas bidimensionales con parámetro de orden no-conservado fue analizado recientemente por J.J. Arenzon y colaboradores en una serie de trabajos [60, 89–91]. Obtuvieron a partir de primeros principios expresiones para la distribución de tamaños de *hulls* y de dominios[3] en función del tiempo, a partir de las cuales se deducen funciones de scaling que demuestran la validez de la hipótesis de escala. Su análisis mesoscópico les permitió mostrar que

[3]Según [90], un *dominio* es una región de spins conectados alineados. Cada dominio tiene un perímetro externo que se denomina *hull*. El área de un hull es el área total dentro de su perímetro, i.e., el área del dominio correspondiente más el área de cualquier sub-dominio interno

la razón para el crecimiento de la longitud característica ℓ, es la desaparición de pequeñas estructuras. Es decir, quizá contrariamente a lo que pensamos *a priori*, la ley de Allen-Canh indica que los dominios tienden a reducir su área (más que a aumentarla), eliminando así perímetro de interfases. Ocurre que si algunos dominios reducen su área otros deben aumentar su tamaño, ya que el área total del sistema se conserva. Así, los dominios con mayor curvatura se comprimen más rápidamente generando el crecimiento de los dominios "más lentos", con menor curvatura en sus interfases.

La hipótesis de escala sugiere una derivación intuitiva para las leyes de crecimiento para $\ell(t)$, que en realidad son sólo generalizaciones de los cálculos para dominios esféricos aislados. Podemos estimar ambos lados de la Ec.(4.7) como sigue. Si existe una única longitud característica ℓ, luego la velocidad de la pared va como $v \sim d\ell/dt$ y la curvatura como $K \sim 1/\ell$. Reemplazando e integrando tenemos $\ell(t) \sim t^{1/2}$. Ésto es válido para campos escalares no-conservados (modelo A). Para campos conservados un argumento un poco más elaborado [92] a partir de la Ec.(4.5) lleva a $d\ell/dt \sim \sigma/\ell^2$, luego $\ell(t) \sim (\sigma t)^{1/3}$.

Por semejanza con fenómenos críticos, planteamos que en general en el régimen de scaling, el tamaño característico de dominio crece con la ley algebraica

$$\ell(t) \propto t^n. \tag{4.8}$$

Dado que a tiempos largos esta escala de tamaño será macroscópica, podemos esperar que, el exponente n del scaling sea independiente de ciertos detalles microscópicos del sistema, como la estructura de red o la dinámica particular utilizada.

En otras palabras, se espera que haya sólo unas pocas "clases de universalidad". Dos de ellas son las que hemos delineado. La primera, con $n = 1/2$, llamada la ley de Lifshitz-Allen-Cahn [93, 94], o también *crecimiento generado por curvatura* y ocurre para sistemas con parámetro de orden no-conservado por la dinámica. Ejemplo típico es el modelo de Ising con dinámica de Glauber. La segunda clase corresponde a un proceso más lento, de exponente $n = 1/3$ y es conocida como ley de Lifshitz-Slyozov [95] y ocurre cuando el parámetro de orden es conservado por la dinámica. El ejemplo típico es la *descomposición spinodal*, proceso de separación de fases en un fluido (o aleación) binario.

4.1.3. Procesos activados y crecimiento logarítmico

No todos los modelos de campo escalar se enmarcan en una de las dos clases de universalidad recién comentadas. En particular, se observa en sistemas con

desorden congelado como el modelo de Ising con campo aleatorio o con impurezas, un tipo de coarsening logarítmicamente lento ($n = 0$). Incluso hay indicios de que en algunos sistemas sin aleatoriedad, el coarsening obedece la ley $\ell(t) \simeq \ln(t)$. Shore *et al.* [96] mostraron que un sistema tridimensional con interacciones ferromagnéticas a primeros vecinos e interacciones anti-ferromagnéticas a segundos vecinos presenta esa dinámica compleja (puede verse un amplio estudio sobre este modelo en [97]).

Fueron Lai, Mazenko y Valls [98] quienes establecieron claramente por primera vez en qué casos debemos esperar crecimiento logarítmico y en cuales no. Con técnicas del grupo de renormalización distinguieron cuatro clases distintas de sistemas en base a cómo crecen las barreras de energía con $\ell(t)$. Inspirados en esta clasificación, Shore *et. al* [99], enfatizando la forma diferencial para el crecimiento de $\ell(t)$, delinearon las características de estas clases. Consideremos la ecuación diferencial para el caso de crecimiento guiado por curvatura (i.e., tipo Allen-Cahn),

$$\frac{d\ell(t)}{dt} = \frac{a\left(\ell(t), T\right)}{\ell(t)}. \tag{4.9}$$

(Para el caso del coarsening con la ley de Lifshitz-Slyozov, se obtiene un análisis análogo reemplazando ℓ por ℓ^2 en el denominador del RHS.) Las cuatro clases pueden distinguirse de acuerdo a la forma funcional de $a\left(\ell(t), T\right)$. Presentamos aquí brevemente esta clasificación:

- La clase 1, en la cual $a(\ell(t), T)$ permanece diferente de cero cuando $T \to 0$, consiste de esos sistemas que no necesitan sobrepasar barreras de energía en el proceso de coarsening, y por lo tanto continúan el proceso de crecimiento de dominios incluso a $T = 0$. El ejemplo canónico es el modelo de Ising con dinámica de spin-flip. Las otras 3 clases se congelan a $T = 0$ (i.e., $a(\ell, T) \to 0$ cuando $T \to 0$).

- La clase 2 consiste en sistemas cuyas barreras de energía son independientes de ℓ. Por ejemplo, si hay un único tamaño típico de barrera F_B podemos escribir [96] $a(\ell, T) = a_0 e^{-F_B/k_B T}$. Integrando la Ec.(4.9) para este caso se obtiene para el tamaño característico de dominio

$$\ell(t) = \sqrt{\ell_0^2 + a_0 t / t_a(T)}, \tag{4.10}$$

  donde $t_a(T) = e^{F_B/k_B T}$ es el tiempo característico necesario para sobrepasar las barreras, también llamado tiempo de *activación*. Para tiempos mucho menores a t_a el crecimiento es muy lento o casi nulo y ℓ permanece casi

constante $\ell(t) \approx \ell_0$. Sin embargo, en escalas temporales grandes comparadas con t_a, la activación sobre las barreras se vuelve común y recuperamos un crecimiento normal tipo ley de potencias $\ell(t) \sim t^{1/2}$ (aunque con un prefactor fuertemente dependiente de T).

- La clase 3 corresponde al caso en que las barreras crecen linealmente con ℓ. Podemos escribir $a(\ell, T) = a_0 e^{f_B \ell / k_B T}$, donde f_B es una barrera de energía libre por unidad de longitud. La integración de la Ec.(4.9) lleva a una expresión complicada que a tiempos largos tiende asintóticamante a la forma

$$\ell(t) \sim \frac{T}{f_B} \ln(t). \tag{4.11}$$

  Un ejemplo típico de este caso es el modelo de Ising con campo aleatorio.

- La clase 4 también corresponde a casos en que las barreras de energía libre crecen con ℓ, aunque como ℓ^m con $m \neq 1$. En este caso un análisis similar al de la clase 3 lleva a la forma asintótica válida a tiempos largos

$$\ell(t) \sim T \left[\ln(t)\right]^{1/m}. \tag{4.12}$$

  Ejemplos típicos de este caso son los vidrios de spin y el modelo de Ising con desorden congelado. Evidencias de este tipo de comportamiento en un sistema sin desorden congelado han sido reportadas recientemente [100].

Resumiendo entonces, en algunos casos el mecanismo de crecimiento por curvatura no alcanza para explicar la dinámica de crecimiento de dominios del sistema. Las fluctuaciones térmicas, siempre presentes a temperatura finita, también afectan la relajación del sistema y su rol se vuelve notorio e incluso preponderante cuando los dominios pierden curvatura. En el caso extremo de desaparición de la curvatura en las interfases, estando a temperatura cero, el sistema se congela y deja de evolucionar si no hay otras fuerzas presentes. A temperatura finita otro mecanismo dinámico se abre paso y permite que continúe la relajación hacia el equilibrio, este es el llamado *proceso activado por temperatura*. Aquí el sistema necesita superar una o varias barreras de energía para continuar su relajación, la energía necesaria para lograr dichos saltos es inyectada por fluctuaciones térmicas.

En este crecimiento activado la dinámica es dominada por los tiempos característicos de activación térmica t_a^i necesarios para superar barreras de energía libre F_i que se interponen al coarsening. Éstos siguen la ley de Arrhenius [101],

$$t_a^i \propto \exp[F_i / k_B T]. \tag{4.13}$$

Observaremos comportamientos de este tipo en el capítulo 8.

4.1.4. Nucleación

Como vimos en el capítulo 2, la presencia de estados metaestables asociados a una transición de fase de primer orden induce una relajación con dos tiempos característicos, entre los cuales observamos un plateau en la función de relajación correspondiente al valor del parámetro de orden en el estado metaestable[4].

Sea cual fuere la situación que haya llevado al sistema a reposar en su estado metaestable, si la aproximación con la que lo estamos tratando incluye fluctuaciones de algún tipo, i.e., nuestra aproximación no es puramente de campo medio, el sistema tarde o temprano va a relajar al estado de equilibrio para las condiciones dadas por los parámetros que regulan la transición.

El mecanismo más aceptado para esta relajación es la denominada *nucleación* de la fase estable. Para describir la idea básica de la nucleación propondremos un ejemplo. Pero antes vale la pena recordar lo que mencionamos en la sección 2.5: un estado metaestable puede pensarse como una continuidad de una fase en el "territorio termodinámico" de otra fase. Luego, un estado metaestable por debajo de la temperatura de transición, en una transición de primer orden, es un estado muy parecido a la fase de alta temperatura, por lo tanto, desordenado. En nuestro ejemplo entonces, tenemos un estado metaestable desordenado (pensemos en una fase paramagnética) pero, condiciones favorables a la existencia de la fase ordenada o ferromagnética. Debido a la presencia de fluctuaciones, pequeños dominios o gotas de la fase ferromagnética aparecen y desaparecen conforme transcurre el tiempo. Estos constituyen "núcleos" para el potencial crecimiento de la fase de equilibrio, que ocurrirá bajo ciertas circunstancias, de allí el nombre de nucleación. Los aspectos básicos de este mecanismo son estudiados por la Teoría de Nucleación Clásica y variantes que de ella se desprenden.

Teoría de Nucleación Clásica

Si nos encontramos exactamente en el punto de transición de fase de primer orden, la creación de un dominio de una fase sumergido en la otra fase coexistente tendrá como costo energético tan sólo una contribución debida a la densidad de energía interfasial f_{int} entre las dos fases, el cual es proporcional a la superficie (perímetro en 2D) del dominio formado. En la ecuación de balance energético no hay término volumétrico (proporcional al área en 2D), dado que las energías libres de ambas fases son iguales. La formación espontánea de dichos dominios o gotas debido a fluctuaciones estadísticas es relativamente fácil en esta situación. Aún más fácil resulta la formación de dominios por debajo (aunque cerca) de la transición, dónde el término volumétrico contribuye al reducir la energía libre. A

[4] definido desde un punto de vista puramente cinético.

partir de un estado metaestable, la nucleación de la fase estable es el mecanismo básico de decaimiento hacia el estado de equilibrio.

El planteo estándar de la teoría [9] consiste en considerar a las gotas como objetos macroscópicos que pueden ser descriptos por un término volumétrico y uno superficial. La Teoría de Nucleación Clásica (TNC) postula que una gota de radio R de la fase estable puede aparecer con probabilidad $P(R)$ proporcional al factor de Boltzmann

$$P(R) \sim g(L) \exp[-\beta \Delta F(R)], \tag{4.14}$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y $g(L)$ es un prefactor no exponencial que en principio es función del tamaño lineal del sistema L. $\Delta F(R)$ es el exceso (o defecto) de energía libre por la presencia de la gota:

$$\Delta F(R) = a(f_1 - f_2)R^d + bsR^{d-1} \tag{4.15}$$

donde s es la tensión superficial (o interfasial) en el contorno de la gota, f_1 y f_2 son respectivamente las energías libres por unidad de volumen dentro y fuera de la gota, a y b son constantes geométricas positivas.

Cómo $(f_1 - f_2) < 0$ se produce una competencia entre el término volumétrico y el superficial. El radio crítico

$$R_c = \frac{bs(d-1)}{a(f_2 - f_1)d} \tag{4.16}$$

es un máximo en el exceso de energía libre (4.15). En la figura 4.3 mostramos un gráfico esquemático de $F(R)$. Si por fluctuaciones se forma una gota de radio $R > R_c$, el sistema disminuye su energía libre aumentando el radio de la gota, el factor volumétrico domina y la fase estable crece, avanzando sobre todo el sistema. Si se forma una gota con $R < R_c$ la tensión superficial domina y la gota es controlada por su entorno, la disminución de su radio es favorable a la disminución de la energía libre y se desvanece.

La TNC, que considera sólo gotas esféricas, postula que el tiempo de nucleación $t_n(L)$ es inversamente proporcional a la probabilidad de generación de una gota crítica

$$t_n(L) \propto g(L)^{-1} \exp(\beta \Delta F(R_c)) \tag{4.17}$$

La dependencia con L del tiempo de nucleación (4.17) se observa solamente en sistemas no muy grandes (podríamos decir $L \gtrsim R_c$), en el llamado "régimen de nucleación". En este régimen, se forma una única gota de la fase estable y se expande hasta cubrir todo el sistema. En particular en dos dimensiones,

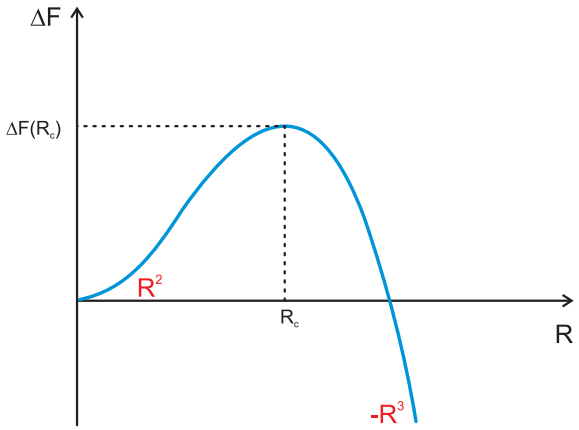


FIGURA 4.3: Exceso de energía libre (4.15) por la aparición de una gota de una fase en un mar de la otra fase, para $d = 3$. Si la gota formada espontáneamente por fluctuaciones tiene readio mayor a R_c crecerá, de lo contrario la gota se desvanece.

$g(L) \sim L^2$ en este régimen [62]. El tiempo de relajación al equilibrio está dominado por este tiempo de nuleación[5], ya que en general el crecimiento de la gota crítica posterior a su aparición es menor a t_n. A tamaños mayores ($L \gg R_c$) muchas gotas de radio se forman simultáneamente en distintas regiones, que crecen y se funden cubriendo así todo el sistema. Este se conoce como el "régimen de coalescencia". Como consecuencia de los múltiples núcleos, tantos más cuanto mayor sea el tamaño del sistema, en este régimen el tiempo de relajación al equilibrio no depende de L.

Extensiones de la TNC

El planteo básico de la TNC se limita a la formación de gotas de una fase en un "mar" homogéneo de la otra fase. Ésta se conoce como *nucleación homogénea*. En sistemas inhomogéneos, en cambio, las impurezas, vacancias o bordes del sistema constituyen en sí mismos centros de nucleación, allí la energía superficial efectiva es menor, y la nucleación ocurre con mayor probabilidad. Esta es la llamada *nucleación heterogénea* y es la más común en sistemas reales.

Por otro lado existen extensiones a la TNC que incorporan tensiones superficiales anisotrópicas y por lo tanto gotas no-esféricas. En estos casos la forma de equilibrio de la gota crítica está dada por la construcción de Wulff [103].

Cuando se incorporan campos magnéticos externos, ya sea forzando o desfa-

[5] ver [102] para un estudio del scaling de tamaño finito del tiempo de nucleación en el modelo de Potts de q estados bidimensional.

voreciendo la nucleación, el prefactor en (4.14) o (4.17) es una función en general de L, T y h.

Nucleación "no-clásica"

Existen varias teorías no-clásicas sobre la nucleación, incluyendo teorías de scaling, de funcional densidad o de interfases difusas [104]. No nos detendremos aquí en el análisis de ninguna de estas teorías, pero sí queremos adelantar un comentario basado en nuestra propia evidencia sobre mecanismo de nucleación en el modelo de Potts de q estados.

Si bien la TNC asume que las gotas (de tamaño crítico o no) de la fase estable, se forman en el mar de metaestabilidad por fluctuaciones térmicas (únicamente), este no tiene que ser necesariamente el caso. Después de la relajación al estado metaestable en principio las correlaciones espaciales y temporales se estabilizan, generando un estado homogéneo y estacionario. Sin embargo, sabemos que esto puede valer en un rango temporal reducido (ver sección 2.3.2). Nuestra evidencia, aún preliminar, indica que *antes* de la aparición del núcleo crítico, las correlaciones comienzan a crecer en el sistema, constituyendo fuertes "efectos precursores" para la nucleación. De esta manera, el tiempo de nucleación no estaría relacionado al tiempo de espera necesario para la aparición *espontánea* de una gota de radio crítico, sino más bien a un proceso colectivo (si se quiere, auto-organizado) de los átomos o spins en una región del sistema motivado por correlaciones espaciales crecientes.

4.1.5. Dos escenarios dinámicos ¿o más?

Finalicemos esta sección cuestionando un planteo frecuente en la literatura.

En sistemas físicos en materia condensada con transiciones de fase de primer orden, se asume y se espera en general que un enfriamiento brusco de una fase de altas temperaturas a otra de bajas temperaturas desenlace o bien en un proceso de nucleación (ver sección 4.1.4) o bien en coarsening [67]. La conjetura, basada en un análisis de tipo campo medio, delimita la región de metaestabilidad calculando el mínimo del funcional de energía libre. Si el proceso de templado termina en la llamada "región de nucleación", i.e. la región entre la curva de coexistencia y la spinodal, la transición de fase ocurre vía nucleación. Si, por el contrario, termina en temperaturas bajo la spinodal el equilibrio se alcanza mediante coarsening. Se espera que el tamaño de la región de nucleación crezca con la fortaleza de la transición de primer orden (p.ej., la magnitud del calor latente). Es decir, para una transición de primer orden fuerte, la región de nucleación es considerable (un amplio rango de procesos de templado culminarán allí), mientras que

para una transición de primer orden débil es más probable terminar en la región de coarsening.

Como veremos en el Capítulo 8 esta conjetura de tan sólo dos escenarios dinámicos es, al menos, incompleta. Incluso en sistemas simples como el modelo de Potts, la dinámica a tiempos largos depende fuertemente del rango de temperatura de templado. Otras temperaturas características, además de la spinodal, entran en juego y es posible identificar varios escenarios dinámicos diferentes.

4.2. Frustración

En algunas situaciones la dinámica del sistema puede verse afectada por fenómenos locales que dificultan la relajación del sistema hacia su estado de equilibrio. Éste es el caso de la frustración geométrica o por desorden intrínseco, presente, por ejemplo, en los vidrios de spin, que hace tan difícil desde un punto de vista numérico obtener sus estados fundamentales. A continuación repasamos brevemente la idea de frustración geométrica e introducimos *ex professo* el concepto de *frustración espontánea o dinámica*, para la cual la pre-existencia de desorden en el modelo no es necesaria.

4.2.1. Frustración geométrica

Llamamos frustración o frustración geométrica en materia condensada al fenómeno en el cual las propiedades geométricas de la red cristalina y/o la presencia de fuerzas interatómicas competitivas prohíben la minimización simultánea de las energías de interacción actuando en un dado sitio. En magnetismo la existencia de frustración es altamente relevante ya que condiciona fuertemente el arreglo topológico de los spins.

Un ejemplo simple de frustración en una red 2d se puede observar en la Fig.4.4. Tres spins idénticos con interacciones antiferromagnéticas entre si se ubican en los vértices de un triángulo. La energía es minimizada cuando cada spin está alineado en dirección opuesta a sus vecinos. Pero una vez que los dos primeros spins están alineados anti–paralelos el tercer spin está frustrado, porque no puede alinearse anti–paralelo a sus dos vecinos simultáneamente. Si replicamos ese triángulo formando una red de spins tendremos muchos spins frustrados, cuya orientación particular no favorece a la minimización de la energía que permanece invariante ante flipeos de esos spins. Esto lleva a la existencia de un estado fundamental altamente degenerado, con entropía no nula a temperatura

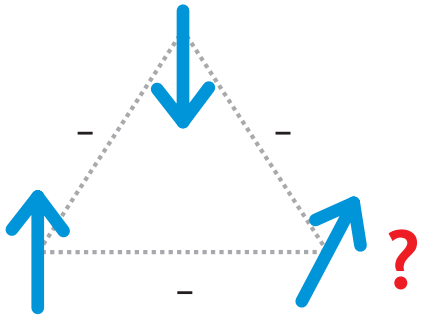


FIGURA 4.4: Ejemplo típico de frustración en sistemas de spins magnéticos: tres spins se disponen en los vértices de un triángulo equilátero e interactúan entre sí antiferromagnéticamente. Una vez antialineados dos de ellos, el tercero se frustra.

cero. De hecho, uno de los primeros modelos con frustración estudiados fue el modelo de Ising antiferromagnético en la red triangular [105].

También encontramos frustración en sistemas en donde se presentan simultáneamente distintos acoplamientos (p.ej. ferromagnéticos y antiferromagnético), cada uno favoreciendo distintas estructuras simples. Allí los arreglos de spins resultantes son mucho más complejos que los favorecidos por uno u otro acoplamiento por separado.

El estudio de sistemas frustrados tuvo su explosión con la aparición de los modelos de vidrios de spin. Allí la frustración surge por la presencia desorden estocástico en las interacciones. Un modelo típico para vidrios de spin es el modelo de Edwards-Anderson $\pm J$, definido en un red cuadrada periódica, donde las constantes de acoplamiento entre spins son variables aleatorias tomadas de una distribución bimodal [106].

La frustración también es un ingrediente fundamental en el estudio de super–estructuras magnéticas espacialmente moduladas, cuyo modelo paradigmático es el modelo ANNNI [107].

Por completitud, mencionemos que distinguimos entre dos tipos de desorden estocástico en las interacciones: desorden *quenched* o congelado, cuando los parámetros que definen las interacciones son variables aleatorias que no evolucionan en el tiempo, y desorden *annealed* cuando estas variables pueden cambiar con el tiempo.

Si bien en esta tesis no trataremos con sistemas con estados fundamentales frustrados, queremos dejar expresada su naturaleza justamente para distinguirla de lo que llamaremos a continuación frustración espontánea o dinámica.

4.2.2. Frustración dinámica

En ciertas situaciones, a pesar de que contamos con un estado fundamental bien definido y sin presencia de frustración geométrica, la dinámica lleva al sistema por un camino sin salida, quedando éste atrapado en un estado frustrado y el estado de equilibrio nunca se alcanza.

Lejos de tener que pensar en modelos muy rebuscados para observar este efecto, al primer ejemplo de frustración dinámica lo encontramos en el modelo de Ising $3d$ después de un quench desde temperatura infinita a temperatura cero. Contrario a lo esperado *a priori* (que el sistema ordene en uno de sus dos fundamentales, *up* o *down*), el sistema nunca ordena y a tiempo infinito permanece en un estado topológicamente complejo, con regiones de magnetización positiva y negativa interpenetrantes y conectadas. Además, a pesar de estar a $T=0$ este estado no es estático, sino que contiene spins que pueden flipear *ad infinitum* entre sus dos posibles estados sin costo energético llamados "blinkers" [108, 109]. Los blinkers son spins frustrados como el spin indeciso de la figura 4.4. En cuanto al estado del sistema como un todo, decimos que es frustrado en el sentido de que tiene una energía mayor a la del estado fundamental y las reglas de la dinámica implementada no permiten que el sistema siga relajando.

Como veremos en el capítulo 8 este tipo de estados también aparecen a bajas temperaturas en el modelo de Potts $2d$ para $q > 4$. A temperatura cero el sistema nunca ordena y a temperaturas finitas pero bajas subsiste durante tiempos largos un estado formado por dominios con paredes planas, rectangulares, de distintos tamaños y con vértices truncados en donde encontramos blinkers. La única forma de escapar de estos estados es mediante activación térmica y por eso a temperaturas arbitrariamente bajas los estados tiene vida arbitrariamente larga. En el Potts, atribuimos la existencia de estados frustrados dinámicamente a la alta degeneración de su estado fundamental y a la multiplicidad de estados accesibles. De hecho, veremos que el efecto de frustración dinámica es más fuerte cuanto mayor es q.

Un dato no menor, es que este fenómeno no es sólo un capricho de algunos modelos o de las reglas dinámicas artificiales utilizadas para simularlos. El fenómeno de congelamiento en un estado vítreo por frustración dinámica se ha observado recientemente mediante scattering inelástico de neutrones en el compuesto metálico estequiométrico $PrAu_2Si_2$ el cual posee una estructura cristalina tetragonal bien ordenada [110]. Los autores proponen que el freezing resulta no de la existencia de desorden de sitio, impurezas o vacancias (ya que han trabajado con muestras de máxima pureza), sino de las fluctuaciones dinámicas de los niveles del campo cristalino que desestabilizan los momentos inducidos y frus-

tran el desarrollo normal de correlaciones magnéticas de largo alcance.

Otro ejemplo que podría incluirse dentro de lo que llamamos frustración dinámica o espontánea nos llega desde el área de los medios granulares. Si tiramos en un recipiente muchas pelotitas o granos idénticos, lejos de acomodarse en la estructura geométrica ordenada de máxima compactación (correspondería una estructura FCC, tal como están ordenadas las naranjas en un cajón en la verdulería), descansarán en una configuración desordenada, en donde se forman arcos y huecos que frustran el orden cristalino que minimiza la energía potencial. Por mucho que sacudamos el recipiente, el orden cristalino no se alcanzará y siempre pasaremos de un estado frustrado a otro. De hecho, encontramos en la literatura lo que se conoce como Random Close Packing (RCP) de esferas rígidas que es el empaquetamiento de mayor densidad que se puede obtener de manera espontánea y está presente en la base geométrica del fenómeno de la transición de *jamming*, tema de creciente interés en Mecánica Estadística [111]. La densidad del RCP en una dada dimensión resulta siempre menor a la densidad del arreglo cristalino más compacto (por ejemplo, la densidad normalizada en 3D para el arreglo FCC es ≈ 0.7405 mientras que para el RCP es ≈ 0.64).

El denominador común en todos los casos de frustración dinámica es la *multiplicidad* de estados frustrados accesibles. Desde un punto de vista termodinámico, podríamos decir que tienen medida importante en el espacio de las fases, y son observados, por una razón entrópica.

Capítulo 5

Dinámica de Tiempos Cortos en Sistemas Críticos

Para sistemas *en equilibrio*, la longitud de correlación espacial diverge en la temperatura crítica T_c. Los detalles microscópicos del sistema se vuelven irrelevantes en el comportamiento a gran escala. Como resultado, encontramos una forma de escala universal que juega un rol esencial en fenómenos críticos.

A su vez, para un sistema *dinámico* en el régimen de *tiempos largos*, es bien sabido que existe también una forma de escala dinámica universal, tal como vimos en el capítulo anterior. Esto se debe al hecho de que el *tiempo de correlación* (el tiempo en el cual el sistema alcanza el equilibrio) es divergente y la longitud de correlación espacial es también muy grande a tiempos largos.

Para un sistema magnético, e.g. el modelo de Ising, la forma de escala dinámica de tamaño finito para un observable O es [87, 112]

$$O(t, \tau, L) = b^{-x} O(b^{-z} t, b^{1/\nu} \tau, b^{-1} L), \tag{5.1}$$

donde t es el tiempo, $\tau = (T - T_c)/T_c$ es la temperatura reducida, L es el tamaño del sistema y b es el factor de escala, mientras que x y ν son exponentes estáticos y z es el exponente dinámico. Vale la pena notar que el scaling dinámico de tiempos largos es independiente de las condiciones iniciales.

Consideremos la auto–correlación a dos tiempos para un sistema de spins $s_i = \pm 1$

$$A(t, t') = \frac{1}{L^d} \left\langle \sum_i s_i(t') s_i(t + t') \right\rangle . \tag{5.2}$$

En un sistema finito, $A(t, t')$ decae exponencialmente con t en la temperatura crítica ($\tau = 0$),

$$A(t, t') \sim e^{-t/\zeta_t}. \tag{5.3}$$

donde ζ_t es el tiempo de correlación. Este decaimiento exponencial no depende de t' y haciendo valer el ansatz del scaling de tamaño finito Eq.5.1 para $A(t, t')$ obtenemos para ζ_t

$$\zeta_t \sim L^z. \tag{5.4}$$

Típicamente el exponente dinámico z es $z \approx 2$ (por ejemplo para la gran mayoría de los algoritmos de Monte Carlo de *single spin flip* para el modelo de Ising). Luego ζ_t crece rápido con L, la autocorrelación a dos tiempos es cercana a 1 y se hace difícil generar configuraciones independientes con Monte Carlo, y por lo tanto avanzar hacia el equilibrio. Éste es el llamado *critical slowing down* o desaceleración crítica; es la causa de que las simulaciones de equilibrio cerca de un punto crítico sean muy costosas y afecta también medidas de observables dinámicos.

Tradicionalmente se pensó que este comportamiento universal evidenciado en leyes de escala, sólo se daba en el límite de tiempos largos de la evolución.

Sin embargo, se demostró en los últimos años que la hipótesis de escala puede ser extendida al límite de tiempos cortos [113, 114], para lo cual es necesaria la introducción de un nuevo exponente crítico independiente.

Como veremos a continuación, la validez de esta hipótesis de escala en los primeros estadios de la dinámica, permite localizar puntos críticos y sus exponentes asociados sin necesidad de realizar costosas mediciones de equilibrio, sino sencillamente mediante una observación cuidadosa de la dinámica del sistema fuera del equilibrio.

El estudio de la criticalidad a partir de este scaling, válido a tiempos cortos se conoce como *Short Time Dynamics* (STD) o Dinámica de Tiempos Cortos.

5.1. Dinámica de tiempos cortos (STD)

En 1989 Janssen *et al.* [113], mediante técnicas del Grupo de Renormalización (GR) con una expansión-ϵ hasta el *loop* de segundo orden[1], demostraron rigurosamente para un modelo tipo A (un Hamiltoniano ϕ^4 con dinámica de Langevin) la siguiente forma de escala válida en el *régimen macroscópico de tiempos cortos* para el n-ésimo momento de la magnetización,

$$m^{(n)}(t, \tau, L, m_0) = b^{-n\beta/\nu} m^{(n)}(b^{-z}t, b^{1/\nu}\tau, L/b, b^{\mu}m_0). \tag{5.5}$$

Donde m_0 es el valor inicial del parámetro de orden y μ es un (nuevo) exponente universal independiente que describe el comportamiento a tiempos cortos, mientras que β, ν y z son los exponentes críticos usuales. Debe hacerse notar que esta forma de escala es válida sólo en el caso de una magnetización inicial muy pequeña $m_0 \ll 1$.

Luego de su primera aparición, la forma de escala de tiempos cortos fue validada por simulaciones numéricas [115–117]. Más aún, se mostró que resulta ser de gran generalidad, más allá de modelos tipo A [118, 119].

Cuando hablamos del comportamiento universal en la dinámica crítica de tiempos cortos debemos tener en mente que existen dos escalas de tiempo diferentes, la escala de *tiempo macroscópico* y la escala de *tiempo microscópico*. El comportamiento universal emerge sólo después de cierto período de tiempo que es suficientemente largo en el sentido microscópico. Este período de tiempo es la llamada escala de tiempo microscópica t_{mic}. Es el tiempo que la dinámica del sistema necesita para desprenderse del comportamiento llamado "de onda–corta", en

[1] En 2008 Prudnikov *et al.* [114] extendieron la demostración hasta el *loop* de tercer orden en la descripción del GR.

donde dominan los detalles microscópicos. Cuán largo es t_{mic} depende de cada sistema y si se hace comparable con la escala de tiempos macroscópica $t_{mac} \sim L^z$, nada de lo que acá decimos aplica. Se espera que el comportamiento de escala (5.5) sea válido para tiempos t tales que $t_{mic} \ll t \ll t_{mac}$. Afortunadamente, las simulaciones numéricas de distintos modelos muestran que t_{mic} está en el rango entre 10 y 300 MCS.

En el régimen de tiempos cortos en un punto crítico, la longitud de correlación espacial es aún pequeña en el sentido macroscópico y no induce un comportamiento de escala como cuando diverge a tiempos largos. Sin embargo, ya se manifiesta en el sistema un scaling cuyo origen se atribuye exclusivamente al largo tiempo de correlación en las cercanías de la temperatura crítica.

5.1.1. Obtención de las leyes de potencia para la STD

Las propiedades del scaling de la dinámica a tiempos cortos dependen de la preparación inicial, i.e., del campo escalar m_0.

Estado inicial desordenado ($m_0 \ll 1$)

Partamos de la Ec.(5.5). Cuando pedimos $L \to \infty$, la dependencia con el parámetro de escala b en la tercer entrada de $m^{(n)}$ desaparece. Ahora, eligiendo $b = t^{1/z}$, tenemos para la magnetización ($n=1$) en el límite termodinámico

$$m(t, \tau, m_0) = t^{-\beta/\nu z} m(1, t^{1/\nu z}\tau, t^{\mu/z} m_0). \tag{5.6}$$

Para pequeños valores de $t^{\mu/z} m_0$, desarrollando el RHS a primer orden y teniendo en cuenta que $m(t^{\mu/z} m_0 = 0) = 0$ independientemente del resto de los parámetros, obtenemos

$$\begin{aligned} m(t, \tau, m_0) &= t^{-\beta/\nu z} t^{\mu/z} m_0 F(t^{1/\nu z}\tau) + O((t^{\mu/z} m_0)^2) \\ &\simeq m_0\, t^{\theta} F(t^{1/\nu z}\tau), \qquad \theta = \frac{\mu - \beta/\nu}{z}. \end{aligned} \tag{5.7}$$

Se observa tanto en los cálculos del GR como en las simulaciones que $\theta \geq 0$. Por lo tanto en el punto crítico ($\tau = 0$), en general, se observa un crecimiento inicial de la magnetización $m \sim m_0 t^{\theta}$ que se muestra esquemáticamente en la figura 5.1.

Este crecimiento inicial dura mientras $t^{\mu/z} m_0 \lesssim 1$. La magnetización tiene un máximo cerca del tiempo característico $t_0 \sim m_0^{-z/\mu}$ y luego cambia gradualmente

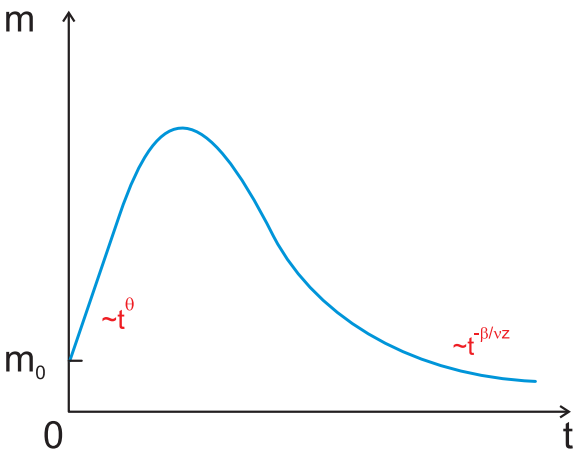


FIGURA 5.1: Esquema de la evolución temporal de la magnetización en las cercanías del punto crítico, comenzando con un valor inicial pequeño pero no nulo.

hacia el comportamiento bien conocido de tiempos largos $m(t) \sim t^{-\beta/\nu z}$.

De manera similar analizamos el segundo momento $n = 2$. A partir de (5.5), en el punto crítico $\tau = 0$

$$m^{(2)}(t, L, m_0) = b^{-2\beta/\nu} m^{(2)}(b^{-z}t, L/b, b^{\mu}m_0). \tag{5.8}$$

Dado que $m^{(2)} \sim N^{-1} = L^{-d}$ en el límite de L grande (d es la dimensión espacial),

$$\begin{aligned} m^{(2)}(t, L, m_0) &\sim (L/b)^{-d} b^{-2\beta/\nu} F(b^{-z}t, b^{\mu}m_0) \\ &\sim \frac{1}{N} b^{d-2\beta/\nu} F(b^{-z}t, b^{\mu}m_0). \end{aligned} \tag{5.9}$$

Eligiendo nuevamente $b = t^{1/z}$,

$$m^{(2)}(t, L, m_0) \sim \frac{1}{N} t^{d/z - 2\beta/\nu z} G(t^{\mu/z} m_0), \tag{5.10}$$

y despreciando la dependencia funcional $G(t^{\mu/z}m_0)$ cuando $m_0 \ll 1$, obtenemos

$$m^{(2)}(t) \sim N^{-1}\, t^{d/z - 2\beta/z\nu}. \tag{5.11}$$

Por otro lado, a partir de (5.7), tomando logaritmo a ambos miembros y luego diferenciando respecto a τ es fácil ver que para $t^{\mu/z}m_0$ suficientemente pequeño,

$$\partial_\tau \log m(t, \tau, m_0)|_{\tau=0} = t^{1/\nu z}\, \partial_{\tau'} \log F(\tau')\big|_{\tau'=0}, \tag{5.12}$$

con $\tau' = t^{1/\nu z}\tau$. Luego, la derivada logarítmica de m (que podemos calcular como diferencias finitas numéricamente) también exhibe un crecimiento en ley de potencias y nos brinda el exponente $1/(\nu z)$.

Estado inicial completamente ordenado ($m_0 = 1$)

La hipótesis de escala (5.1) también aplica cuando el sistema comienza en el estado completamente ordenado, i.e., $m_0 = 1$.

En concordancia con resultados de simulaciones numéricas [118, 120], se asume en general que la relación de homogeneidad

$$m^{(n)}(t, \tau, L) = b^{-n\beta/\nu} m^{(n)}(b^{-z}t, b^{1/\nu}\tau, L/b), \tag{5.13}$$

vale incluso para escalas de tiempos cortas (aunque macroscópicas). [2]

Luego, en el límite de L grande tenemos

$$m(t) = t^{-\beta/\nu z} G(t^{1/\nu z}\tau), \tag{5.14}$$

y tomando la derivada de $\log m$,

$$\left.\frac{\partial \log m(t,\tau)}{\partial \tau}\right|_{\tau=0} \sim t^{1/\nu z}. \tag{5.15}$$

en concordancia con el caso del estado inicial desordenado Ec.(5.12).

5.2. Técnica de STD para identificar puntos críticos

Si observamos la ecuación (5.7) para $\tau \neq 0$, pero todavía en la zona de criticalidad, la ley de potencias $m \sim t^{\theta}$ se verá modificada por la función de escala $F(t^{1/\nu z}\tau)$. De hecho, esto puede ser utilizado para la determinación de la temperatura crítica.

El método, originalmente implementado por Schülke and Zheng [121], consiste en registrar las curvas de m vs. t para distintas temperaturas, barriendo un amplio rango de T, para identificar la temperatura a la cual se observa un un comportamiento tipo ley de potencias a tiempos cortos.

Pongamos por caso que partimos de un estado con $m_0 \ll 1$ aunque no nulo: Si $T < T_c$ el sistema se ordena y lo hace con un crecimiento de m a tiempos cortos que es más rápido que $m \sim t^{\theta}$. Si por el contrario $T > T_c$, m crecerá al comienzo pero de una manera más lenta que $m \sim t^{\theta}$ y, antes del tiempo característico $t_0 \sim m_0^{-z/\mu}$, comenzará a decrecer nuevamente buscando su valor de

[2] Como veremos en el capítulo 6, en [2] brindamos evidencia analítica de que esto es cierto.

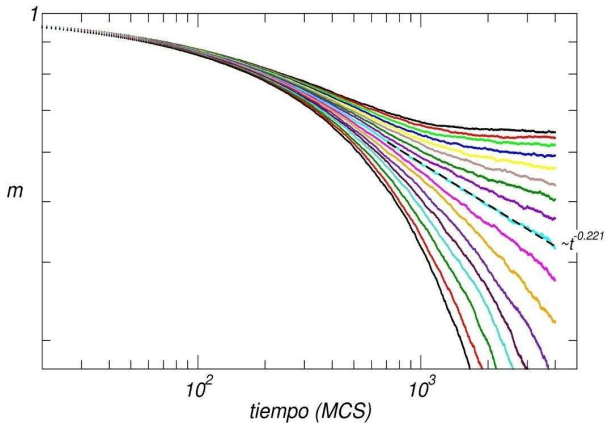


FIGURA 5.2: Ejemplo de la determinación de T_c, para un sistema de hamiltoniano $H = -J\sum_{<i,j>} \vec{s_i} \cdot \vec{s_j} - D\sum_i (\vec{s_i^z})^2$. Las curvas corresponden a distintos valores de T para el caso $D/J = 5$. Mediante este procedimiento es posible encontrar toda una línea de segundo orden y construir un diagrama de fases. La curva identificada como la correspondiente a T_c se resalta con una línea de puntos y el exponente correspondiente. Notemos que para este modelo $t_{mic} \approx 300 MCS$.

equilibrio $m = 0$. Estas diferencias con el caso $T = T_c$, para el cual la ley de potencias se cumple exactamente a tiempos cortos, son más notorias cuanto mayor es $|T - T_c|$. De manera que como resultado, si graficamos m vs. t en escala log–log para varias temperaturas (en un rango que incluye a T_c) lo que se observa es un "ramillete" de curvas, entre las cuales una se destaca por presentar un comportamiento lineal en esta escala hasta tiempos cercanos a t_0. Mientras que en esa misma escala temporal, algunas curvas se desvían del comportamiento lineal de manera cóncava (esas corresponden a $T > T_c$), otras lo hacen de manera convexa (esas corresponden a $T < T_c$).

Para el caso en que partimos de un estado ordenado, el procedimiento es similar. Sólo que ahora la ley de potencias a T_c es decreciente desde $m = 1$ y el ramillete de curvas en la escala log–log se abre alrededor de la recta $\log m = -\beta/\nu z \log t + cte$, que ocurre exactamente cuando $\tau = 0$.

Luego, la identificación de T_c es un proceso muy gráfico. Básicamente lo que hacemos es ir acotando el rango entre las curvas que muestran una y otra concavidad, hasta encontrar una temperatura que respete fielmente la ley de potencias dentro del error estimado que estemos dispuestos a aceptar.

En los capítulos 6 y 7 veremos ejemplos de la aplicación de la técnica de STD. Pero para ejemplificar ahora el ramillete de curvas que nos permite identificar la

temperatura crítica, presentamos la figura 5.2 curvas de m vs. t para distintos valores de la temperatura, correspondientes a un modelo de Heisenberg bidimensional, con anisotropía en la dirección z. Allí vemos que es posible determinar la temperatura crítica identificando la curva que se distingue del resto por seguir una ley de potencias después de cierto t_{mic}, sin presentar una tendencia a la concavidad/convexidad.

Conocida T_c, para la obtención de los exponentes críticos se procede a realizar las medidas independientes como funciones del tiempo: de m partiendo desde $m_0 \ll 1$, de m partiendo desde $m_0 = 1$ y de la derivada logarítmica de m con τ. De acuerdo a las Eqs. (5.7), (5.14) y (5.15), ajustando esas curvas obtenemos las combinaciones de exponentes críticos $\frac{\mu - \beta/\nu}{z}$, $\frac{\beta}{\nu z}$ y $\frac{1}{\nu z}$.

Para poder determinar cada exponente crítico individualmente nos falta identificar por separado a ν, o bien, a z. Para ello es necesario echar mano a la dependencia con L de la ley de escala, hasta ahora relegada del planteo. Existen varias opciones [118]. Una posibilidad es obtener el exponente dinámico z a partir del scaling de tamaño finito del cumulante de Binder de cuarto orden de la magnetización dependiente del tiempo

$$U_m(t, L) = 1 - \frac{M^{(4)}}{3\left(M^{(2)}\right)^2} \tag{5.16}$$

Haciendo $\tau = m_0 = 0$ se obtiene de (5.5) la relación de tamaño finito

$$U_m(t, L) = U_m(b^{-z}, b^{-1}L) \tag{5.17}$$

y el exponente z puede obtenerse fácilmente a partir de un colapso de los cumulantes [122] para distintos tamaños L.

Si bien en el planteo realizado hasta acá sobre la Dinámica de Tiempos Cortos se ha utilizado como paradigma un sistema magnético con una transición dominada por temperatura, toda la argumentación vale en el caso general de una transición de fase caracterizada por un parámetro de orden genérico m y regida por la variable termodinámica reducida τ asociada al parámetro de orden.

Veremos en los capítulos 6 y 7 que podemos extender la validez de esta ley de escala a tiempos cortos a puntos spinodales en transiciones de fase de primer orden.

Parte II

Resultados

Capítulo 6

Dinámica de Tiempos Cortos en Modelos de Campo Medio

En este capítulo estudiamos la dinámica de tiempos cortos de un modelo de campo-medio con parámetro de orden no-conservado (modelo de Curie-Weiss con dinámica de Glauber) resolviendo la ecuación asociada de Fokker-Planck. Obtenemos expresiones cerradas para los primeros momentos del parámetro de orden, cerca de puntos críticos y spinodales, comenzando desde distintas condiciones iniciales. Esto nos permite confirmar la validez de la hipótesis de escala de la Dinámica de Tiempos Cortos en ambos casos. Si bien el procedimiento se muestra para un modelo de campo-medio en particular, nuestros resultados pueden extenderse a modelos genéricos con un único parámetro de orden.

Este Capítulo está basado en un trabajo en colaboración con la Dra. Celia Anteneodo de la UFRJ (Brasil) [Anteneodo *et. al*, *J. Stat. Mech.* P07026 (2010)]. Los resultados aquí presentados son de autoría compartida.

6.1. Introducción

Como introdujimos en el capítulo 5, en el régimen de tiempos cortos, varias leyes de potencia para los momentos del parámetro de orden, se desprenden de la ecuación de homogeneidad (5.5),

$$m^{(n)}(t,\tau,L,m_0) = b^{-n\beta/\nu} m^{(n)}(b^{-z}t, b^{1/\nu}\tau, L/b, b^{\mu}m_0);$$

a partir de las cuales, podemos extraer exponentes críticos asociados a una transición de segundo orden e incluso localizar el punto de transición si éste es desconocido.

Por otro lado vimos que, mientras que la hipótesis de escala comenzando desde el estado desordenado estaba soportada tanto por simulaciones numéricas como por cálculos del RG, su validez para un estado inicial ordenado sólo se había comprobado numéricamente hasta ahora.

Además, como veremos en detalle en el capítulo 7, mediante simulaciones numéricas mostramos [3] que la hipótesis de escala de tiempos cortos (5.5) vale no solamente cerca de un punto crítico, sino también cerca de puntos spinodales en sistemas con transiciones de primer orden, ya sean modelos de campo medio o modelos de corto alcance. Esto es particularmente interesante ya que sugiere la existencia de algún tipo de longitud de correlación divergente asociada al punto spinodal.

Dado que el propio concepto de spinodal en sistemas con interacciones de corto alcance es todavía un tema de debate (ver sección 2.5), un entendimiento más profundo del mecanismo microscópico detrás del scaling de tiempos cortos

puede aportar un poco de luz al problema. Una manera de alcanzar esta meta es buscar soluciones exactas de modelos particulares. Un primer paso en esta dirección es analizar modelos de campo medio (i.e., con rango infinito de interacciones), para los cuales el concepto de spinodal está bien definido. Este es el objetivo del presente capítulo; analizamos el comportamiento exacto de la dinámica a tiempos cortos para modelos de campo medio lejos del equilibrio con parámetro de orden no conservado.

En física, así como en otras áreas del conocimiento, comúnmente se estudian fenómenos de no-equilibrio utilizando ecuaciones de Fokker-Planck (FPEs). En particular, pueden analizarse aspectos de la dinámica de no-equilibrio de transiciones de fase mediante una FPE asociada a la ecuación maestra que describe la dinámica microscópica [25, 123, 124]. De hecho, esta herramienta ha probado ser muy útil en la descripción de relajación de estados metaestables [25], efectos de tamaño finito [125] o en el impacto de fluctuaciones en parámetros de control [126], y ha sido considerada para modelos de spin de campo medio [25, 127] y osciladores acoplados [125], entre muchos otros.

Si los grados de libertad del sistema pueden reducirse a unos pocos relevantes, se puede encontrar una FPE de baja dimensión. Aunque esta descripción es válida para propiedades que no dependen de los detalles de la dinámica (o para cinética de campo medio), se espera que valgan muchas de las conclusiones en instancias más generales.

Para un único parámetro de orden m, la FPE para su probabilidad $P = P(m, t|m_0, 0)$ es

$$\partial_t P = [-\partial_m D_1(m) + \partial_{mm} D_2(m)]\, P \equiv L_{FP}(m) P \,, \tag{6.1}$$

donde los coeficientes de difusión y deriva (*drift*) están determinados por el Hamiltoniano y la dinámica particular (e.g., Glauber o Metropolis).

Siguiendo este enfoque estocástico, estudiamos aquí el scaling de la dinámica de relajación de tiempos cortos en la vecindad de puntos críticos y spinodales.

Como primera aproximación el coeficiente de drift $D_1(m)$ $(= -dV/dm)$ es genéricamente lineal en la vecindad de un punto crítico y cuadrático en el spinodal, de donde siguen los comportamientos cuadrático y cúbico del potencial de deriva V, respectivamente. Por su lado, típicamente en varios modelos la intensidad del ruido $D_2(m)$ escala como $\epsilon \sim 1/N$ [25, 125]. Luego, a pesar de que presentamos la STD para un modelo de spins en particular, nuestros resultados pueden ser extendidos directamente a modelos de campo medio más generales.

6.2. Solución formal de la FPE y expansión de los momentos

La solución formal de la FPE (6.1), para la condición inicial $P(m,0|m_0,0) = \delta(m-m_0)$, es [128]

$$P(m,t|m_0,0) = \mathrm{e}^{t\,L_{FP}(m)}\delta(m-m_0)\,. \tag{6.2}$$

El promedio de una cantidad arbitraria $Q(m)$ puede ser derivado directamente de la FPE, a través del operador de Fokker-Planck adjunto $L^{\dagger}_{FP}(m) \equiv D_1\partial_m + D_2\partial_{mm}$ como sigue

$$\begin{aligned}\langle Q\rangle(m_0,t) &= \int Q(m)\,P(m,t|m_0,0)dm = \int Q(m)\mathrm{e}^{t\,L_{FP}(m)}\delta(m-m_0)dm \\ &= \int \delta(m-m_0)\mathrm{e}^{t\,L^{\dagger}_{FP}(m)}Q(m)dm = \mathrm{e}^{t\,L^{\dagger}_{FP}(m_0)}Q(m_0) = \\ &= \sum_{k\geq 0}[L^{\dagger}_{FP}(m_0)]^k Q(m_0)\,t^k/k!\,. \end{aligned} \tag{6.3}$$

Luego, los primeros dos momentos del parámetro de orden son

$$\begin{aligned}\langle m\rangle &= m_0 + D_1 t + \frac{1}{2}[D_1 D_1' + D_2 D_1'']t^2 + \dots\,, \\ \langle m^2\rangle &= \langle m\rangle^2 + 2D_2 t + [2D_2 D_1' + D_1 D_2' + D_2 D_2'']t^2 + \dots\,, \end{aligned} \tag{6.4}$$

donde $D_1,\ D_2$ y sus derivadas se evalúan en m_0. Notar que si D_1 y D_2 no son estado-dependientes, la expansión hasta primer orden es exacta.

Como alternativa, pueden obtenerse las ecuaciones de evolución para los momentos por integración de la Ec.(6.1), después de multiplicar cada miembro de la ecuación por la cantidad a ser promediada, es decir,

$$\frac{d\langle m^n\rangle}{dt} = n\,\langle m^{n-1}D_1(m)\rangle + n(n-1)\,\langle m^{n-2}D_2(m)\rangle\,. \tag{6.5}$$

Para $n=1$ tenemos

$$\frac{d\langle m\rangle}{dt} = \langle D_1(m)\rangle\,. \tag{6.6}$$

Las Ecs.(6.5) llevan, por lo general, a una jerarquía de ecuaciones acopladas para los momentos. Sólo para unos pocos casos especiales (cuando D_1 y D_2 son polinomios en m de grado menor o igual a uno y dos respectivamente), estas ecuaciones se desacoplan. En general, uno tiene que valerse de métodos aproximados para resolver la dinámica.

6.3. Modelo paradigmático de campo-medio: Curie-Weiss

Desarrollemos nuestro análisis de STD para el sistema de N spins Ising completamente conectados (modelo de Curie-Weiss), sujetos a un campo magnético H, siguiendo las reglas del Hamiltoniano de campo medio

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N}M^2 - HM. \tag{6.7}$$

Dado que el Hamiltoniano depende solo de la magnetización total M, la ecuación maestra para este modelo puede escribirse en forma cerrada para M [25,127]. En el límite de N grande, cuando podemos asumir como variable continua a la magnetización por spin $m = M/N$, una expansión de la ecuación maestra a primer orden en el parámetro perturbativo $\epsilon = 1/N$ lleva [127] a una ecuación de FP (6.1) para la dinámica de Glauber con:

$$\begin{aligned} D_1(m) &= -m + \tanh[m'] - \epsilon\beta J m \,\mathrm{sech}^2[m'] \,, \\ D_2(m) &= \epsilon\big(1 - m\tanh[m']\big) \,, \end{aligned} \tag{6.8}$$

donde hemos definido $m' = \beta(Jm + H)$, con $\beta = 1/(k_B T)$.

En lo que sigue, derivamos soluciones asintóticas para la FPE con estos coeficientes, tanto para los alrededores del punto crítico ($H = 0$ y $T \approx T_c = J/k_B$) como para puntos spinodales para el caso $T < T_c$.

Comparamos los resultados analíticos con simulaciones de Monte Carlo usando el algoritmo de Glauber. El tiempo ha sido adimensionalizado con el tiempo característico t_0 de la tasa de transición $w = t_0^{-1}(1 + \exp(\beta\Delta\mathcal{H}))^{-1}$. La unidad de tiempo en expresiones teóricas corresponde a un paso de MC en simulaciones. También realizamos varios chequeos usando un algoritmo de Metropolis. Los resultados fueron indistinguibles de los de Glauber excepto por un factor 2 de rescaleo en el tiempo cerca del punto crítico, tal como era de esperar [25].

6.4. STD cerca del punto crítico

En la vecindad del punto crítico (a $T \simeq T_c = J/k_B \equiv 1$ y $H = 0$), los coeficientes (6.8) pueden aproximarse para m pequeño (i.e., $\beta J|m| \ll 1$) respectivamente como

$$\begin{aligned} D_1(m) &= -\omega(\lambda,\epsilon)\, m - \kappa(\lambda,\epsilon) m^3 + \mathcal{O}(m^5) \,, \\ D_2(m) &= \epsilon\left([1 - (1-\lambda)m^2] + \mathcal{O}(m^4)\right) \,, \end{aligned} \tag{6.9}$$

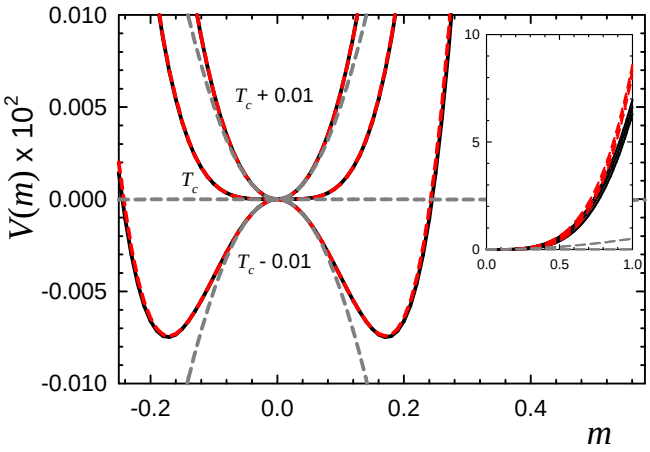


FIGURA 6.1: Potencial $V(m)$, para diferentes valores de T en la vecindad de T_c, señalada en la figura. $V(m)$ se obtuvo (a menos de una constante aditiva arbitraria) de la integración de D_1 en las Ecs.(6.8) (líneas negras llenas), (6.9) (líneas rojas discontinuas) y (6.10) (líneas grises discontinuas). Inset: zoom de la región cercana a $m = 1$.

donde $\omega(\lambda, \epsilon) \equiv \lambda + \epsilon(1 - \lambda)$ y $\kappa(\lambda, \epsilon) \equiv (\frac{1}{3} - \epsilon)(1 - \lambda)^3$, con $\lambda \equiv 1 - T_c/T$.

Dentro del dominio de validez de estas aproximaciones, $(1 - \lambda)m^2 \ll 1$ y por lo tanto, $D_2 \simeq \epsilon$. En lo que respecta a D_1, su término lineal domina. Esto es,

$$D_1(m) \simeq -\omega(\lambda, \epsilon)\, m\,, \tag{6.10}$$

si

$$|\omega| \gg \kappa\, m^2\,. \tag{6.11}$$

Esto implica una aproximación parabólica del potencial de drift $V(m) = -\int D_1(m)dm$. Su forma para diferentes valores de $T \simeq T_c$, obtenida a partir de la integración de D_1 en la Ec.(6.8) por un lado y de la expresión linearizada (6.10) por otro, se ilustra en la Fig.6.1.

Dentro de la proximación (6.10)-(6.11), para $\omega > 0$ se obtiene un potencial confinante cuadrático, mientras que para $\omega < 0$ el potencial parabólico es invertido, con un punto inestable en $m = 0$.

6.4.1. Aproximación de Ornstein-Ulhenbeck

Ahora, para D_1 lineal y D_2 constante, la solución exacta de la Ec.(6.1) es [128]

$$P(m,t|m_0,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} \exp\left(-\frac{[m - m_0\exp(-\omega\,t)]^2}{2\sigma^2(t)}\right) , \tag{6.12}$$

donde $\sigma^2(t) = \epsilon[1-\exp(-2\omega\,t)]/\omega$. Esta solución aplica tanto para $\omega > 0$ (proceso de Ornstein-Uhlenbeck (OU)) como para $\omega < 0$, y es válida mientras la distribución de probabilidad permanezca como un pico marcado, de modo que la desigualdad (6.11) se cumpla para cualquier valor de m con probabilidad no despreciable.

Realizando el promedio con la distribución de probabilidad (6.12) obtenemos

$$\langle m\rangle = m_0\exp(-\omega\,t)\,. \tag{6.13}$$

Entonces, para $\omega > 0$, i.e. $T/T_c > 1-1/N$, la magnetización promedio decae exponencialmente con un tiempo característico $|\omega|^{-1}$. Para $\omega < 0$, i.e. $T/T_c < 1-1/N$, la magnetización promedio crece exponencialmente con un tiempo característico $|\omega|^{-1}$. Luego, a escalas temporales $t \ll |\omega|^{-1}$ persiste $\langle m\rangle \sim m_0$.

Dado que en el límite de N grande $\omega \sim \lambda$, la magnetización escala como $\langle m\rangle = m_0\,F(\lambda\,t)$. Esto es consistente con la Ec.(5.7), asumiendo que $\theta = 0$ y $\nu z = 1$, en acuerdo con los exponentes de campo medio $\nu = 1/2$ y $z = 2$. Los mismos exponentes se obtienen en el modelo Gaussiano [113].

Para momentos de orden mayor $m^{(n)} \equiv \langle(m - \langle m\rangle)^n\rangle$ con $n \geq 2$ par, tenemos

$$m^{(n)} = \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{\sqrt{\pi}}[2\epsilon\,\omega^{-1}(1-\exp[-2\omega\,t])]^{\frac{n}{2}}\,. \tag{6.14}$$

Luego, a tiempos cortos $t \ll 1/|\omega|$,

$$m^{(n)} \sim [\epsilon\,t]^{n/2}\,. \tag{6.15}$$

De donde $m^{(2)} \sim t/N$, consistentemente con la Ec.(5.11), puesto que $\beta = 1/2$ y asumimos $d = 4$, la dimensión crítica superior.

La escala característica de tiempo para el comportamiento STD es entonces $t \ll \tau_{STD}$ con

$$\tau_{STD} \approx \frac{1}{|\lambda+\epsilon|} = \frac{N}{|1+N\,\lambda|}\,. \tag{6.16}$$

Si $|\lambda\,N| \gg 1$ tenemos $\tau_{STD} \sim 1/|\lambda| \ll N$, mientras que para $|\lambda\,N| \ll 1$ tenemos $\tau_{STD} \sim N$.

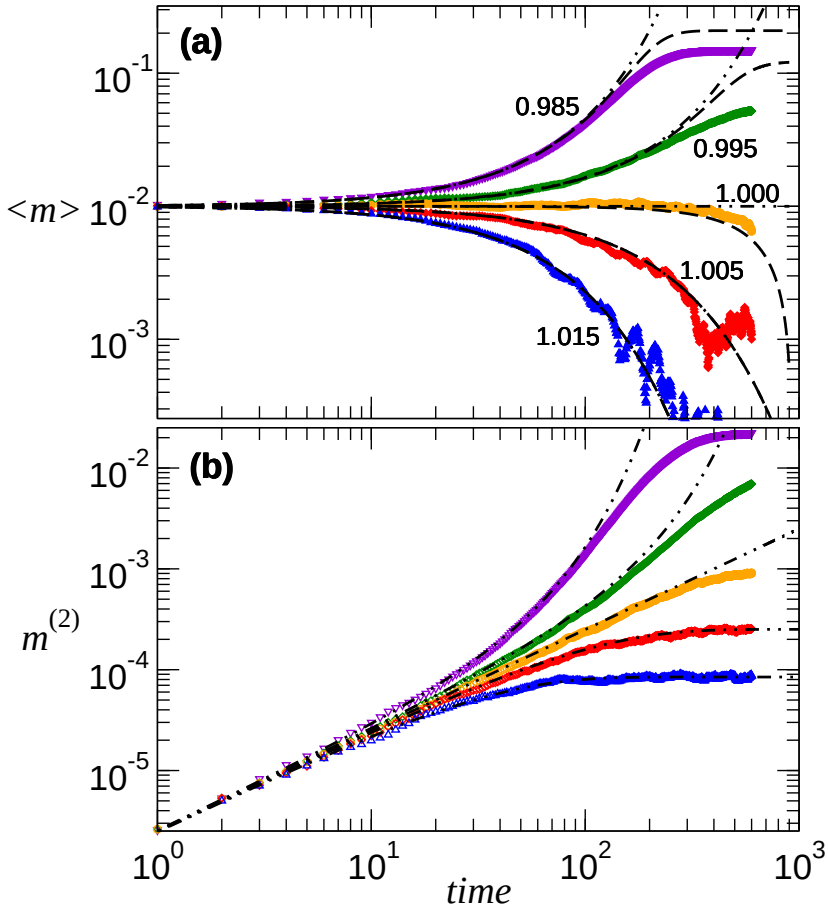


FIGURA 6.2: Primer y segundo momentos del parámetro de orden como función del tiempo t, para $m_0 = 0.01$ y diferentes valores de $T \simeq T_c = 1$. (a) Magnetización: lineas negras con punto y línea corresponden a la Ec.(6.13) y lineas negras discontinuas a la Ec.(6.17). (b) Segundo momento: lineas negras con punto y línea corresponden a la Ec.(6.14). Las simulaciones numéricas se realizaron usando dinámica de Glauber para $N = 8 \times 10^5$ (símbolos de color)

La Fig.6.2 muestra una comparación entre simulaciones numéricas y las soluciones aproximadas OU, Ecs.(6.13) y (6.14), para $N = 8 \times 10^5$, $m_0 = 0.01$ y distintos valores de $T \simeq T_c$, tales que $|\lambda\, N| \gg 1$. La aproximación OU muestra un muy buen acuerdo con las simulaciones para escalas temporales hasta $t \sim \tau_{STD}$ ($\tau_{STD} \sim 100$ para los parámetros presentes). Las curvas corresponden a promedios sobre 1000 realizaciones independientes. La diferencia principal entre los resultados numéricos y teóricos aparece para $T < T_c$ y $t > \tau_{STD}$, donde los efectos de tamaño finito desplazan los valores de equilibrio, tanto de la magnetización promedio como de su varianza.

Para $T > T_c$, el sistema evoluciona rápidamente a la vecindad del estado de equilibrio y el nivel de saturación del segundo momento es muy cercano al valor dado por la distribución bimodal del estado de equilibrio $P(m) \propto \exp(-V(m)/\epsilon)$. En cualquier caso, mientras estemos interesados en la STD, podemos ignorar las correcciones de tamaño finito de orden mayor.

6.4.2. Aproximación cuártica del potencial de drift

Cuando (6.11) no aplica, no podemos descartar la contribución cúbica a D_1. Para tales casos, mostramos en el Apéndice A.1 que la inclusión de la corrección cúbica en el coeficiente de deriva Ec.(6.9) lleva, para $\epsilon \ll 1$, a

$$\langle m \rangle = \frac{m_0 \mathrm{e}^{-\omega t}}{\sqrt{1 + m_0^2 \kappa (1 - \mathrm{e}^{-2\omega t})/\omega}}\,. \tag{6.17}$$

Esta solución es exacta en el límite termodinámico $\epsilon \to 0$, tal como puede verificarse por integración directa de la versión determinista de la Ec.(6.6) [25], i.e.,

$$\frac{d\langle m \rangle}{dt} = D_1\left(\langle m \rangle\right). \tag{6.18}$$

Notar que la expansión de la Ec.(6.17) hasta primer orden en m_0 reproduce la Ec.(6.13).

En la Fig.6.2 podemos observar también la performance de la Ec.(6.17), que reproduce los resultados de la simulación para tiempos mayores que la Ec.(6.13), prediciendo el estado estable. El nivel de saturación observado en los resultados de las simulaciones para $T < T_c$, inferior al predicho por (6.17), se debe a la presencia de fluctuaciones que llevan algunas trayectorias al estado de equilibrio con magnetización negativa; mientras que la ecuación determinista impone la estabilización en el mínimo local más cercano. Notar también que esta discrepancia decrece a medida que T se aleja del valor crítico, debido al consecuente incremento del alto de la barrera de potencial, lo que hace que esos eventos sean

menos probables.

El caso de $\omega = 0$ ($T = T_c$) también puede obtenerse a partir de la Ec.(6.17) tomando el límite $\omega \to 0$. De lo cual resulta

$$\langle m \rangle = \frac{m_0}{\sqrt{1 + 2m_0^2 \kappa t}} \,. \tag{6.19}$$

En el Apéndice A.1 mostramos además que las correcciones de tamaño finito no cambian el scaling STD de $\langle m \rangle$.

Para el segundo momento obtenemos

$$m^{(2)} \equiv \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = 2\epsilon t \frac{(1+z)(1+2z+2z^2)}{(1+2z)^3} + \mathcal{O}(\epsilon^2, \epsilon\omega) \,, \tag{6.20}$$

donde $z \equiv \kappa m_0^2 t$. Notar que hasta una escala temporal típica $1/(2\kappa m_0^2)$, vale la aproximación $m^{(2)} \simeq 2\epsilon t$.

Para $\kappa m_0^2 t \gg 1$ se predice un crossover a un segundo régimen lineal (por ende difusivo) pero con una constante de difusión diferente, $m^{(2)} \simeq \epsilon t/2$. Sin embargo típicamente este régimen está más allá de la región de STD.

6.4.3. Otras condiciones iniciales

A fin de extender el sostén analítico del comportamiento de escala de tiempos cortos a otras condiciones iniciales, analizamos el comportamiento STD cuando $m_0 = 1$.

Como puede verse en el inset de la Fig.6.1, la aproximación cúbica vale incluso cerca de $m = 1$. Luego, se espera que también valga en este caso la expresión (6.17), como se verifica en la Fig.6.3a. En comparación al caso correspondiente a la condición inicial desordenada (Fig.6.2), aquí las trayectorias parecen estar más atrapadas alrededor del mínimo positivo, y por lo tanto el acuerdo con la ecuación determinista Ec.(6.17) es aún mejor.

Para sistemas finitos, la intensidad de las fluctuaciones es estado-dependiente, siguiendo lo establecido en la Ec.(6.8). Luego, las correcciones de tamaño finito antes derivadas bajo la asunción $D_2 \simeq \epsilon$, ya no aplican. Sin embargo, para tiempos muy cortos esperamos todavía que $m^{(2)} \sim 2D_2(m_0)t$, de acuerdo a la Ec.(6.4), como de hecho se verifica en simulaciones numéricas y se ilustra en la Fig.6.3b.

De la Ec.(6.17) tenemos que $m(t) \sim t^{-1/2}(1 - \lambda t)$ para $t \ll 1/|\lambda|$, en sintonía con la Ec.(5.14). El excelente acuerdo entre la Ec.(6.17) y las simulaciones numéricas, graficado en la Fig.6.3, cuando $|\lambda\, N| \gg 1$, confirma nuestras asunciones previas. Simulaciones numéricas para otros valores de N también verifican

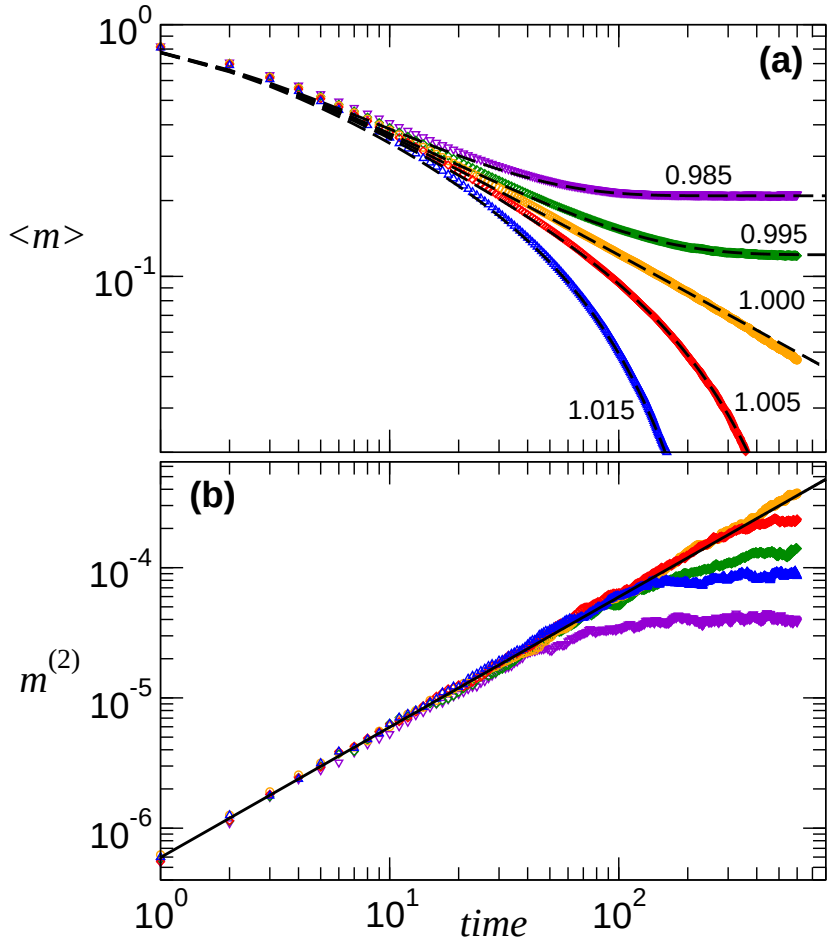


FIGURA 6.3: Primer y segundo momentos en función del t para $m_0 = 1$ y distintos valores de $T \simeq T_c = 1$. (a) Magnetización: líneas discontinuas corresponden a los resultados teóricos dados por la Ec.(6.17). (b) Segundo momento: las líneas negras llenas representan $2D_2(m_0 = 1)t$. Las simulaciones numéricas se realizaron usando dinámica de Glauber para $N = 8 \times 10^5$ (símbolos de color).

el scaling de más arriba.

Para $T > T_c$, el valor de equilibrio (estado estable final) tanto del valor medio como de la varianza, se alcanzan rápidamente al igual que en la Fig.6.2. Sin embargo, cuando $T < T_c$, vemos de la Fig.6.3b que todas las curvas caen por debajo de la curva crítica, a diferencia de lo observado cuando $m_0 \ll 1$ (comparar con la Fig.6.2b). Esto es debido a que, cuando $m_0 = 1$, prácticamente todas las trayectorias quedan atrapadas en el mínimo positivo y, por lo tanto, la varianza se estabiliza en un valor correspondiente a las fluctuaciones en un único mínimo de potencial. A tiempos suficientemente largos, ambos mínimos en un sistema finito estarían igualmente poblados y por lo tanto el valor de equilibrio de $m^{(2)}$ sería mayor. Sin embargo, las escalas temporales necesarias para observar este efecto caen fuera del régimen STD.

En cambio, cuando $m_0 \ll 1$, un número relativamente grande de trayectorias cruzan la barrera entre los mínimos y $m^{(2)}$ se aproxima al valor de equilibrio incluso a tiempos muy cortos, como puede verificarse comparando el plateau numérico en la Fig.6.2b con el valor de equilibrio

$$m_{eq}^{(2)} = \frac{\int_{-1}^{1} m^2 \, e^{\frac{-V(m)}{\epsilon}} \, dm}{\int_{-1}^{1} e^{\frac{-V(m)}{\epsilon}} \, dm} \, . \tag{6.21}$$

6.5. STD cerca de la spinodal

Cuando $T < T_c$ el modelo tiene una línea de transiciones de fase de primer orden a $H = 0$ y soluciones estacionarias metaestables para un rango de valores de H (ver gráfico esquemático 2.8). Sin pérdida de generalidad, nos restringiremos en adelante a soluciones metaestables con magnetización positiva, es decir, aquellas continuaciones analíticas de la magnetización de equilibrio desde valores positivos a valores negativos de H. Definiendo $h \equiv \beta H$, el estado metaestable existirá mientras se cumpla $h > h_{SP}$, donde el campo spinodal está dado por

$$\begin{aligned} h_{SP} &= -\beta J m_{SP} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 + m_{SP}}{1 - m_{SP}} \\ m_{SP} &= \sqrt{1 - \frac{1}{\beta J}} \, . \end{aligned}$$

donde m_{SP} es la magnetización en el punto spinodal.

Supongamos ahora que comenzamos la evolución del sistema desde el estado completamente ordenado $m_0 = 1$, con $T < T_c$ y $h > h_{SP}$ y definamos

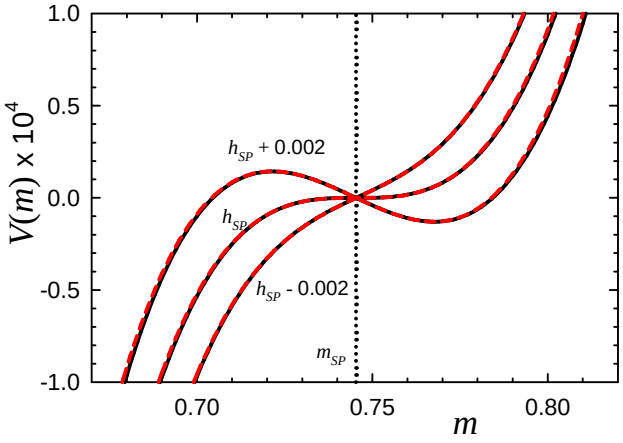


FIGURA 6.4: Potencial $V(m)$, para diferentes valores de h en la vecindad de h_{SP}, indicado en la figura para $T = 4/9$. Se calculó (a menos de una constante aditiva) de la integración de D_1 en la Ec.(6.8) (lineas rojas llenas) y (6.22) (lineas negras discontinuas).

$\Delta m \equiv m - m_{SP}$ y $\Delta h \equiv h - h_{SP}$. Considerando Δm como un parámetro de orden, como veremos en el Cap. 7, simulaciones numéricas usando el dinámica de Metropolis muestran que suficientemente cerca del punto spinodal ($|\Delta h| \ll 1$), sus momentos obedecen la forma de scaling (5.13) con $\tau = \Delta h/h_{SP}$.

Para temperaturas suficientemente cerca de T_c la magnetización spinodal m_{SP} está cerca de 1 y podemos expandir D_1 y D_2 en potencias de Δh y Δm. Más aún, cerca del spinodal podemos despreciar las correcciones de tamaño finito de D_1 [127]. Luego, de las Ecs.(6.8) tenemos que a primer orden en Δh y segundo orden en Δm:

$$\begin{aligned} D_1(m) &\simeq \frac{\Delta h}{\beta J} - 2m_{SP}\Delta m\Delta h - \beta J m_{SP}(\Delta m)^2 \,, \\ D_2(m) &\simeq \epsilon\left(\frac{1}{\beta J} - 2m_{SP}\Delta m + (\beta J - 2)(\Delta m)^2 \right. \\ &\quad \left. -\frac{m_{SP}}{\beta J}\Delta h + (2 - \frac{3}{\beta J})\Delta m\Delta h\right) . \end{aligned} \tag{6.22}$$

En la Fig.6.4 graficamos $V(m)$ para distintos valores de h en la vecindad de h_{SP}, obtenida de la integración de D_1 en la Ec.(6.8) y del polinomio cuadrático aproximado (6.22), para comparar.

Podemos calcular los momentos de Δm a partir de la Ec.(6.3), resultando

$$\langle (\Delta m)^n \rangle = \sum_{k\geq 0} [D_1 \partial_x + D_2 \partial_{xx}]^k x^n \, t^k / k! \,, \tag{6.23}$$

donde hemos definido $x \equiv m_0 - m_{SP}$.

Para $n = 1$ podemos despreciar el término difusivo en una aproximación a primer orden, es decir, al menos para tiempos cortos podemos ignorar los efectos de tamaño finito. Luego, usando $D_1 = -A(x^2 + 2A\alpha x - \alpha)$ en la Ec.(6.23) , con $\alpha = \Delta h/(\beta J\, A)$ y $A \equiv \beta J m_{SP}$ uno obtiene (ver Apéndice A.2)

$$\langle \Delta m \rangle = \sqrt{\gamma}\, \frac{u + \tanh(\sqrt{\gamma} A t)}{1 + u \, \tanh(\sqrt{\gamma} A t)} - A\alpha \,, \tag{6.24}$$

donde $u = (x + A\alpha)/\sqrt{\gamma}$ y $\gamma = \alpha + A^2\alpha^2$. Para $\alpha < 0$ (luego $\gamma < 0$), la Ec.(6.24) se convierte en

$$\langle \Delta m \rangle = \sqrt{|\gamma|}\, \frac{u - \tan(\sqrt{|\gamma|} A t)}{1 + u \, \tan(\sqrt{|\gamma|} A t)} - A\alpha \,. \tag{6.25}$$

De manera alternativa, las Ecs.(6.24) y (6.25) pueden obtenerse integrando la Ec.(6.18). Como se ilustra en la Fig.(6.5), estas expresiones guardan un buen acuerdo con simulaciones numéricas. Uno observa los siguientes comportamientos asintóticos:

(i) Para $|h| < |h_{SP}|$ ($\alpha > 0$), se alcanza un nivel constante. De hecho, como el potencial presenta un mínimo local, el plateau ocurre a un nivel asociado con ese mínimo. Esto concuerda con las simulaciones numéricas (Fig.6.5). Notar que el mínimo local del potencial está en $m \simeq 0.768$, luego $\Delta m = m - m_{SP} \simeq 0.023$, en coincidencia con el nivel observado.

(ii) Para $|h| > |h_{SP}|$: ($\alpha < 0$), la Ec.(6.25) da un decaimiento rápido alcanzado cero a t finito. Esto ocurre porque el potencial está inclinado hacia el mínimo absoluto (sin mínimo local).

En el límite $\alpha \to 0$, de la Ec.(6.24) sigue

$$\langle \Delta m \rangle = \frac{x}{1 + Axt} \,. \tag{6.26}$$

Luego, en el punto spinodal tenemos $\langle \Delta m \rangle(t) \sim t^{-1}$ para $t \gg 1/Ax$, consistentemente con la Ec.(5.14) con $\beta = 1/2$ y $\nu z = 1/2$. Este comportamiento corresponde a la relajación hacia el punto de silla $m = m_{SP}$. Mientras que en un sistema infinito tal punto es un estado estacionario, las fluctuaciones de tamaño finito lo

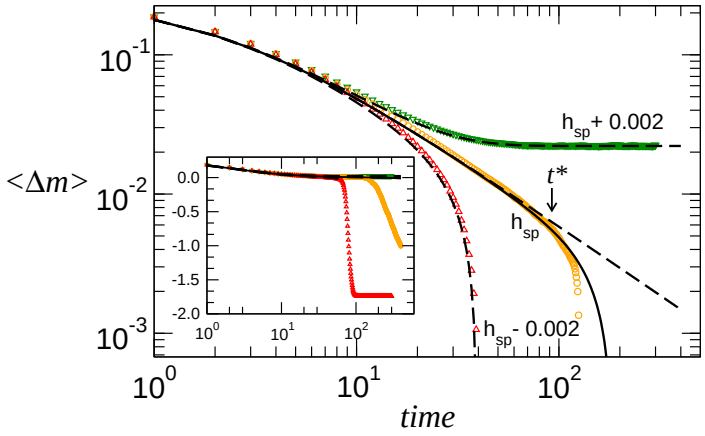


FIGURA 6.5: Magnetización promedio como función del tiempo t, para $m_0 = 1$, $T = 4/9$ y diferentes valores de h. Las líneas negras discontínuas corresponden a la predicción dada por las Ecs.(6.24),(6.25) y (6.26). Las líneas negras llenas corresponden a la Ec.(A.8). El inset es el mismo gráfico en escalas lineal-logarítmica. Las simulaciones numéricas se realizaron para $N = 8 \times 10^5$ (símbolos de color)

desestabilizan, con la consecuente relajación exponencial hacia el valor de equilibrio $\Delta m \gtrsim -1 - h_{SP}$ a tiempos largos, como se muestra en la Fig.6.5.

Incluyendo el término difusivo en la Ec.(6.23) podemos obtener correcciones de tamaño finito a la Ec.(6.26) que calculamos para $\Delta h = 0$. Cuando $\Delta h = 0$, de la Ec.(6.22) tenemos $D_2(x) \simeq \epsilon(ax^2 + bx + c)$, con $a = \beta J - 2$, $b = -2m_{SP}$, $c = 1/\beta J$ y $D_1 = -Ax^2$.

En el Apéndice A.2 obtenemos la Ec.(A.8), generalizando $\langle \Delta m \rangle$ corregido a primer orden en ϵ, que para $t \gg 1/Ax$ lleva a

$$\langle \Delta m \rangle \sim \frac{1}{At}\left[1 - \frac{\epsilon\, c\, A^2}{10}\, t^3 + \mathcal{O}(\epsilon t^2, \epsilon^2)\right] . \tag{6.27}$$

Luego, los efectos de tamaño finito se volverán relevantes sólo cuando $t \sim t^*$, con

$$t^* = \left(\frac{10\beta J}{\epsilon A^2}\right)^{1/3} = \left(\frac{10\, N}{-\lambda}\right)^{1/3} , \tag{6.28}$$

en concordancia con el scaling propuesto en [3] y que mostraremos numéricamente en el capítulo 7: $t^* \propto N^{z/d_c}$, con $z = 2$ y $d_c = 6$.

Finalmente, consideremos el segundo momento. En el Apéndice A.2 obtenemos la Ec.(A.10), que nos da la corrección a orden ϵ para $\langle (\Delta m)^2 \rangle$. Ésta permite

calcular $\Delta m^{(2)} = \langle(\Delta m)^2\rangle - (\langle\Delta m\rangle)^2$, Ec.(A.11), que a tiempos cortos $t \ll 1/Ax$ lleva a

$$\Delta m^{(2)} \sim 2\epsilon(ax^2 + bx + c)\, t \simeq 2D(x)\, t\,, \tag{6.29}$$

en concordancia con la Ec.(6.4).
Mientras tanto, para $t \gg 1/Ax$, la Ec.(A.10) se comporta como

$$\langle(\Delta m)^2\rangle \sim \frac{1}{(At)^2}\left[1 + \frac{\epsilon\, c\, A^2}{5}\, t^3 + \mathcal{O}(\epsilon t^2, \epsilon^2)\right]\,. \tag{6.30}$$

Luego, de las Ecs.(6.27) y (6.30) obtenemos

$$\Delta m^{(2)} \sim \frac{2\epsilon c t}{5}\,. \tag{6.31}$$

Notar que en este régimen, el prefactor de t dado por la Ec.(6.31) es en general diferente del obtenido en el régimen de tiempos muy cortos correspondiente a la Ec.(6.29). La Fig.(6.6) muestra este crossover para distintos valores de m_0 y temperatura fija. El prefactor a tiempos cortos $2D_2(m_0)$ varía con m_0 (panel a), mientras que a tiempos intermedios $1/Ax \ll t < t^*$ el prefactor se convierte en $\frac{2}{5}\epsilon c = \frac{2\epsilon}{5\beta J}$ independientemente de m_0, lo cual es evidente en escala lineal (panel b).

En cualquier caso, el comportamiento $\Delta m^{(2)} \sim \epsilon t$ hasta $t \sim t^*$ es consistente con la hipótesis de scaling STD para el conjunto de exponentes de campo medio $z\nu = 2$, $\beta = 1/2$, $d_c = 6$ y concuerda con los resultados de las simulaciones (ver también Fig.7.1 en el Cap. 7).

6.6. Conclusiones del capítulo

Estudiamos el scaling de tiempos cortos para sistemas tipo campo medio (rango infinito de interacciones) de tamaño finito, con una dinámica de parámetro de orden no conservado. Resolviendo la ecuación asociada de Fokker-Planck obtuvimos expresiones cerradas para los primeros momentos del parámetro de orden en la vecindad de puntos críticos y spinodales. Esto nos permitió confirmar la hipótesis de escala en ambas situaciones, así como también, determinar los rangos dinámicos de su validez.

En particular, confirmamos analíticamente su validez cuando el sistema comienza en un estado ordenado. Más aún, encontramos que el comportamiento de scaling difusivo del segundo momento aparece para cualquier valor inicial del parámetro de orden, pero los coeficientes de difusión asociados presentan un crossover entre dos valores diferentes, para tiempos cortos e intermedios en el régimen de STD.

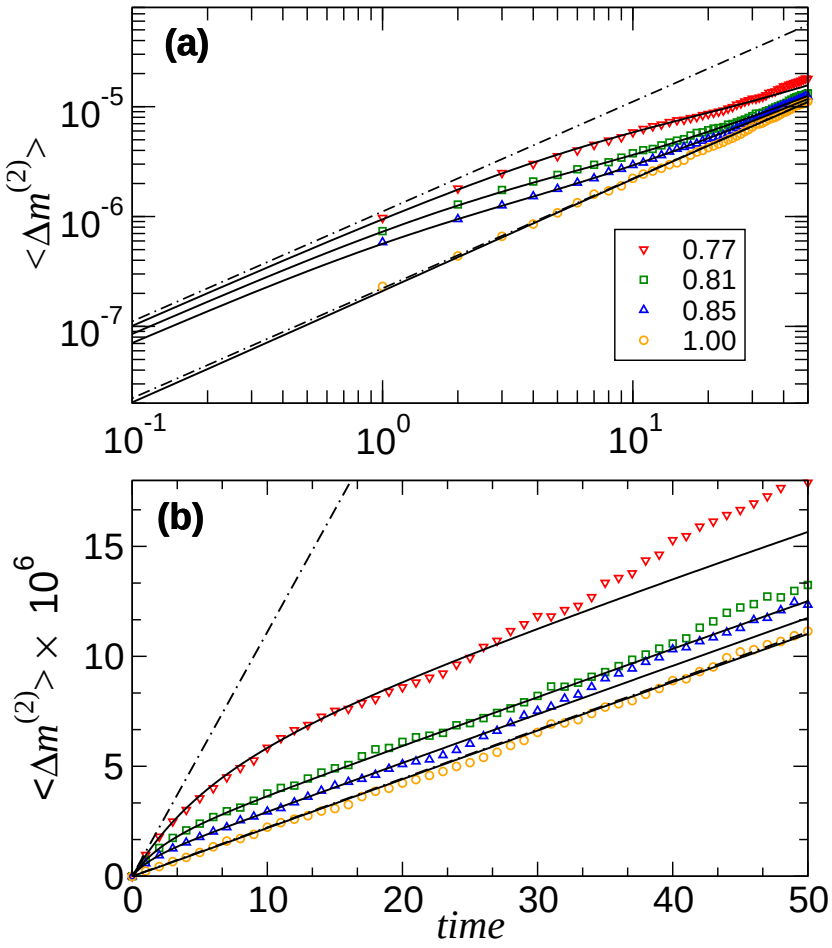


FIGURA 6.6: Segundo momento del parámetro de orden como función del tiempo t, para $T = 4/9$, $h = h_{SP}$ y diferentes valores de m_0 (con $m_{SP} < m_0 < 1$). Los paneles (a) y (b) muestran los mismos datos en escalas logarítmicas y lineales, respectivamente. Las líneas negras llenas corresponden a la predicción de la Ec.(A.10). Los símbolos corresponden a simulaciones numéricas de MC para $N = 8 \times 10^5$. Las líneas de punto y raya corresponden a $2D_2(m_{sp})\,t$ (linea superior) y $2/5\,c\,\epsilon\,t$ (línea inferior).

Vimos que, en general, el scaling del primer momento está principalmente determinado por la forma del potencial $V(m) = -\int D_1(m)dm$ y por lo tanto por la energía libre generalizada $f_3(T, H, m)$, la cual tiene la misma estructura de extremos que [25] $V(m)$.

El scaling de los momentos de orden mayor, por otro lado, tiene su origen en la naturaleza gaussiana de las fluctuaciones debidas al tamaño finito cerca de los puntos singulares.

Capítulo 7

Metaestabilidad en el Modelo de Potts de q estados bidimensional

El problema de la existencia de metaestabilidad en el límite termodinámico para el modelo de Potts de q estados es un viejo y conocido problema en Mecánica Estadística. En este capítulo ahondaremos en esta discusión, brindando evidencias numéricas consistentes sobre la existencia de metaestabilidad desde distintos enfoques del problema.

En el capítulo se distinguen dos partes:

En una primera parte mostramos que es posible obtener una definición sensible de puntos spinodales a partir del comportamiento dinámico del sistema a tiempos cortos, bien adentrado en su fase metaestable, buscando un punto en donde muestre un comportamiento dinámico crítico. Mostramos que los puntos spinodales obtenidos por este método concuerdan tanto con el punto spinodal termodinámico en sistemas de campo medio, como con el punto pseudospinodal en los sistemas de corto alcance. Con esta definición, es posible lograr en general una determinación práctica del punto spinodal, sin necesidad de tener que afrontar los problemas que conlleva equilibrar el sistema. En particular, aplicamos esta técnica para la obtención de las temperaturas spinodales en el modelo de Potts de q estados. Éstas resultan diferentes a la temperatura de transición para $q > 4$, dando lugar a una región de metaestabilidad permitida.

En una segunda parte, reforzamos la evidencia numérica sobre la existencia de metaestabilidad asociada a la transición de fase de primer orden en el modelo de Potts, basándonos en un criterio propuesto por Binder [129]. Para ello, implementamos una herramienta numérica novedosa de cálculo en paralelo de gran performance, basada en la utilización de tarjetas gráficas como motores de cálculo.

Como complemento, indagamos sobre el fenómeno de nucleación como mecanismo de relajación desde un estado metaestable al estado de equilibrio, que presenta ciertas características no triviales.

Primer y segunda parte de este Capítulo están basadas, respectivamente, en un trabajo en colaboración los Dres. Ernesto Loscar y Tomás Grigera del INIFTA (La Plata) [Loscar *et. al*, *J. Chem. Phys.* **131**, 024120 (2009)] y en un trabajo en colaboración con el Sr. Juan Pablo De Francesco y el Lic. Nicolás Wolovick de FaMAF [Ferrero *et. al*, *submitted to Comp. Phys. Commun.* (2011)]. Los resultados aquí presentados son de autoría compartida.

7.1. Introducción

En el capítulo 2 discutimos los conceptos de spinodal termodinámico, pseudospindodal y límite de metaestabilidad. Vimos que en sistemas de campo medio

el punto spinodal está bien definido, mientras que en sistemas con un rango finito de interacciones la fenomenología es más compleja. A partir de mediciones de (meta)equilibrio, adentrados en la región de metaestabilidad y mediante extrapolaciones, es posible localizar divergencias de cantidades tales como la susceptibilidad y el tiempo de relajación y por lo tanto un punto pseudospinodal. No obstante, estas mediciones no son siempre posibles en la práctica, puesto que se interpone el límite de metaestabilidad y equilibrar el sistema en el estado estacionario metaestable se torna imposible. Adelantábamos entonces que, lejos de abandonar la idea de un punto spinodal en sistemas de rango finito, nuestra propuesta es definirlo a partir del comportamiento del sistema fuera del equilibrio. La hipótesis básica por detrás de este estudio consiste en suponer que un punto spinodal presenta características semejantes a las de un punto crítico. Es decir, el crecimiento de las funciones respuesta (e.g., suceptibilidad) y del tiempo de relajación en las cercanías de un punto spinodal sugiere la existencia de una longitud de correlación creciente (sea divergente o no). Con todo, es de esperar que las relaciones de homogeneidad asociadas a un fenómeno crítico se satisfagan también en esta situación.

Se sabe, como hemos visto, que es posible detectar puntos críticos estudiando el comportamiento dinámico a tiempos cortos del parámetro de orden y las funciones de correlación [113,120]. Proponemos usar el mismo método para identificar un punto bien adentrado en la región de metaestabilidad que se comporte, a tiempos cortos, como un punto crítico. Este régimen pseudocrítico (en el sentido de que dura solo un tiempo finito) no necesariamente implica la existencia de una singularidad termodinámica (ver discusión en la Sec. 7.5).

Para justificar nuestra propuesta mostramos, en un modelo de campo medio donde el punto spinodal está perfectamente definido y puede ser calculado analíticamente, que el punto identificado con esta técnica es precisamente el spinodal termodinámico. Luego, definiendo el spinodal como el punto en el cual se abre lugar esta dinámica pseudocrítica, proveemos una generalización sensible del concepto de spinodal a sistemas de rango finito.

Aplicamos el método al modelo de Potts de q estados bidimensional [35] con $q > 4$, en donde brinda un resultado razonable, identificando temperaturas spinodales inferior T_{sp}^{-} y superior T_{sp}^{+}, distintas de la temperatura de transición T_t, dando así una cota para el límite de metaestabilidad y ubicando al spinodal en una posición indistinguible a la del pseudospinodal. La técnica tiene la ventaja de que no necesita de medidas de equilibrio, las cuales son un requisito esencial para determinar el pseudospinodal.

Nuestra propuesta estuvo inspirada en la observación de Schülke y Zheng [130] según la cual la STD aplicada al modelo de Potts define dos "puntos pseudocríticos" que están más cerca cuanto más débil es la transición de primer orden y coinciden para transiciones de segundo orden.

Ahora bien, el punto spinodal solo brinda una cota límite para la existencia de estados metaestables, pero el problema sobre si existe efectivamente metaestabilidad o no en el modelo de Potts para tamaño infinito, sigue siendo un problema controversial. Mientras que este fenómeno se observa claramente en sistemas finitos, su persistencia en el límite termodinámico es aún un problema sin resolver y tema de debate [3,61,70,129,131]. En uno de los primeros trabajos sobre el tema, Binder propuso un criterio numérico para determinar si la metaestabilidad persistía en el límite termodinámico o no, basado en las propiedades de scaling de la energía promedio por sitio en la vecindad de la temperatura de transición [129]. Sin embargo, un rango muy angosto de valores de temperaturas en la región metaestable hace que sean necesarios cálculos de alta precisión para que el criterio funcione. En particular, para reducir el corrimiento por tamaño finito y los errores estadísticos por debajo de cierto nivel apropiado, se necesitan tamaños de sistema suficientemente grandes. Las capacidades computacionales requeridas para llevar a cabo tales simulaciones en un tiempo razonable, no estuvieron disponibles sino hasta hace poco.

Para atacar este problema en principio, pero con utilidades a futuro en general, implementamos un código en paralelo para realizar simulaciones de Monte Carlo del modelo de Potts basado en el uso de GPUs (por *Graphics Procesing Units*) que se detalla en el Apéndice C. Este algoritmo nos permitió simular sistemas de hasta $N = 32768 \times 32768 \sim 1.073 \times 10^9$, con una aceleración respecto de una versión secuencial optimizada para CPU, de hasta 155x. Un aspecto a resaltar sobre esta mejora en los tiempos de simulación, es que nos permitió explorar sistemas de tamaños mayores, simular más iteraciones y explorar parámetros de manera más detallada.

Con este algoritmo obtuvimos una evidencia numérica positiva acerca de la persistencia de metaestabilidad en el límite termodinámico para $q > 4$ de acuerdo al criterio de Binder.

7.2. Utilizando dinámica de tiempos cortos para identificar puntos spinodales

En el capítulo 5 explicamos la aplicación de la STD para la obtención de puntos críticos y sus exponenets asociados. De manera similar, aplicamos ahora el

método de STD detallado en la sección 5.2, buscando un comportamiento singular en la región metaestable de una transición de fase de primer orden. Ajustando el parámetro de control apropiado (campo magnético externo o temperatura) buscamos un valor para el cual las leyes de potencias (5.7), (5.11) y (5.14) se cumplan a escalas de tiempos cortos (para tiempos muy largos se comienza a ver la aproximación a la fase de equilibrio correspondiente). Este valor del parámetro de control puede ser definido sensiblemente como un punto spinodal, tal como mostramos en los casos estudiados en esta sección.

7.2.1. STD en puntos spinodales de sistemas con interacciones de largo alcance

Rememorando, en la sección 2.5.1 repasamos el cálculo exacto de los puntos spinodales y sus exponentes asociados, en sistemas de campo medio.

Aplicamos ahora el procedimiento de STD al modelo de Curie-Weiss (2.28) en la vecindad del punto *spinodal*, usando $\Delta m = m - m_{sp}$ como parámetro de orden[1]. Consideramos el proceso a temperatura fija, usando el campo magnético como variable de control. Elegimos la condición inicial en el estado ordenado ($m = 1$) correspondiente a $h \to \infty$. En ese caso, el procedimiento análogo a un quench a T cerca de T_c para una transición de segundo orden con temperatura, es imponer h con un valor cercano a $h = h_{\rm sp}^{(-)}$. Para determinar $h_{\rm sp}^{(-)}$, asumimos un scaling como el de la Ec. (5.5) con $\tau = (h - h_{\rm sp}^{(-)})/h_{\rm sp}^{(-)}$.

En este caso de prueba, podemos contrastar los resultados encontrados con STD para el campo spinodal y magnetización, contra los valores exactos obtenidos de las Ecs. (2.30) y (2.31), que resultan

$$m_{\rm sp}^{(-)} = \sqrt{1 - \frac{T}{J}}, \tag{7.1}$$

$$\beta h_{\rm sp}^{(-)} = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{1 + m_{\rm sp}^{(-)}}{1 - m_{\rm sp}^{(-)}} \right] - \frac{m_{\rm sp}^{(-)} J}{T}. \tag{7.2}$$

Simulamos la dinámica de este modelo usando un algoritmo de Metropolis standard en un sistema de $N = 1.6 \times 10^6$ spins. Comenzamos con todos los spins up y realizamos $n \sim 10^3$ corridas independientes registrando Δm y el segundo momento de la magnetización por spin $\Delta m^{(2)}$.

[1] Si bien esto ya fue realizado en el capítulo 6 con dinámica de Glauber, para comparar con los resultados provinientes de la FPE, lo repetimos aquí con dinámica de Metrópolis, para darle autoconsistencia a los resultados numéricos y justificar su uso en sistemas de rango finito en las secciones subsiguintes.

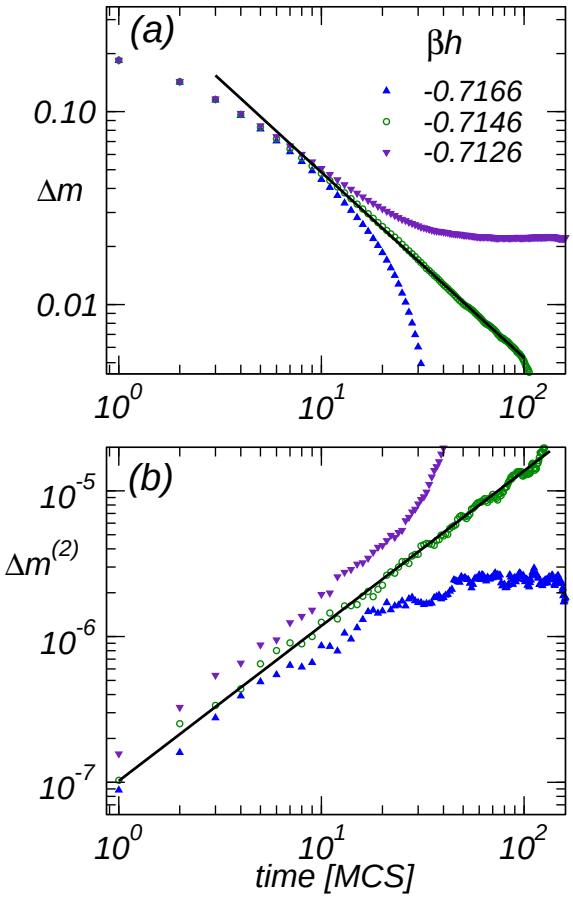


FIGURA 7.1: Dinámica de tiempos cortos del primer y segundo momento de Δm para el modelo de Curie-Weiss-Ising a $T = \frac{4}{9}T_c$ y distintos campos magnéticos. Lineas llenas (negras) corresponden a ajustes con leyes de potencias a $h = -0.7146 = h_{\rm sp}^{(-)}$.

La figura 7.1 muestra el comportamiento de tiempos cortos de Δm y $\Delta m^{(2)}$ para[2] $T = \frac{4}{9}T_c$, donde el tiempo se mide en pasos de Monte Carlo (MCS) (un paso de Monte Carlo se define como un ciclo completo de N intentos de actualización de spin). De las Ecs. (7.1) y (7.2) tenemos $\beta h_{\rm sp}^{(-)} \cong -0.714627$ y $m_{\rm sp}^{(-)} \cong 0.745356$.

Tanto para el primer como para el segundo momento [Ecs. (5.11) y (5.14)] se encuentran a $h = h_{\rm sp}^{(-)}$ comportamientos tipo leyes de potencias $\Delta m \sim t^{-x}$ y $\Delta m^{(2)} \sim t^{y}$, con exponentes $x = 0.98 \pm 0.02$ e $y = 1.03 \pm 0.02$ respectivamente. Las leyes de potencias son algo cortas en tiempo (durando hasta $t \sim 100$ MCS) y ambos observables se desvían para tiempos más grandes. Sin embargo, como veremos más adelante, este es un efecto de tamaño finito y en el límite termodinámico deberíamos observar una verdadera ley de potencias.

Para calcular la derivada de $\log \Delta m$ a partir de los datos de las simulaciones, tomamos distintos valores para el campo magnético muy cerca del spinodal, es decir, $h = h_{\rm sp} \pm \delta h$ con $\delta h = 2 \cdot 10^{-4}$, y procedemos aproximando la derivada por diferencias finitas. La figura 7.2 muestra la derivada numérica obtenida de corridas para tres valores distintos de h. Vemos que estos datos pueden ajustarse con una ley de potencias con exponente $w = 2.02 \pm 0.02$.

Usando las relaciones de escala Ecs. (5.14) y (5.15) y los valores de x y w, obtenemos

$$\beta = 0.49 \pm 0.01, \tag{7.3}$$

y asumiendo $d_c = 6$, de las Ecs. (5.11) y (5.14) tenemos

$$z = 2.01 \pm 0.03. \tag{7.4}$$

El exponente ν se obtiene a partir de la Ec. (5.15), resultando

$$\nu = 0.249 \pm 0.004. \tag{7.5}$$

En consecuencia, en este caso de prueba encontramos que tanto el campo spinodal como los exponentes críticos (estáticos) determinados numéricamente con la STD, guardan un excelente acuerdo con los resultados teóricos (2.38), (7.1) y (7.2).

Estudiamos, además, efectos de tamaño finito, con lo cual obtenemos otra determinación independiente de z. La figura 7.3 muestra la evolución de Δm para sistemas con un número de spins entre $N = 1.6 \times 10^2$ y $N = 1.6 \times 10^6$ a $h = h_{\rm sp}^{(-)}$. También se incluye aquí la misma ley de potencias de la figura 7.1a.

[2] La elección de $T = \frac{4}{9}T_c$ es arbitraria aunque sin pérdida de generalidad, e imita a otros trabajos presentes en la literatura; cualquier otra temperatura $T < T_c$ suficientemente alejada de T_c para evitar problemas numéricos, hubiese sido igual de útil a los fines prácticos.

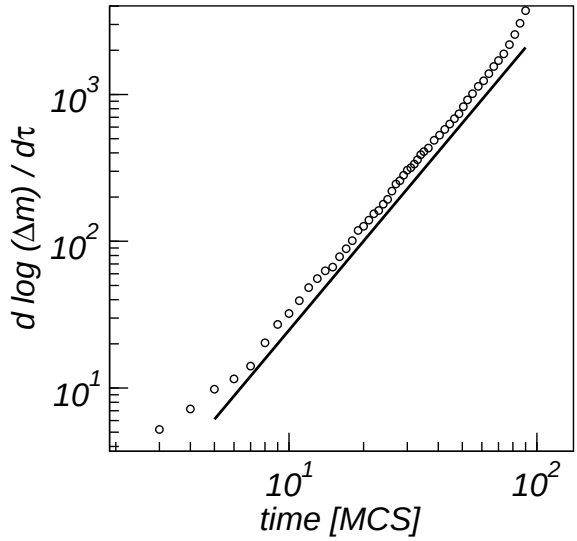


FIGURA 7.2: Comportamiento de tiempos cortos de la derivada de $\log \Delta m$ respecto al campo reducido $\tau \equiv (h - h_{\rm sp}^{(-)}/h_{\rm sp}^{(-)})$ evaluado en $\tau = 0$; la línea llena corresponde a una ley de potencias con exponente $w = 2.02$.

Se observa que hay claros efectos de tamaño finito y que el ajuste de ley de potencias es válido a partir de $t > t_{\rm mic} \sim 10$ y hasta un dado tiempo que aumenta con el tamaño del sistema. El tiempo $t_{\rm mic}$ es una escala de tiempo microscópica y corresponde al tiempo requerido para despegarnos del comportamiento de onda-corta [118].

Definimos una escala temporal t^*, tal que para $t > t^*$, Δm ya ha abandonado la ley de potencias y evoluciona rápidamente hacia su valor de equilibrio (elegimos aquí t^* como el tiempo en el que $\Delta m = 3 \times 10^{-3}$). La Fig. 7.3 (inset) muestra t^* vs. N en escalas log-log. Tal comportamiento puede entenderse considerando la evolución de la longitud de correlación ξ. En el régimen crítico, aumenta siguiendo la relación

$$\xi \propto t^{1/z}. \tag{7.6}$$

Esperamos desviaciones de este comportamiento crítico cuando la longitud de correlación se vuelve del orden de la dimensión lineal del sistema ($\xi \sim L$). Si asumimos que nuestro sistema de N spins se comporta como un sistema con dimensión lineal $L = N^{1/d_c}$, la desviación ocurrirá cuando $\xi \sim N^{1/d_c}$ o $(t^*)^{1/z} \propto N^{1/d_c}$ y por lo tanto

$$t^* \propto N^u, \qquad u = \frac{z}{d_c}. \tag{7.7}$$

De esta manera podemos usar efectos de tamaño finito para estimar z. Del

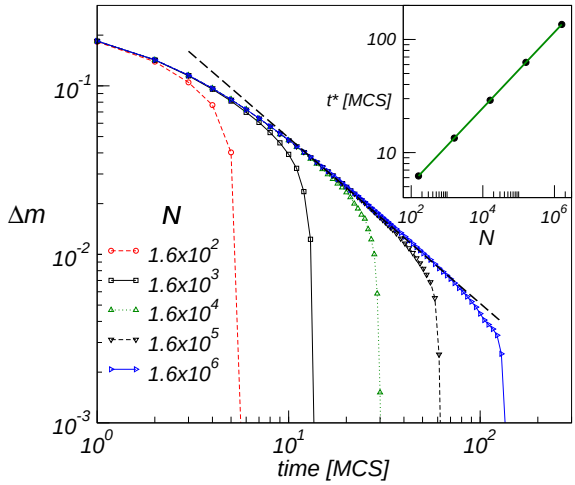


FIGURA 7.3: Comportamiento de tiempos cortos del parámetro de orden Δm a $h = h_{\rm sp}^{(-)}$ para distintos tamaños de sistema N. Las línea discontinua (negra) corresponde a un ajuste tipo ley de potencia a los datos correspondientes a $N = 1.6 \times 10^6$. Inset: t^*, definido como el tiempo para el cual Δm alcanza 10^{-3}, vs. N.

ajuste de la Fig. 7.3 (inset) obtenemos $u = 0.34 \pm 0.01$, que en conjunto con $d_c = 6$ nos brinda $z = 2.06 \pm 0.06$, en excelente acuerdo con la estimación previa.

Concluimos de este test que la técnica de STD identifica puntos spinodales (termodinámicos) consistentes con los resultados de equilibrio. Procedemos ahora a trabajar con un modelo de interacciones de corto alcance, donde las aproximaciones de equilibrio al spinodal son inviables.

7.2.2. Puntos spinodales en el modelos de Potts de corto alcance

Consideramos ahora el modelo de Potts de q estados con interacción a primeros vecinos en la red cuadrada, con el Hamiltoniano a campo nulo (3.12)

$$\mathcal{H}_P = -J \sum_{<i,j>} \delta\left(\sigma_i, \sigma_j\right), \qquad J > 0,$$

donde la suma corre sobre todos los pares de spins de sitios primeros vecinos. Recordemos que el modelo de Potts 2-d tiene una transición de segundo orden para $q = 2, 3, 4$ y una de primer orden para $q > 4$. En la red cuadrada, la temperatura de transición se conoce exactamente y es $T_t(q)/J = 1/\ln\left(1 + \sqrt{q}\right)$.

Para q mayor pero cercano a $q = 4$, sin embargo, la transición es muy débil. Como ya había señalado Binder en 1981 [129], las temperaturas pseudospinodales $T_{\rm sp}^{(+)}$ y $T_{\rm sp}^{(-)}$ están extremadamente cerca de T_t ($[T_t - T_{\rm sp}^{(-)}]/T_t \lesssim 10^{-3}$ para

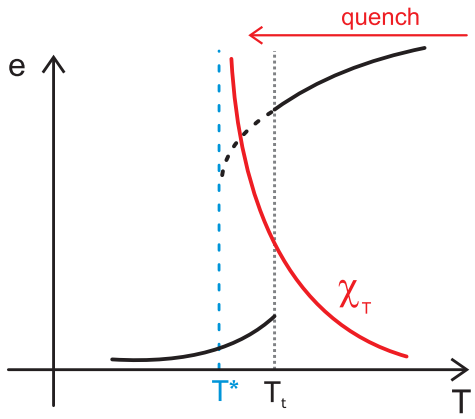


FIGURA 7.4: Gráfico esquemático de un proceso de templado desde temperatura infinita a una temperatura $T < T_t$. Las curvas negras representan la energía de equilibrio para cada temperatura, en la transición ocurre una discontinuidad con un salto o calor latente. La temperatura T^* esquematiza lo que llamamos temperatura pseudospinodal, en donde una suceptibilidad parece diverger (ver discusión en el texto).

$q = 5, 6$). Por lo tanto es muy difícil establecer si las pseudospinodales son diferentes a la temperatura de transición en el límite termodinámico.

Recordemos también, la definición del parámetro de orden (3.14)

$$m = \frac{(qN_{max}/N - 1)}{q - 1}$$

donde $N_{max} = max(N_1, N_2, \ldots, N_q)$, siendo N_i el número de spins con estado i.

Determinamos, por un lado, la temperatura spinodal de este modelo usando la técnica de dinámica de tiempos cortos y por otro lado la temperatura pseudospinodal a partir de medidas de metaequilibrio. Realizamos simulaciones de Monte Carlo con dinámica de Metropolis en redes cuadradas con $N = L \times L$ sitios (con L entre $L = 200$ y $L = 4000$) y condiciones de contorno periódicas, para $q = 9$, 12, 24, 48, 96 y 192. Las corridas son quenchs desde temperatura infinita (como se esquematiza en la figura 7.4), es decir, son a T constante (típicamente por debajo de $T_t(q)$) pero comenzando desde una configuración aleatoria.

Pseudospinodal

Para un rango angosto de temperaturas de quench $T < T_t$ el sistema queda atrapado en un estado paramagnético metaestable de alta energía, donde permanece durante cierto tiempo aleatorio, a partir del cual relaja (relativamente rápido) al estado ferromagnético de equilibrio a través de un proceso de nucleación

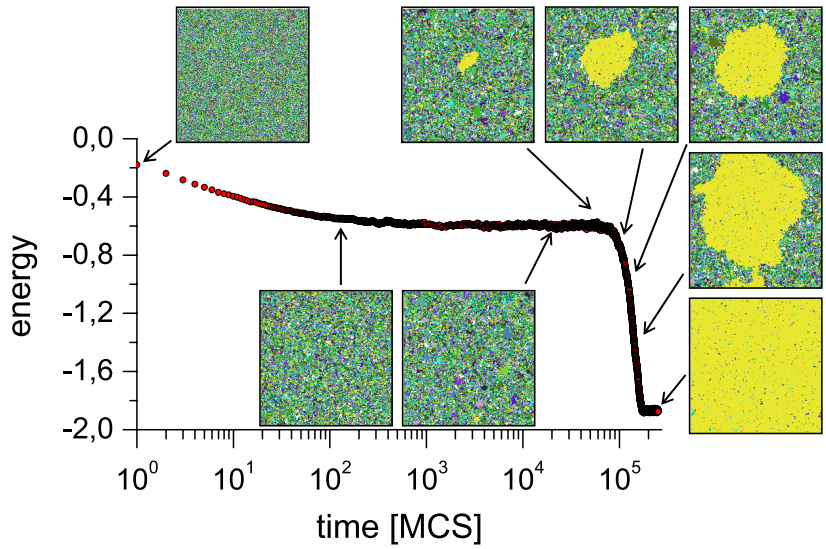


FIGURA 7.5: Gráfico de la energía por spin vs. tiempo para una muestra típica, luego de un quench desde temperatura infinita a $T = 0.99T_t$ para $q = 24$ y $L = 200$. Se muestran imágenes del sistema a tiempos particulares, los colores codifican estados de spin.

(ver [102] y sección 7.4). Vale la pena aclarar que el valor del plateau de metaestabilidad no depende del estado inicial. Es decir, estados iniciales logrados a partir de distintas tasas de enfriamiento[3] desde un estado de equilibrio a $T_i > T_t$ hasta un estado de no-equilibrio a $T_f < T_t$, relajan al mismo plateau de metaestabilidad en unos pocos pasos de Monte Carlo [102]. Por lo tanto, elegimos realizar directamente quenchs (tasa de enfriamiento infinita) desde temperatura infinita, ahorrando tiempo de simulación.

En la figura 7.5 se muestra una curva típica de energía vs. tiempo, junto con imágenes de configuraciones del sistema a distintos tiempos ilustrando el proceso de nucleación. El tiempo para la formación de un núcleo crítico tiene una distribución log-normal [102], cuyo promedio t_{nuc} depende de T y L.

Para encontrar el pseudospinodal buscamos una divergencia del tiempo de relajación de la fase de metaequilibrio (i.e. el tiempo característico en que tardan en decaer las correlaciones temporales). Luego, tenemos que asegurarnos que las mediciones estén hechas a tiempos menores a $t_{nuc}(T)$ para evitar entrar en el régimen en donde dominios de la fase estable han comenzado a crecer. Para esto

[3] suficientemente rápidas para que el sistema no equilibre.

consideramos la autocorrelación a dos tiempos

$$C(t_1, t_2) = \frac{q}{q-1} \left\langle \frac{1}{N} \sum_i^N \delta\left(\sigma_i(t_1), \sigma_i(t_2)\right) - \frac{1}{q} \right\rangle, \tag{7.8}$$

donde t_1 es el tiempo transcurrido desde el quench, $t_2 > t_1$, y el promedio está tomado sobre diferentes realizaciones del ruido térmico. Fuera del equilibrio, $C(t_1, t_2)$ depende por separado de t_1 y t_2, mientras que en un estado estacionario (meta)estable depende solo de la diferencia de tiempos $t \equiv t_2 - t_1$.

Para calcular el tiempo de relajación t_R, usamos datos de correlaciones tomados solamente en el régimen en donde son independientes de t_1, es decir, permaneciendo en temperaturas por encima del límite de metaestabilidad. El comportamiento típico de $C(t)$ en este régimen se muestra en el inset de la figura 7.6 para $q = 96$. Es claro que el tiempo de relajación está creciendo a medida que uno se adentra en la región de metaestabilidad. Definimos t_R como el tiempo en el cual $C(t)$ cae por debajo de cierto umbral C_{thr} (ver inset de la Fig. 7.6). Variando C_{thr} en un rango razonable, obtenemos resultados similares; hemos incluido esta arbitrariedad en las estimaciones de error. El comportamiento de t_R como función de la temperatura se grafica en la Fig. 7.6 para $q = 96$.

A partir de estos datos estimamos la temperatura pseudospinodal T^*, lo cual no es una tarea sencilla: lejos de la divergencia, correcciones al scaling de ley de potencias pueden ser relevantes, pero por otro lado no podemos aproximarnos a la pseudospinodal con mediciones de equilibrio tanto como quisiéramos. Las estimaciones de T^* y los exponentes asociados tendrán necesariamente grandes incertezas. Procedemos ajustando el tiempo de relajación con la forma de scaling [8],

$$t_R = A \left(\frac{T - T^*}{T_t}\right)^{-b} \left[1 + B \left(\frac{T - T^*}{T_t}\right)^{c}\right], \tag{7.9}$$

fijando c en diferentes valores. El mejor ajuste de acuerdo al coeficiente de correlación ($R^2 = 0.99989$) se obtiene para $c = 1$, para el cual la corrección al scaling tipo ley de potencias es de alrededor del $5\,\%$. Sin embargo, otros valores también dan buenos ajustes. Vemos que, mientras las estimaciones de b dependen de la forma del término correctivo elegido, la estimación de T^* está siempre en el intervalo $T^* = (0.95 \pm 0.01) T_t$. No podemos dar un valor apropiado de b, solo diremos que en todos los casos la divergencia es débil, con b moviéndose entre 0.2 y 0.85. Esto es suficiente para nuestro propósito de comparar T^* con la temperatura spinodal obtenida de la STD que calculamos a continuación.

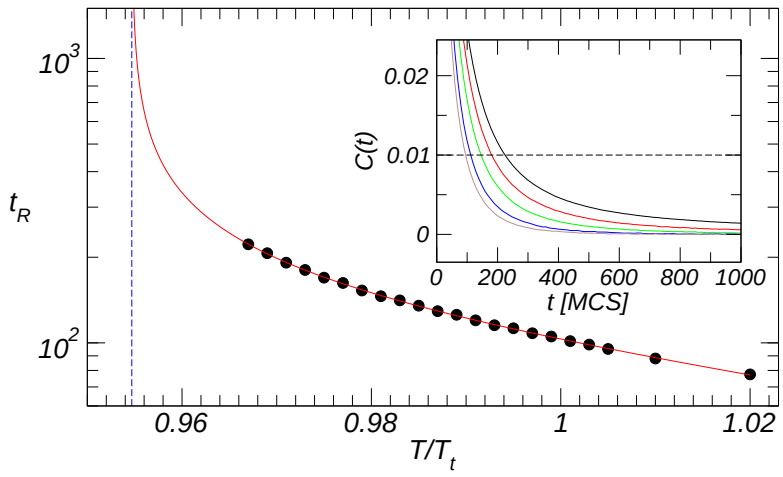


FIGURA 7.6: Tiempo de relajación vs T/T_t para $L = 1000$ y $q = 96$. La línea contínua es un ajuste de los datos hasta $T/T_t \leq 1.02$ usando la Ec. (7.9). Las barras de error son menores al tamaño de los simbolos. El inset muestra la función de correlación correspondiente vs t para temperaturas entre $T = 1.005\,T_t$ (izquierda) y $T = 0.967\,T_t$ (derecha). La línea vertical discontinua es $T = T^*$.

Spinodal con STD

Intentamos ahora encontrar el punto spinodal usando STD. Consideramos el comportamiento dinámico de la magnetización (3.14) y su correspondiente segundo momento [118],

$$m^{(2)} = \frac{q}{(q-1)^2} \sum_{j=1}^{q} \left\langle \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \delta(\sigma_i, \sigma_j) - \frac{1}{q} \right)^2 \right\rangle , \tag{7.10}$$

comenzando de un estado completamente desordenado.

En la figura 7.7 se muestran los resultados para $q = 96$. Observamos un claro crecimiento como ley de potencias $m \sim t^{\theta}$ y $m^{(2)} \sim t^{\omega}$ para $T = T_{\rm sp}^{(-)} = (0.950 \pm 0.002)T_t$, expandiéndose durante dos décadas en el tiempo. Los exponentes que encontramos son bastante pequeños ($\theta \approx 0.06$ y $\omega \approx 0.1$).

A diferencia de lo que ocurría para el caso de campo medio, aquí los resultados de STD no muestran efectos de tamaño finito. La figura 7.8 muestra $m^{(2)}L^2$ vs. tiempo en la temperatura spinodal $T_{\rm sp}^{(-)} = 0.950T_t$ para $L = 480$ y 960. Las curvas son prácticamente indistinguibles, indicando que el régimen spinodal crítico

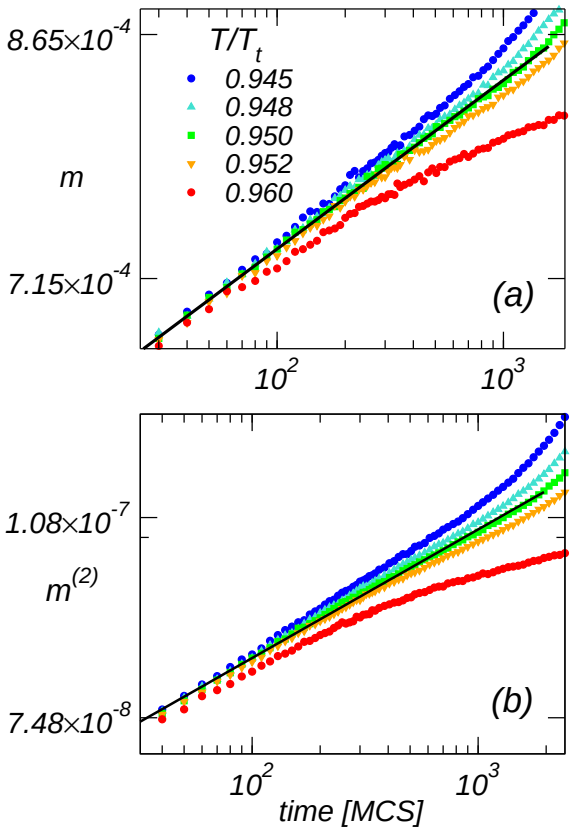


FIGURA 7.7: Dinámica de tiempos cortos en un estado sobre-enfriado a distintas temperaturas para $q = 96$ y $L = 480$. Las líneas llenas son ajustes con leyes de potencia para $T = 0.950T_t$. (a) Parámetro de orden m; (b) segundo momento $m^{(2)}$.

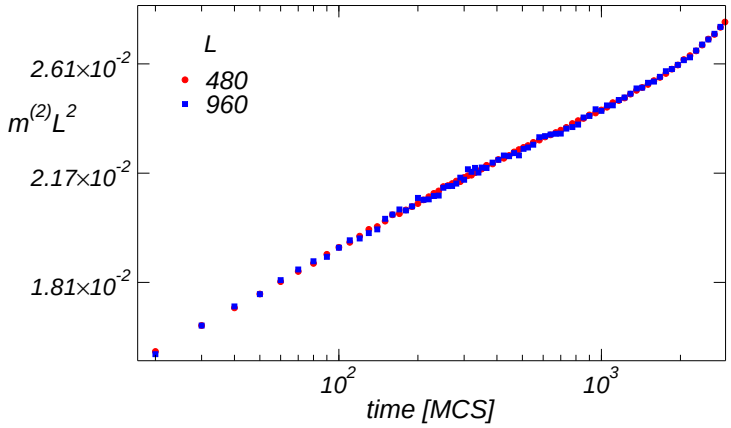


FIGURA 7.8: Comportamiento de tiempos cortos del segundo momento $m^{(2)}$ a $T = 0.95\,T_t$ para distintos tamaños (L) y $q = 96$ en el modelo de Potts.

vive durante un tiempo independiente del tamaño. Claramente, en estos tiempos cortos, las correlaciones todavía no han alcanzado distancias siquiera del orden del tamaño del sistema más chico. Esto contrasta con el caso del sistema de campo medio (Fig. 7.3), donde parece que el número de spins que deben correlacionarse antes de que comience a crecer la fase estable aumenta con N, y da un indicio de que otro tamaño característico (menor a N) está determinando el proceso de relajación al equilibrio.

Nuevamente, vemos que la duración de la la ley de potencias es limitada y por lo tanto los valores de los exponentes no son muy precisos. Sin embargo, nuestro interés es establecer la existencia de un régimen tipo ley de potencias para definir $T_{\rm sp}$ y comparar su valor con la temperatura pseudospinodal. La temperatura $T_{\rm sp}^{(-)}$ identificada por la STD es igual a la pseudospinodal (definida aquí como la aparente divergencia del tiempo de relajación).

La cuasi-inestabilidad del sistema a $T_{\rm sp}^{(-)}$ también se manifiesta en el calor específico C_h y en la susceptibilidad magnética χ_T. Calculamos estas cantidades en el régimen metaestable de dos maneras diferentes, a través de fluctuaciones de la energía (magnetización) o a partir de su derivada numérica respecto a la temperatura (campo magnético), obteniendo los mismos valores en ambos casos. En las figuras 7.9 y 7.10 se muestran gráficas para $q = 96$ de C_h y χ_T, graficadas versus $(T - T_{sp}^{(-)})/T_t$. En donde T_{sp} es la temperatura spinodal identificada por la STD. C_h y χ_T crecen de un modo compatible con una divergencia a $T = T_{\rm sp}^{-}$.

Los datos de (meta)equilibrio disponibles abarcan un rango muy pequeño co-

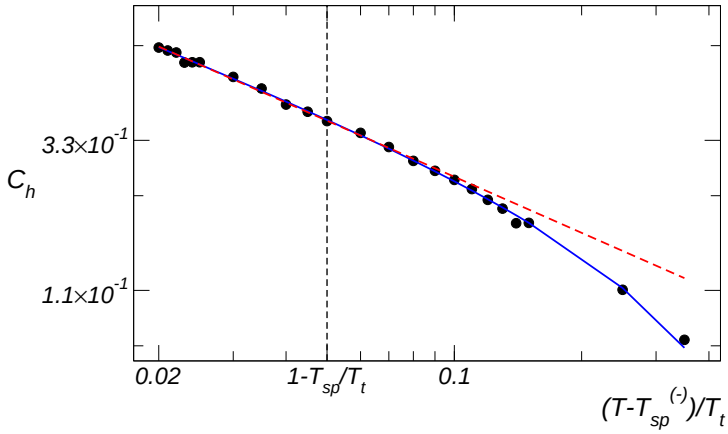


FIGURA 7.9: Calor específico como función de $T - T_{sp}^{(-)}$ en el estado metaestable para $q = 96$ y $L = 480$. La línea llena (azul) es un ajuste con una ley $A\left(T - T_{\rm sp}^{(-)}\right)^{\alpha}\left[1 + B\left(T - T_{\rm sp}^{(-)}\right)\right]$. La línea discontinua (roja) es un ajuste con una ley de potencias usando los datos para $\left(T - T_{\rm sp}^{(-)}\right)/T_t < 0.15$. Las barras de error son menores al tamaño de los símbolos. La línea discontinua vertical es $T = T_t$.

mo para obtener una estimación confiable de los exponentes críticos. Sin embargo, ajustamos C_h y χ_T en una región ancha con una función $A\left(\frac{T-T_{\rm sp}^{(-)}}{T_t}\right)^{\alpha}\left[1 + B\left(\frac{T-T_{\rm sp}^{(-)}}{T_t}\right)\right]$. A partir de un análisis similar al realizado para el tiempo de relajación t_R, se obtiene un scaling tipo ley de potencias en el rango $(T - T_{\rm sp}^{(-)})/T_t < 0.15$, con exponentes (pseudo)críticos $\alpha = 0.61 \pm 0.04$ y $\gamma = 0.19 \pm 0.04$.

Retomando el comportamiento algebraico de m en el punto spinodal $T_{sp}^{(-)}$, vale la pena aclarar que la Fig. 7.7 no es completamente equivalente a la Fig. 7.1 (Curie-Weiss). El segundo momento del parámetro de orden (partes (b) de ambas figuras) se comporta igual en ambos casos, pero no así el parámetro de orden. Esto es debido a las condiciones iniciales que deben utilizarse en uno y otro caso. En el caso del modelo de Curie-Weiss el estado metaestable corresponde a un estado mayormente ordenado, con magnetización opuesta al campo magnético. Elegimos, por lo tanto, recurrir al scaling de la STD comenzando desde un valor grande de Δm (correspondiente al estado ordenado $m = 1$). En este caso en el punto con fenomenología crítica (aquí el punto spinodal), se observa un decaimiento a cero como ley de potencias (recordar "estado inicial ordenado" en la Sec. 5.1.1). En cambio, en el caso del modelo de Potts por debajo de T_t no podemos comenzar

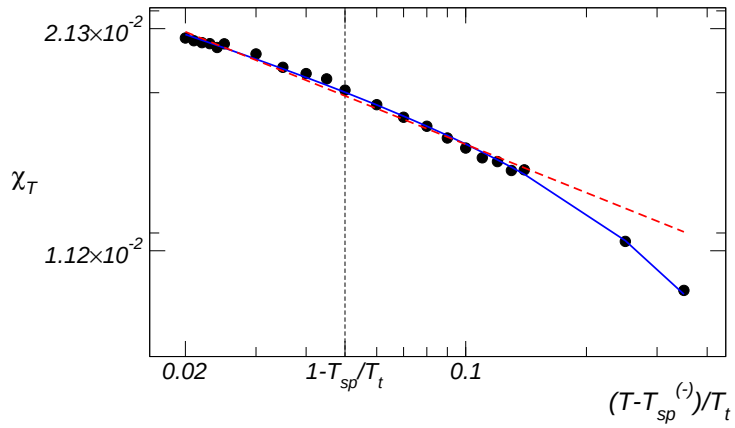


FIGURA 7.10: Susceptibilidad magnética como función de $T - T_{sp}^{(-)}$ en el estado metaestable para $q = 96$ y $L = 480$. La línea llena (azul) es un ajuste con una ley $A\left(T - T_{\rm sp}^{(-)}\right)^{\alpha}\left[1 + B\left(T - T_{\rm sp}^{(-)}\right)\right]$. La línea discontinua (roja) es un ajuste con una ley de potencias usando los datos para $\left(T - T_{\rm sp}^{(-)}\right)/T_t < 0.15$. Las barras de error son menores al tamaño de los símbolos. La línea discontinua vertical es $T = T_t$.

con un estado ordenado (un valor alto de m), porque esto nos ubicaría automáticamente cerca de la fase de equilibrio y fuera de la fase metaestable que estamos tratando de observar. Por lo tanto, partimos desde un estado desordenado[4], i.e. $m \ll 1$. Lo que observamos en este caso a $T_{sp}^{(-)}$ es el crecimiento inicial como ley de potencias (el llamado *initial slip*), gobernado por un exponente θ, característico del scaling a tiempos cortos de puntos críticos (recordar "estado inicial desordenado" en la Sec. 5.1.1). En el caso del modelo de Curie-Weiss, en principio podríamos haber elegido $\Delta m \approx 0$ y esperar algo similar a la Fig. 7.7a. Sin embargo, no se observa ese crecimiento. En otras palabras, los resultados numéricos indican que el exponente θ es cero, tal como se observó en el capítulo 6 para $\langle m \rangle$ en el punto crítico y en el modelo Gaussiano [113]. Esto último nos estaría diciendo que, para el modelo de Curie-Weiss, no sólo los exponentes críticos de equilibrio y el exponente dinámico z se conservan inalterados en la línea spinodal sino también el exponente θ asociado al scaling a tiempos cortos.

Por otro lado, en la temperatura spinodal superior del modelo de Potts, $T =$

[4]Presentamos en el caso del Potts, el comportamiento de m en lugar de Δm pues no conocemos exactamente m_{sp} como en el caso de Curie-Weiss. Sin embargo, al ser este estado metaestable un estado paramagnético, se espera $m_{sp} \simeq 0$ y por lo tanto $\Delta m \simeq m$

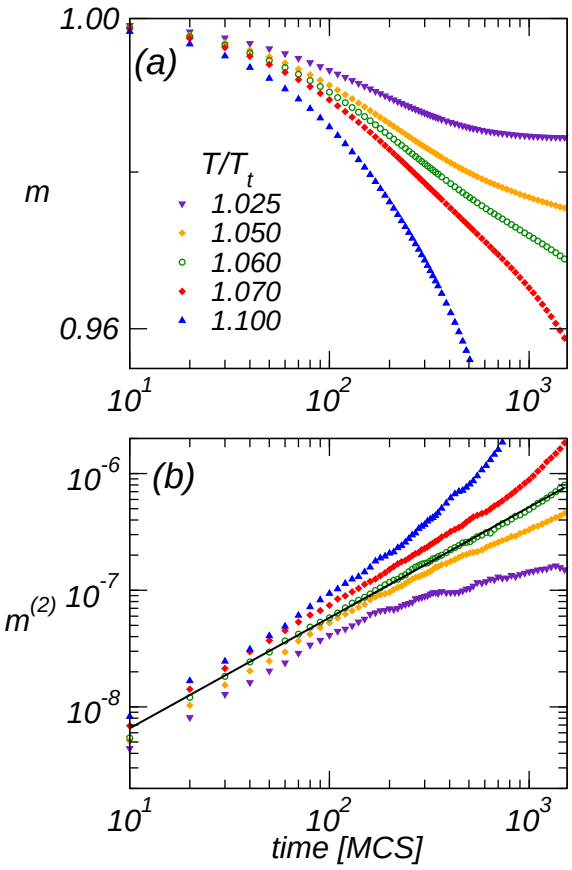


FIGURA 7.11: Dinámica de tiempos cortos en un estado sobre-calentado a distintas temperaturas para $q = 96$ y $L = 480$. La línea llena en (b) es un ajuste con ley de potencia para $T = 1.06T_t$. (a) Parámetro de orden m; (b) segundo momento $m^{(2)}$.

$T_{\rm sp}^{(+)} > T_t$, podemos comenzar con un estado inicial ordenado y deberíamos observar un decrecimiento de m. Simulamos la dinámica de tiempos cortos para $q = 96$ y $N = 480$ a partir de un estado inicial ordenado y ajustando la temperatura para valores por encima de T_t. La Fig. 7.11 muestra la magnetización y su segundo momento medidos de la misma manera que en la Fig. 7.1 para distintas temperaturas. En la figura 7.11b podemos identificar una linda ley de potencias del segundo momento para $T_{\rm sp}^{(+)}/T_r = 1.06 \pm 0.01$ durante más de dos décadas. El exponente del ajuste es $y \approx 0.90$. Para este mismo valor de temperatura la Fig. 7.11a muestra la magnetización decreciendo del mismo modo que en la figura 7.1a. La diferencia principal es que la magnetización correspondiente al spinodal en el último caso es conocida exactamente, mientras que en el modelo de Potts es desconocida y no puede ser estimada con buena precisión a partir de estos datos. Por lo tanto, no vemos una ley de potencias clara en el gráfico de m, y nos limitamos a $m^{(2)}$ para encontrar el spinodal.

Finalmente, repetimos las simulaciones anteriores para varios valores de q, computando el tiempo de relajación y el comportamiento STD. En todos los casos encontramos que la temperatura spinodal $T_{\rm sp}^{(-)}$ encontrada por la STD es compatible con la temperatura pseudospinodal T^* obtenida con medidas de metaequilibrio.

En la figura 7.12 se muestra el tiempo de relajación como función de la temperatura para distintos valores de q y $L = 1000$ (los mismos resultados se obtuvieron para $L = 2000$ y 4000). Estos valores se obtuvieron usando el mismo umbral $C_{\rm thr} = 0.01$ para todos los valores de q. Observamos que para un valor fijo de $T - T_{\rm sp}$, el tiempo de relajación es una función no monótona de q, con un mínimo alrededor de $q \approx 50$ (ver inset de la Fig. 7.12). El mismo comportamiento no monótono se observa en los exponentes. No tenemos una explicación para este comportamiento. Sin embargo, el crecimiento del tiempo de relajación para valores grandes de q es consistente con la aparición de una verdadera singularidad, ya que la aproximación de campo medio es exacta [132, 133] en el límite $q \to \infty$.

También observamos que el spinodal cinético es fuertemente dependiente de q y por lo tanto la mínima distancia a $T_{sp}^{(-)}$ disponible para medidas de metaequilibrio, crece con q (al menos para tamaños finitos). En la Fig. 7.13 mostramos $(T_t - T_{\rm sp}^{(-)})/T_t$ vs. q. Vemos que $T_{\rm sp}^{(-)}$ se aparta sistemáticamente de T_t a medida que q crece. De hecho, se puede ajustar bien los datos con la forma logarítmica

$$(T_t - T_{\rm sp}^{(-)})/T_t = A \log^a(1 + q - 4)\,, \tag{7.11}$$

con $A = 0.0007$ y $a = 2.81$, en un acuerdo cualitativo con el comportamiento del modelo de Curie-Weiss-Potts, y la solución de la red de Bethe con número de

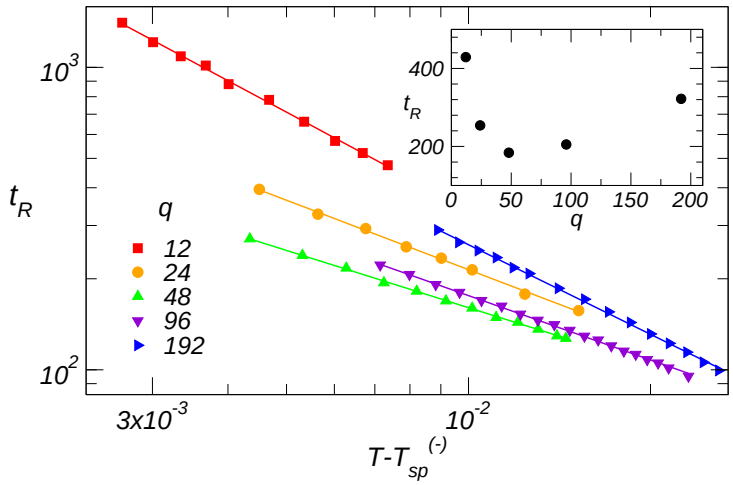


FIGURA 7.12: Tiempo de relajación como función de $T - T_{\rm sp}^{(-)}$ para $L = 1000$ y distintos valores de q. Las barras de error son menores que el tamaño de los símbolos. Notar sin embargo que debido al error en la determinación de $T_{\rm sp}$, los puntos podrían correrse uniformemente en sentido horizontal. Las líneas continuas son ajustes tipo ley de potencias. Inset: t_R como función de q para una temperatura fija $T - T_{sp} = 0.008$.

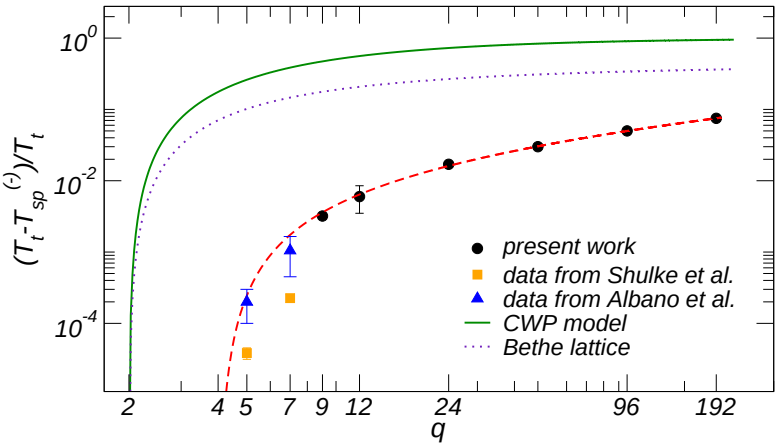


FIGURA 7.13: $(T_t - T_{\rm sp}^{(-)})/T_t$ vs q comparado a predicciones de campo medio. Se muestran los datos para $q = 5, 7$ tomados de las referencias [130] y [119]. La línea roja discontinua es una ajuste a nuestros datos con la forma $A \log^a(1+q-4)$, resultando $A = 0.0007$ y $a = 2.81$.

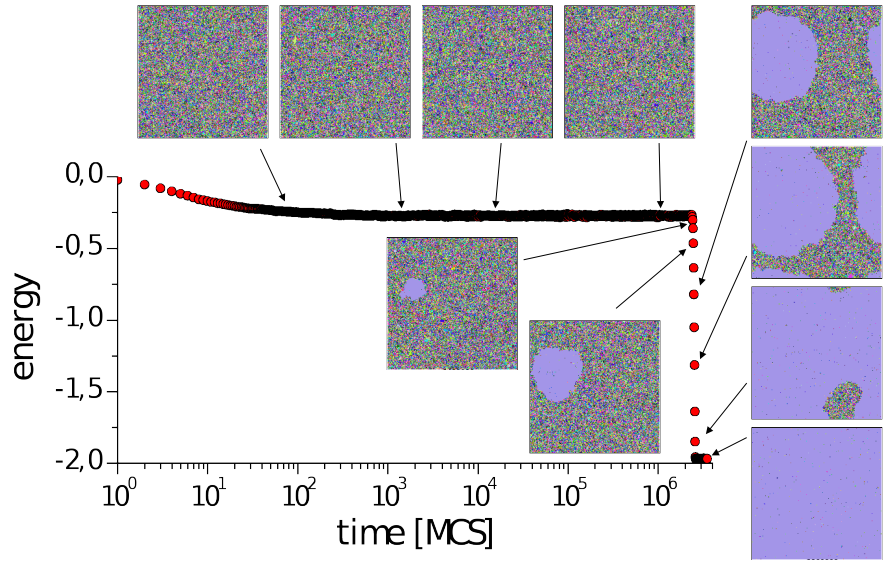


FIGURA 7.14: Gráfico de la energía por spin vs. tiempo para una muestra típica, luego de un quench desde temperatura infinita a $T = 0.975T_t$ para $q = 96$ y $L = 200$. Se muestran imágenes del sistema a tiempos particulares, los colores codifican estados de spin. Notar como se capta con claridad la aparición del núcleo crítico en el momento en que el sistema escapa del estado metaestable y relaja al equilibrio.

coordinación [134,135] $z = 3$; tal como esperamos en el límite de q grande, donde se sabe que la solución de campo medio es exacta [133]. Incluimos en la Fig. 7.13 datos para $q = 5$ y $q = 7$ tomados de los trabajos de Schülke *et al.* [130] y de Albano *et al.* [119]. Las temperaturas "pseudocríticas" encontradas por Schülke *et al.* no condicen con nuestra extrapolación a esos valores de q. En cambio, los resultados recientes de Albano *et al.* presentan mucho mejor acuerdo; de hecho, incorporando esos dos puntos, se obtiene un buen ajuste con la misma ley (7.11), brindando [119] $a \approx 3.10$.

7.3. Metaestabilidad en el modelo de Potts

El problema de la existencia de metaestabilidad en el límite termodinámico para el modelo de Potts de q-estados es un viejo y conocido problema en Mecáni-

ca Estadística [3,4,68,129,131,136]. Inclusive, despertó interés en otras áreas de la física. Por ejemplo, acaparó la atención de la comunidad de QCD (por *Quantum Chromodynamics*) durante muchos años [65,66,68,70,72], debido a que las transiciones de fase de primer orden para $q = 3$ en $3d$ o $q = 5, 6$ en $2d$, y la metaestabilidad a ellas asociada tienen muchas características en común con la transición de fase de deconfinamiento (motivada por temperatura) en quarks pesados.

La metaestabilidad en la transición con temperatura en el Potts $2d$ es un hecho indiscutido en sistemas finitos. Se sabe [4,61,131] que por debajo pero cerca de T_t el sistema rápidamente relaja a un estado metaestable desordenado (paramagnético), con un tiempo de vida finito que diverge a medida que la temperatura de quench T se aproxima a T_t [102].

Pudimos apreciar este efecto en realizaciones individuales, como en la figura 7.5 para un valor de $q = 24$ y $T = 0.99T_t$, allí observamos que el *plateau* de metaestabilidad se extiende durante tres décadas aproximadamente (de $10^2[MCS]$ a $10^5[MCS]$). Apreciemos ahora también el efecto que logramos al aumentar q: En la figura 7.14, se observa la evolución de una realización individual para un sistema de $L = 200$ y $q = 96$ después de un quench desde temperatura infinita a $T = 0.975T_t$. Aún cuando la temperatura relativa es menor que en el caso de la Fig.7.5, el plateau de metaestabilidad se prolonga un orden de magnitud más en tiempo, alcanzando los $10^6[MCS]$. De modo que podemos conjeturar que el tiempo de vida del estado metaestable crece también con q, para una temperatura reducida fija. Esto es consistente con el hecho de que para $q \to \infty$ (en donde el tratamiento de campo medio del modelo resulta exacto [132,133]) el tiempo de vida en la fase metaestable es infinito.

Este estado metaestable, manifestado en el plateau de energía, es indistinguible de un estado de equilibrio desde el punto de vista de la dinámica local, es decir, las correlaciones a dos tiempos dependen solamente de la diferencia de tiempos, y a su vez los promedios temporales de distintas cantidades son estacionarios [131] (ver sección 7.2.2).

7.3.1. Histéresis

Por otra parte, si se realizan mediciones cuasiestáticas alrededor de la transición, esto es, procesos de enfriamiento y calentamiento suficientemente lentos, de manera que en cada paso de tiempo la desviación del estado de cuasi-equilibrio sea pequeña, observamos ciclos de histéresis, tanto de la energía por spin, como del parámetro de orden [102].

Comenzamos desde un estado ordenado a cierta $T_{min} < T_t$ y cambiamos la temperatura de acuerdo a $T(t) = T_{min} + Rt$ a cada paso de MC, hasta cierta

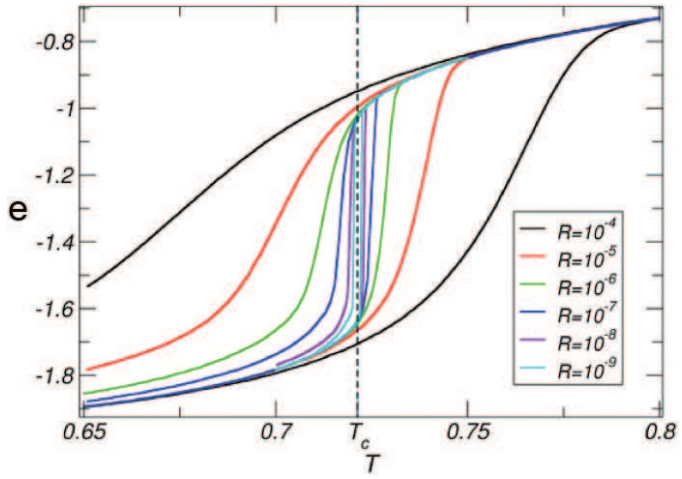


FIGURA 7.15: Ciclos de histéresis de la energía por spin para un sistema de 2048×2048 spins con $q = 9$ y distintas tasas de enfriamiento-calentamiento. Las curvas fueron obtenidas con la implementación del algoritmo en GPUs.

$T_{max} > T_t$, luego enfriamos de T_{max} a T_{min} con la misma tasa de cambio por unidad de tiempo R; repetimos para varias muestras para promediar.

En la figura 7.15 podemos observar ciclos de histéresis con temperatura para el caso $q = 9$ en una red de $N = 2048^2$ spins ($T_t(q = 9) = 0.72134...$). Observamos que el ciclo de histéresis va disminuyendo su área a medida que disminuimos R (i.e., hacemos más lento el proceso de enfriamiento-calentamiento). Sin embargo, es difícil decidir si el área se hace cero en el límite termodinámico o si satura en algún valor. Las mediciones de histéresis son engañosas en este sentido: por un lado al aumentar L hay que disminuir R para obtener curvas comparables [102]; por otro, si disminuimos demasiado R damos tiempo a la nucleación y el sistema equilibra, escapándose del estado metaestable. De todos modos, podemos apreciar que aún para tasas tan pequeñas como $R = 10^{-9}$ y tamaños considerables como $N = 2048^2$, el área del ciclo de histéresis permanece finita. Esto constituye una fuerte evidencia de la presencia de estados metaestables, si bien, en una región muy pequeña alrededor de T_t (que concuerda con nuestra estimación de la distancia del spinodal a la transición para $q = 9$, $(T_t - T_{\text{sp}}^{(-)})/T_t \simeq 0.0035$ según Ec.7.11).

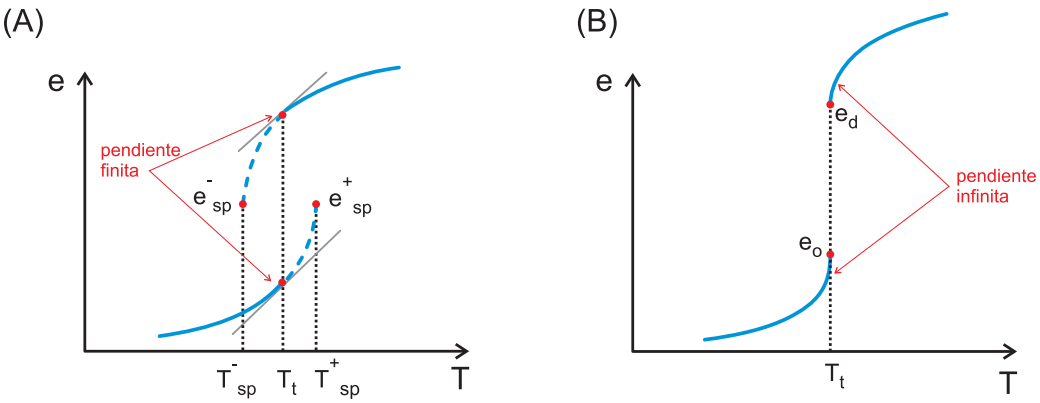


FIGURA 7.16: Esquemas del comportamiento de la energía con la temperatura, para el caso de singularidades pseudo-spinodales (A) y el para el caso de una verdadera divergencia del calor específico en la transición de primer orden (B). (Adaptación de [129]).

7.3.2. El criterio de Binder y los dos escenarios posibles

En la Ref. [129] Binder estudió el comportamiento estático y dinámico del modelo (3.12) para $q = 3, 4, 5, 6$. Utilizando procedimientos estándar de Monte Carlo obtuvo un buen acuerdo entre las simulaciones y resultados exactos para la energía interna y energía libre, y estimaciones de exponentes críticos para $q = 3$ en acuerdo con extrapolaciones de series de altas temperaturas y métodos del grupo de renormalización. Analizando los casos $q = 5$ y 6 observó que, como se esperaba, la transición es una muy débil transición de fase de primer orden, en donde ocurren pronunciados fenómenos "pseudocríticos". Binder estudió sistemas de tamaños entre $N = 16 \times 16$ y $N = 200 \times 200$ y tiempos de observación hasta $10^4 MCS$.

En su análisis fue imposible distinguir entre dos posibles escenarios para la transición a $q \geq 5$ debido a efectos de tamaño finito en las simulaciones. Ambos escenarios se ilustran en la figura 7.16. En el primer escenario la energía por spin alcanza la temperatura de transición con una pendiente finita, tanto llegando por arriba como por debajo de la transición, proyectando entonces ramas metaestables a ambos lados de la transición que terminan a temperaturas T_{sp}^{+} y T_{sp}^{-} ambas diferentes de T_t. En el segundo escenario la energía alcanza T_t con una pendiente infinita, lo cual implicaría una transición de fase de primer orden con una verdadera divergencia a T_t.

Por otro lado, planteos basados en distintas definiciones de la temperatura spinodal predicen distintos panoramas. O bien ocurre la convergencia de la temperatura spinodal de tamaño finito a T_t, como se propone en [61, 70]; o bien ocu-

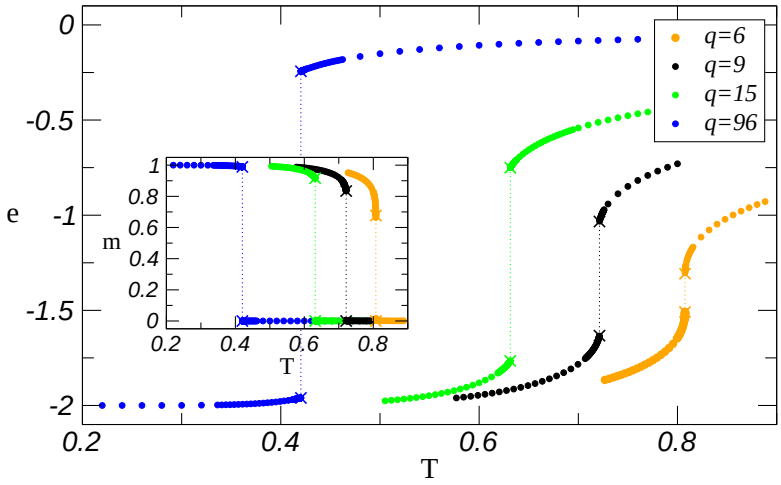


FIGURA 7.17: Energía por spin e y magnetización m (inset) en función de la temperatura, para $q = 9, 12, 15, 96$. Las cruces indican los valores exactos a la temperatura de transición extraídos de las ecuaciones (3.16), (3.19) y (3.20). Los datos corresponden a promedios sobre 10 muestras de tamaño lineal $L = 2048$.

rre una convergencia a valores límites de T cercanos pero distintos a T_t, tal como mostramos en este capítulo y en [3].

7.3.3. Respuesta al planteo de Binder sobre existencia de metaestabilidad

Basados en el criterio de Binder descripto en la Sección anterior analizamos la existencia de metaestabilidad para $q > 4$ mientras aumentamos el tamaño del sistema. Para ello utilizamos el algoritmo implementado en GPUs descripto en el Apéndice C.

Calculamos la energía por spin y la magnetización arriba y abajo de la transición, enfriando (calentando) desde un estado inicial desordenado (ordenado). En la Fig.7.17 se muestra el comportamiento de la energía de equilibrio y magnetización para diferentes valores de q. Podemos ver, en todo caso, ampliando la imágen o haciendo un zoom en la zona de interés, que para valores de q suficientemente grandes las ramas de energía alcanzan la temperatura de transición desde ambos lados con una pendiente finita. A medida que q disminuye, es necesario un mayor acercamiento a T_t para poder distinguir si ocurre una singularidad a T_t o no, dado que las temperaturas spinodales (a tamaño finito) están localizadas muy cerca de T_t (ver Fig.7.13).

Una divergencia como ley de potencias del calor específico a T_t implicaría el siguiente comportamiento de la energía

$$e_{T<T_t} = e_o - A^-(1 - T/T_t)^{1-\alpha_-} \quad (7.12)$$
$$e_{T>T_t} = e_d - A^+(1 - T_t/T)^{1-\alpha_+}\,, \quad (7.13)$$

con $0 < \alpha_-, \alpha_+ < 1$.

Por el contrario, si existieran estados metaestables bien definidos, la energía podría representarse en términos de un calor específico divergiendo a las temperaturas pseudospinodales T^+_{sp}, T^-_{sp}

$$e_{T<T_t} = e^-_{sp} - A^-(1 - T/T^+_{sp})^{1-\alpha_-} \quad (7.14)$$
$$e_{T>T_t} = e^+_{sp} - A^+(1 - T^-_{sp}/T)^{1-\alpha_+}\,. \quad (7.15)$$

Supongamos entonces que ajustamos las curvas de energía en el entorno de $T = T_t$ mediante las Ecs.(7.12) y (7.13). Si las divergencias del calor específico ocurren en las pseudospinodales, deberíamos ver exponentes $\alpha_- = \alpha_+ \approx 0$, dado que las Ecs.(7.14) y (7.15) implican pendientes finitas a T_t. Puesto que las temperaturas $T^{(\pm)}_{sp}$ para tamaños finitos se localizan muy cerca de T_t, en general, un ajuste de este tipo de las curvas de energía no muy cerca de T_t arroja valores relativamente grandes de $\alpha_\pm$. Si en el límite termodinámico $T^{(\pm)}_{sp} \to T_t$, dichos exponentes deberían converger a valores no nulos al aumentar el tamaño del sistema. Por el contrario, si las temperaturas $T^{(\pm)}_{sp}$ convergen a valores distintos de T_t, deberíamos observar al acercarnos a T_t un *crossover* en las curvas de energía a valores de $\alpha_\pm \approx 0$. Dicho crossover debería ser persistente al aumentar el tamaño del sistema.

Medimos curvas de equilibrio para $e_{T<T_t}$ ($e_{T>T_t}$) comenzando desde un estado inicial ordenado (desordenado) y realizando mediciones de equilibrio acercándonos a T_t desde abajo (arriba), tal como describimos en la sección C.3 del Apéndice C. Los resultados se muestran en las Figs.7.18 y 7.19. En ambas figuras se puede observar un crossover de la pendiente de la curva a medida que nos acercamos a T_t para todos los valores de q.

Suficientemente cerca de T_t, las curvas para $q = 9, 15, 96$ muestran exponentes $(1 - \alpha_\pm)$ que son indistinguibles de 1 ($\alpha_\pm = 0$), de manera persistente al crecer el tamaño L (ver inset Fig.7.18). Esto es consistente con divergencias a temperaturas spinodales distintas de T_t , al menos para $q \geq 9$, y constituye una fuerte

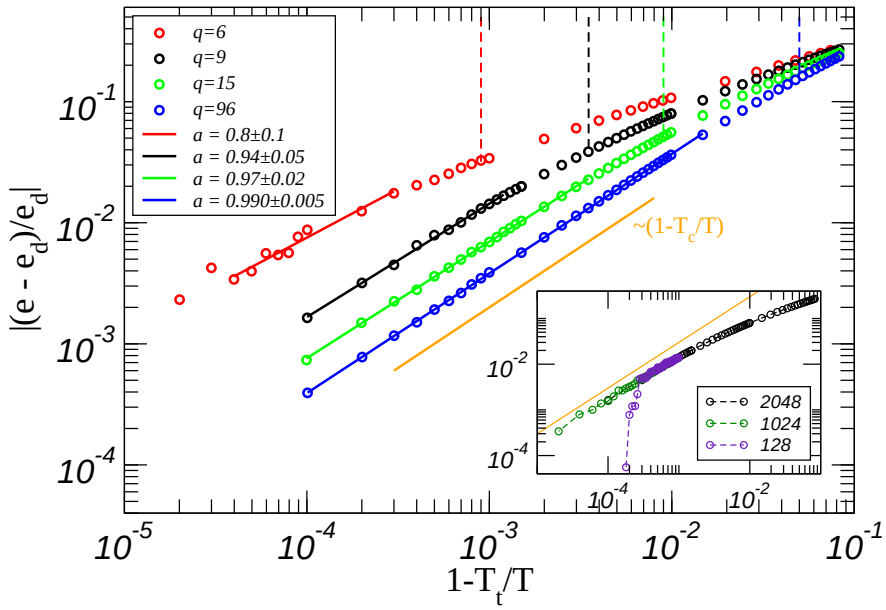


FIGURA 7.18: Gráfico log-log de diferencias de energía vs. temperaturas $T > T_t$ para varios q. Los datos de las simulaciones corresponden a promedios sobre 20 muestras de sistemas de tamaño lineal $L = 2048$ y tiempos de equilibrado y medición de $50000[MCS]$. Las líneas llenas de color son ajustes con ley de potencias de la forma $|(e - e_d)/e_d| = A(1 - T_t/T)^a$ (resultando los exponentes a mostrados en la referencia del gráfico). Las líneas verticales discontinuas de cada color distintivo, corresponden a $T = T_t + \Delta T(q)$, con $\Delta T = T_t - T_{sp}^-$ y T_{sp}^- obtenidos a partir de la Ec.(7.11). El inset muestra curvas para $q = 9$ para distintos tamaños de sistema, la curva llena anaranjada indica la pendiente 1.

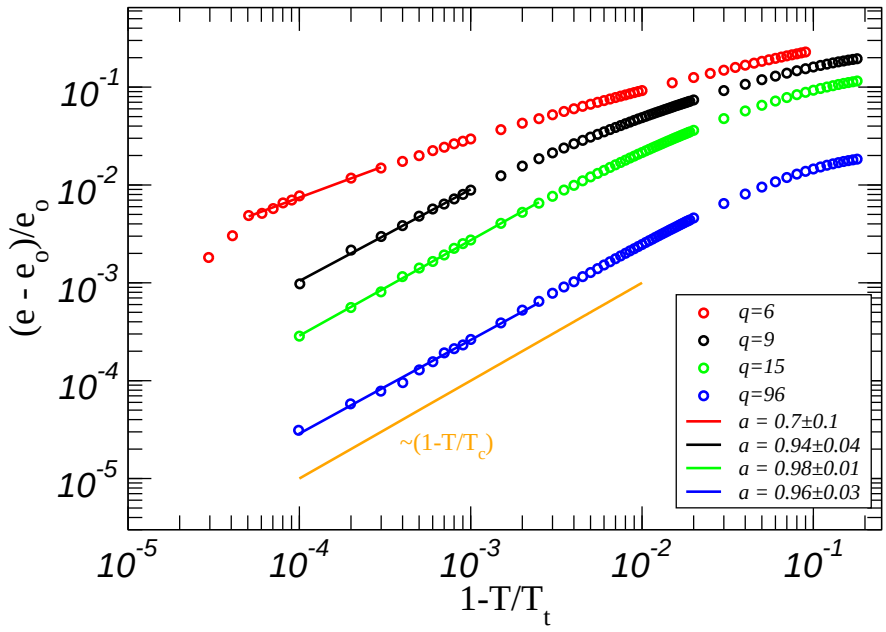


FIGURA 7.19: Gráfico log-log de diferencias de energía vs. temperaturas $T < T_t$ para varios q. Los datos de las simulaciones corresponden a promedios sobre 20 muestras de sistemas de tamaño lineal $L = 2048$ y tiempos de equilibrado y medición de $50000[MCS]$. Las líneas llenas de color son ajustes con ley de potencias de la forma $(e - e_o)/e_o = A(1 - T/T_t)^a$ (resultando los exponentes a mostrados en la referencia del gráfico).

evidencia sobre la existencia de metaestabilidad.

Tal como fue señalado por Binder [129], para observar el crossover (en caso de que exista) se necesita una resolución en temperaturas de al menos $\Delta T = T_t - T_{sp}^-$ para el brazo de alta energía (o $\Delta T = T_{sp}^+ - T_t$ para el brazo de baja energía) donde $\Delta T \equiv |T - T_t|$. La estimación numérica de la temperatura spinodal inferior para distintos q predicha por la Dinámica de Tiempos Cortos (ajuste Fig. 7.13), nos brinda la Ec.(7.11) con $A = 0.0007$ y $a = 2.81$. Las lineas discontinuas verticales en la Fig.7.18 corresponden a $T = T_t + \Delta T(q)$ predichas por este ajuste. La cercana coincidencia con los puntos de crossover para todos los valores de q muestran un buen acuerdo entre estos resultados y los obtenidos mediante la Dinámica de Tiempos Cortos.

Para alcanzar la resolución en temperatura deseada el tamaño del sistema debe ser suficientemente grande, dado que se espera que los efectos de redondeo por tamaño finito decaigan como $1/L$ [129, 137]. Esto se ilustra en el inset de la Fig.7.18 para el caso particular de $q = 9$, donde se puede observar para $L = 128$ un fuerte efecto de tamaño finito. Una estimación *a grosso modo* del tamaño mínimo requerido para reducir el error es $L \approx 1/\Delta T$, y predice un tamaño mínimo $L = 400$ para $q = 9$. Vemos que este efecto de tamaño finito se suprime para tamaños $L \geq 1000$. Más aún, un incremento mayor en el tamaño del sistema no cambia el comportamiento de las curvas cerca de T_t.

No tenemos una estimación de T_{sp}^+ para valores de q arbitrarios, pero una mirada minuciosa y aumentada de las curvas en la Fig.7.17 sugiere que T_{sp}^+ está más cerca de T_t de lo que a su vez está T_{sp}^-. Esto es consistente con el comportamiento observado en la Fig.7.19, donde el crossover ocurre más cerca de T_t que en la Fig.7.18 y también con la pinta asimétrica del lazo de histéresis (Fig.7.15).

Nuestros resultados para $q = 6$ no son concluyentes. A saber, en el brazo de altas energías observamos el crossover, pero la pendiente cambia de 0.6 a 0.8. Tal variación es del mismo orden del error del ajuste por debajo del crossover. Esto es debido a que las fluctuaciones estadísticas en la energía se vuelven muy importantes al nivel de resolución en temperatura requerido ($\Delta T/T_t \leq 10^{-4}$), tal como se observa en la Fig.7.18. Luego, para obtener una respuesta más clara se necesita un muestreo mayor (más muestras, o mayores t_{max} manteniendo δt fijo). Más aún, para realizaciones individuales obtuvimos evidencias de un efecto de tamaño finito al estilo de los del inset de la figura 7.18 para $q = 6$ y $\Delta T/T_t \leq 10^{-4}$ entre sistemas de tamaño $L = 4096$ y $L = 8192$. Lo cuál indica que una determinación convincente del comportamiento de la energía de equilibrio para $q = 6$ muy cerca de T_t requeriría, además, tamaños mayores a los utilizados en las figuras 7.18 y 7.19. La situación es más difícil para el brazo de baja energía, donde no hay una evidencia clara de crossover (ver Fig.7.19). Sin embargo, uno podría

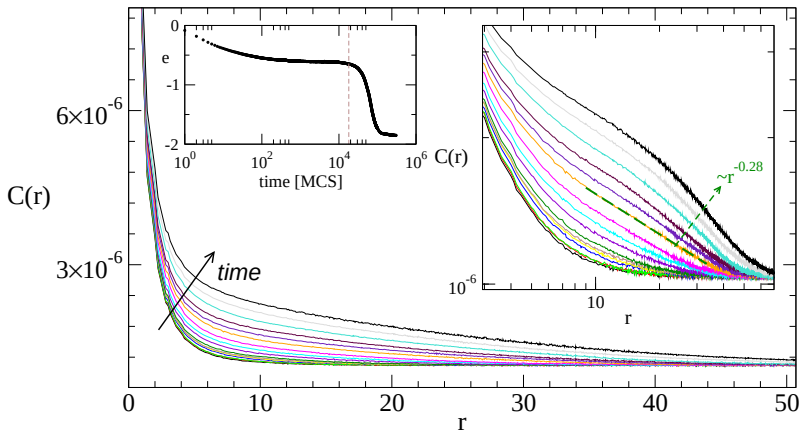


FIGURA 7.20: Correlaciones espaciales en función de la distancia para un sistema con $L = 200$ y $q = 24$ tomadas durante la relajación del sistema después de un quench a $T = 0.987T_t$. Las curvas corresponden a distintos tiempos entre $t = 1000$ y $t = 30000$. En inset derecho se observan las mismas curvas, pero en escala log-log. La curva verde discontinua corresponde a un ajuste tipo ley de potencias de la curva correspondiente a $t_0 = 18000$ (curva llena naranja). En el inset izquierdo vemos la relajación de la energía por spin en función del tiempo. La línea vertical discontinua señala el tiempo $t_0 = 18000$. Las curvas corresponden a promedios sobre 20 muestras.

esperar la existencia de una spinodal superior T_{sp}^{+} ubicada más cerca de T_t que la inferior T_{sp}^{-} y por lo tanto se necesitaría una mayor resolución en temperatura (junto con un mayor muestreo y tamaños más grandes) para dilucidar si para este caso existe metaestabilidad o no.

7.4. Relajación desde el estado metaestable: nucleación

En [102] y en las figuras 7.5 y 7.14 observamos que el mecanismo por el cual el sistema relaja desde el estado metaestable al estado de equilibrio es el mecanismo de *nucleación* (sección 4.1.4). Dijimos también que la distribución de tiempos de nucleación es una distribución ancha, tipo log-normal. Las preguntas que surgen son:¿Cómo aparece el núcleo crítico?¿Cuál es su tamaño característico?.

En principio, la Teoría de Nucleación Clásica (sección 4.1.4) estipula que el núcleo crítico aparece por fluctuaciones térmicas, en un tiempo estocástico t_n que escala según la Ec.4.17. Esto es cierto bajo la suposición de que tenemos una única barrera de energía libre $\Delta F(R)$ bien definida. Como veremos a continuación, éste no parece ser el caso para el modelo de Potts de q estados, al menos no para valores de q no muy grandes.

Analizamos las correlaciones espaciales (a un tiempo fijo) del sistema, en distintos instantes de la evolución, luego de un quench a la zona metaestable. La función de correlación espacial queda definida como,

$$C(r) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{N_r} \sum_r \delta\left(\sigma_i, \sigma_r\right) \right\rangle \tag{7.16}$$

donde la suma sobre i recorre todos los spins de la red y la suma sobre r recorre todos los spins (N_r en total) que estan a una distancia r del spin s_i. Los brakets indican promedio sobre distintas realizaciones del ruido térmico y condiciones iniciales.

En la figura 7.20 observamos correlaciones espaciales en función de la distancia para un sistema con $L = 200$ y $q = 24$, para distintos tiempos durante la evolución. Observamos que, luego de un transitorio, durante un lapso de tiempo que podemos identificar como la duración del plateu de metaestabilidad, $C(r)$ se estabiliza y no depende del tiempo. Sin embargo, en algún momento las correlaciones comienzan a crecer (i.e., $C(r)$ decae más lentamente con la distancia r). Para un tiempo $t_0 = 18000MCS$ podemos identificar un cambio de concavidad en las curvas de $C(r)$ vs. t. A t_0 las correlaciones espaciales decaen como una ley de potencia de la distancia (en cierto rango espacial) y curiosamente este tiempo coincide aproximadamente con el momento de la aparición del núcleo crítico y el desmoronamiento del plateau. Esto puede verse en el inset izquierdo de la figura 7.20, en donde la línea vertical discontinua indica el tiempo $t_0 = 18000MCS$.

Si bien estos datos son preliminares, nuestra interpretación es que el fenómeno del crecimiento de las correlaciones antecede a la aparición del núcleo crítico. Más aún, el crecimiento de las correlaciones hasta el punto de llegar a ser invariantes de escala en un rango de un par de decenas de sitios de red, genera las condiciones para la aparición del núcleo crítico al correlacionar spins en este rango de distancias. Esto constituiría un planteo alternativo para el mecanismo de nucleación, introduciendo "efectos precursores" y abandonando la hipótesis de la aparición *espontánea* del núcleo crítico en el sentido más estricto de la palabra.

En este análisis debemos ser cuidadosos al interpretar resultados que corresponden a promedios sobre varias realizaciones. Podría ocurrir que cada realización individual sufra un proceso de nucleación bien abrupto, con la aparición espontánea del núcleo crítico y una caída del plateau bien marcada; y que el suavizado que observamos en el escape del plateau en el inset izquierdo de la Fig.7.20, sea producto de un promedio sobre realizaciones que nuclean a distintos tiempos. Sin embargo, podemos observar en la Fig.7.5, que corresponde a una realización individual, el mismo suavizado en el escape del plateau; lo que nos

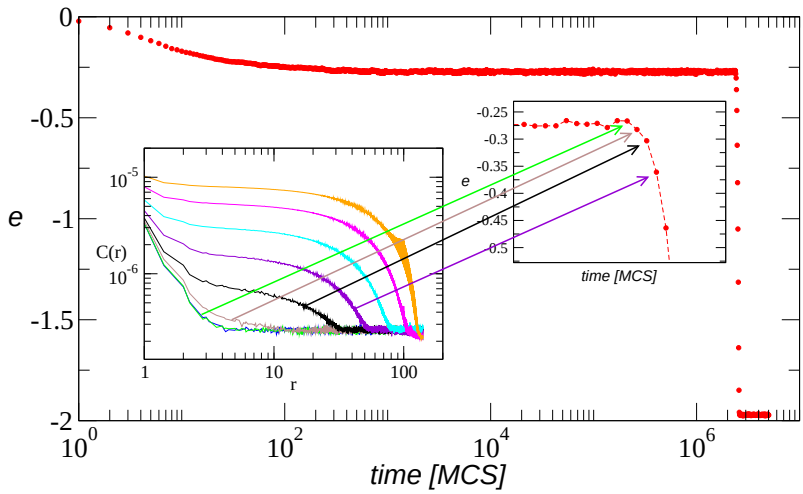


FIGURA 7.21: Realización individual de una muestra con $L = 200$ y $q = 96$ después de un quench a $T = 0.975T_t$. El inset izquierdo ilustra el decaimiento de las correlaciones espaciales en escala log-log para distintos tiempos entre 2.3×10^6 y $2.6 \times 10^6 MCS$. Con flechas de los colores correspondientes, se indica la correspondencia de algunas curvas con los instantes previos y posteriores a la nucleación, señalados en el inset derecho ("zoom" de la región de escape del plateau).

da la pauta de que la argumentación recién presentada es un efecto que ocurre muestra a muestra[5].

Ahora bien, si aumentamos q considerablemente, comenzamos a observar escapes más abruptos desde el plateau de metaestabilidad, como puede apreciarse en la Fig.7.21. Allí observamos la relajación para una realización individual de un sistema con $q = 96$ y $L = 200$, después de un quench a $T = 0.975T_t$. Si bien en este caso los efectos precursores de la nucleación no son tan notorios, aún puede apreciarse la coincidencia del cambio de concavidad de las correlaciones espaciales en la escala log-log, sugiriendo un comportamiento tipo ley de potencias para algún tiempo intermedio no reportado. Al parecer, la barrera energética para la creación del núcleo crítico está bien definida en el límite de q grande, mientras que es difusa, si bien apreciable, y probablemente tiene una estructura rugosa, para valores de q intermedios.

Como test adicional a la existencia e importancia de un núcleo crítico espontáneo, realizamos el siguiente experimento. Tomamos un estado completa-

[5]Para ser rigurosos en nuestro análisis, deberíamos promediar sobre varias realizaciones, pero no sin previamente desplazarlas en el tiempo de manera que cada una quede "centrada" respecto de su tiempo de nucleación.

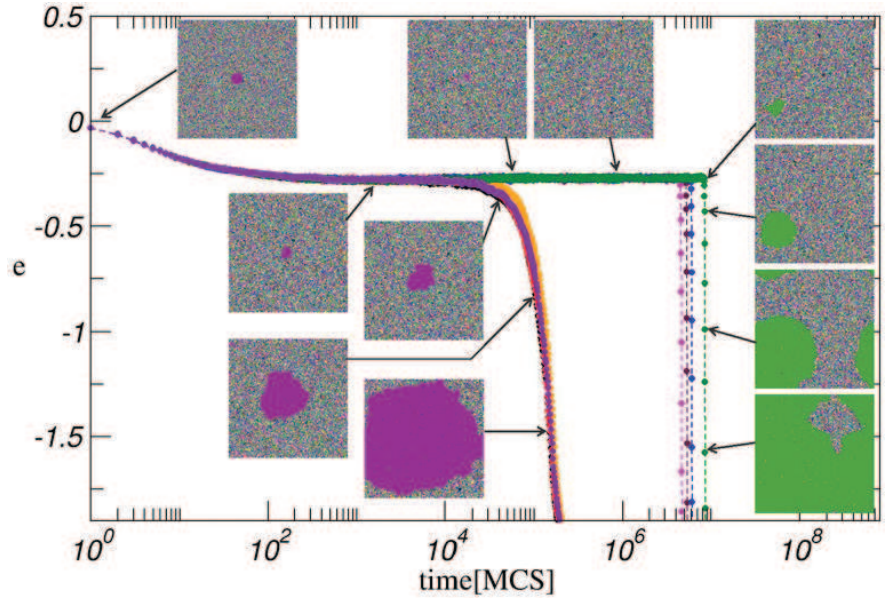


FIGURA 7.22: Relajación de un sistema con $q = 96$, $L = 200$ a $T = 0.975T_t$ a partir de un estado inicial desordenado con excepción de una gota ordenada de radio $R_0 = 9$. Distintas curvas corresponde a distintas realizaciones del ruido térmico. Para algunas de ellas, se presentan imágenes instantáneas del sistema correspondientes a distintos tiempos a modo de ilustración de los estados del sistema. Distintos colores en las imágenes codifican para distintos estados de spin.

mete aleatorio e introducimos "a mano" una gota[6] de radio R_0 (en unidades de sitios de red) de la fase ordenada (spins iguales en uno de los q estados posibles). Debido a las condiciones de contorno periódicas, la posición de la gota es irrelevante. Adoptamos este estado como estado inicial y simulamos la dinámica a temperatura fija $T < T_t$ en la región de metaestabilidad.

De acuerdo con la TNC, deberíamos esperar el siguiente comportamiento: Si el radio R_0 de la gota implantada es mayor al radio R_c del núcleo crítico (ver Ec.4.16) correspondiente a las condiciones impuestas (T, q, L), la gota debería crecer rápidamente ocupando todo el sistema. Por el contrario, si R_0 es menor a R_c la gota debería contraerse ante el avance de la fase metaestable desordenada y desaparecer. En este caso, el sistema estabilizaría en un estado metaestable desordenado a la espera de nuclear al estado de equilibrio. Es decir, la relajación debería proceder en dos tiempos, al igual que cuando partimos del estado completamente desordenado.

[6] Aproximadamente un círculo, dentro de lo permitido por la discretización de la red.

Para nuestra sorpresa, esto no es exactamente lo que ocurre. Para R_0 pequeños la hipótesis se cumple, la gota desaparece y el sistema relaja como si hubiese partido del estado completamente aleatorio. Sin embargo, para R_0 grandes observamos algo diferente a lo esperado. La gota implantada finalmente crece hasta ocupar todo el sistema, pero no lo hace inmediatamente, sino después de un tiempo comparable (aunque menor) al tiempo de nucleación. Es decir, el estado ["gota ferromagnética en un mar paramagnético"] se estabiliza en un plateau durante varias décadas (dependiendo de q y T), y permanece allí hasta cierto momento característico en que se desata el crecimiento de la gota y el sistema relaja al equilibrio. Esto ocurre incluso para gotas tan grandes como $R_0 \sim L/2$.

Distinguimos entonces estos dos casos, levemente diferentes a los de la hipótesis previa (proviniente de la TNC), pero claramente distinguibles entre si:

(a) La gota desaparece y el sistema procede como cuando la condición inicial es aleatoria.

(b) La gota persiste sin crecer durante un tiempo considerable y eventualmente crece, ocupando todo el sistema.

Para distintos valores de R_0 entonces, podemos realizar una estadística sobre distintas realizaciones del ruido térmico y observar cuál de los dos casos aplica. De esta manera podemos definir un radio de crossover R^* tal que para radios $R_0 < R^*$ el sistema procede según el caso (a) y para $R_0 > R^*$, según el caso (b). Para $q = 96$, trabajando con tamaños de $L = 100$ y $L = 200$, encontramos que estados iniciales con gotas de tamaño $R_0 < 7$ desaparecen, mientras que gotas con $R_0 > 10$ persisten. Luego tenemos (más que un único radio) una "región" de crossover $7 \leq R^* \leq 10$. Para R_0 en esta región, algunas muestras proceden según el caso (a) y otras, según el caso (b), como se aprecia en la figura 7.22. Esto resulta en una distribución de tiempos de relajación al equilibrio que presenta dos picos característicos.

Estos resultados refuerzan nuestra interpretación preliminar sobre el mecanismo que realmente desata la relajación al equilibrio a partir del estado metaestable. No alcanza con tener un dominio de tamaño supercrítico, hace falta esperar hasta que las correlaciones en el sistema sean tales que el crecimiento de una gota de la fase ordenada sea favorable. Aparentemente, un cambio de régimen entre distintos tipos de decaimientos de las correlaciones espaciales, llegando a tener un decaimiento algebraico en un rango de distancias, es lo que permite el crecimiento del núcleo crítico. Un estudio riguroso de este fenómeno requiere más simulaciones y un análisis sistemático de la dependencia con los parámetros q, T y L (ver discusión al respecto en el capítulo 9: "Conclusiones").

7.5. Conclusiones del capítulo

Hemos mostrado que es posible definir el punto spinodal a partir del comportamiento de la dinámica de tiempos cortos. Puede utilizarse la STD para detectar un punto en el diagrama de las fases donde la dinámica es crítica (al menos para un tiempo finito). En sistemas de campo medio esto coincide con el spinodal termodinámico definido a partir de la anulación de derivadas segundas de la energía libre; mientras que en sistemas de dimensión finita, sirve como una definición de spinodal, un punto en el cual las medidas de (meta)equilibrio son imposibles (dado que está más allá del límite de metaestabilidad o spinodal cinético). En el modelo de Potts 2-d, vimos que el spinodal definido de esta manera coincide con el pseudospinodal encontrado a partir de ajustes y extrapolaciones de tiempos de relajación de metaequilibrio. Nuestros resultados son consistentes con el comportamiento de escala asociado a una longitud de correlación creciente. En particular, se pueden medir exponentes (pseudo)críticos usando STD, los cuales hemos corroborado en el caso de campo medio con los resultados analíticos.

Para el modelo de Potts este método brinda una temperatura spinodal diferente de la temperatura de transición para todo q (para el cual la transición es de primer orden), incluso en el límite termodinámico. Dado que el spinodal sólo provee una cota para el límite de metaestabilidad, esto no define la cuestión sobre la existencia de una fase metaestable, pero muestra que la aparente convergencia de las temperaturas spinodales y de transición para valores pequeños de q se debe a la naturaleza extremadamente débil de la transición.

Como complemento, la posibilidad de realizar simulaciones numéricas rápidas para tamaños suficientemente grandes, gracias a la implementación del algoritmo en GPUs, nos permitió analizar el problema de la existencia de metaestabilidad en el Potts basados en criterio de Binder. Esto es, decidir sobre la existencia o no de singularidades del calor específico a temperaturas spinodales diferentes (pero muy cerca) de la temperatura de transición.

Nuestros resultados, al menos para $q \geq 9$, proveen una evidencia numérica positiva a cerca de la existencia de metaestabilidad en sistemas muy grandes. Si bien siempre tratamos con sistemas finitos en las simulaciones, estos resultados provienen de mediciones de equilibrio, realizadas con tamaños de sistemas tales que nos hemos librado de los efectos de tamaño finito y las curvas ya no cambian para tamaños mayores. Por lo tanto podemos esperar el mismo comportamiento en el límite termodinámico. Estos resultados se complementan y son consistentes con los valores de las temperaturas spinodales obtenidas a partir de la STD.

Indagamos sobre el fenómeno de nucleación de la fase de equilibrio a partir

de un estado metaestable sobreenfriado en el modelo de Potts. Notamos que, en principio, no basta con lo predicho por la TNC para explicar la fenomenología observada. Si bien, para valores de q muy grandes o en una región muy cercana a T_t nuestras observaciones podrían ser compatibles con la aparición espontánea de un núcleo crítico, observamos en general un fenómeno más complejo. Las correlaciones espaciales comienzan a crecer antes de la aparición del núcleo crítico, dando lugar a la organización colectiva de los spins en un área igual o mayor al tamaño esperado para el núcleo crítico, motivando así la aparición y posterior crecimiento de este último.

Capítulo 8

Relajación a Bajas Temperaturas en el Modelo de Potts de q estados Bidimensional

Estudiamos ahora la dinámica de no-equilibrio del modelo de Potts de q estados en la red cuadrada, luego de un quench a temperaturas por debajo de la temperatura de transición. A partir de un algoritmo de Monte Carlo de tiempo continuo, analizamos el comportamiento a tiempos largos de la energía y el tiempo de relajación para un amplio rango de temperaturas de quench y tamaños del sistema. Para $q > 4$ encontramos la existencia de distintos regímenes dinámicos, de acuerdo al rango de la temperatura de quench. A temperaturas bajas (pero finitas) y tiempos muy largos, el crecimiento de dominios tipo Lifshitz-Allen-Cahn se ve interrumpido con probabilidad finita cuando el sistema queda atascado en estados metaestables[1] de no-equilibrio altamente simétricos, los cuales inducen activación en el crecimiento de dominio, en concordancia con una vieja predicción de Lifshitz [JETP **42**, 1354 (1962)]. Incluso, si la temperatura es muy baja, el sistema queda siempre atrapado a tiempos cortos en estados metaestables altamente desordenados con tiempo de vida finito, los cuales han sido identificados como estados vitrosos. Analizamos en detalle las propiedades de scaling de tamaño finito de los distintos tiempos de relajación al equilibrio involucrados, así como también, su dependencia con la temperatura.

Mayoritariamente, este capítulo está basado en nuestro trabajo [Ferrero & Cannas, *Phys. Rev. E* **76**, 031108 (2007)]. Hacia el final del capítulo, un resultado relacionado al estado de muy bajas temperaturas forma parte de un trabajo realizado en colaboración con el Ms. Miguel Ibañez de Berganza y los Dres. Vittorio Loreto y Alberto Petri de la Università di Roma (Italia) [Ibañez de Berganza *et al. Eur. Phys. Jour. Special Topics* **143**, 273 (2007)].

8.1. Introducción

El problema de la cinética de crecimiento de dominios en sistemas con estados fundamentales degenerados atrajo mucha atención en el pasado [57, 58, 93, 138–142]. En los primeros trabajos sobre el tema, Lifshitz [93] y luego Safran [138] abrieron la discusión acerca de los efectos de procesos activados en el crecimiento de dominios. Sugirieron que sistemas d-dimensionales con degeneración de q estados podían quedar atrapados en estados metaestables locales para $q \geq d+1$, lo cual frenaría apreciablemente la cinética de relajación. Su argumento (en dos dimensiones) es que una estructura hexagonal de dominios tipo "panal de abejas" (*honeycomb*) es estable ante pequeñas distorsiones de las interfaces, ya que esas distorsiones no aumentan la energía libre de la interfase. Se necesitan, entonces, grandes distorsiones producidas por fluctuaciones para mover las interfaces y

[1] en el sentido puramente cinético, ver Sec.2.3.2

por lo tanto el proceso de crecimiento de dominio se vuelve activado. El prototipo de un sistema con esas características es justamente el modelo de Potts de q-estados (en ausencia de campo externo) con Hamiltoniano (3.12).

Sahni *et al.* [139,140] realizaron simulaciones de Monte Carlo (MC) con dinámica de Glauber para valores de q hasta 64 en redes cuadradas y traingulares de tamaños hasta $N = 200^2$ sitios y escalas temporales del orden de 10^4 pasos de Monte Carlo (MCS). En la red cuadrada encontraron evidencias de configuaraciones metaestables compuestas por cuadrados de diferentes colores (i.e., diferentes valores de q) que congelan la dinámica a $T = 0$. Viñals y Grant [57] obtuvieron resultados similares en la red cuadrada. Incluso, postularon que esas configuraciones congeladas sólo dominaban efectivamente a $T = 0$ y que el crecimiento a temperaturas finitas no estaba limitado por procesos activados [57]. Por lo tanto, para tiempos suficientemente largos, el tamaño lineal promedio debería seguir la ley de Lifshitz-Allen-Cahn (LAC) $\ell(t) \sim t^{1/2}$. Éste parece ser el caso para la red triangular, para la cual Grest y colaboradores [58] reportaron resultados usando simulaciones de MC con $N = 1000^2$ sitios y valores de q tan grandes como $q = 64$ a temperaturas muy bajas, los cuales son consistentes con el comportamiento LAC para cualquier valor de q, al menos para escalas temporales hasta 10^4 MCS. Resultados analíticos en modelos *coarse grained* también confirman esos resultados [142]. Sin embargo, las escalas temporales consideradas en esos trabajos son muy cortas como para excluir la existencia de procesos activados del tipo de los predichos por Lifshitz [93] y Safran [138].

Por otro lado, trabajos más recientes [143–145] acerca de las configuraciones congeladas encontradas en la red cuadrada [57, 139, 140] mostraron que el sistema se queda trabado en esos estados a escalas temporales mayores a 10^4 MCS. El atascamiento también ocurre a temperaturas bajas aunque finitas [136], sin embargo en ese caso los estados metaestables presentan un tiempo de vida finito que, como veremos, se incrementa con q. Esos trabajos muestran también que la naturaleza de esos estados metaestables altamente desordenados está más relacionada a un estado tipo vítreo [136, 143–145] que al tipo de configuraciones predichas por Lifshitz [93] y Safran [138]. Nos referiremos de ahora en adelante a esos estados como los estados vítreos o vitrosos.

Nos concentramos en este capítulo principalmente en el caso de $q = 9$ (en la red cuadrada con $N = L \times L$ sitios y condiciones de contorno periódicas). Algunos resultados complementarios se presentan para otros valores de q. La implementación de un algoritmo de Monte Carlo de Tiempo Continuo o técnica de *n-fold* [146,147], nos permitió analizar sistemas de hasta $L = 500$ y escalas temporales de 10^9 to 10^{14} MCS con una buena estadística. Nuestra implementación del algoritmo de Monte Carlo de Tiempo Continuo se describe en el apéndice B.

Los principales resultados de este capítulo pueden resumirse de la siguiente manera: luego de un quench desde temperatura infinita a temperaturas T por debajo de la temperatura de transición T_t, notamos la existencia de diferentes regímenes dinámicos de relajación, de acuerdo al rango de temperatura de quench.

En primer lugar hay alguna temperatura característica $T^\dagger < T_t$, tal que para $T^\dagger < T < T_t$ el simple proceso de coarsening domina la relajación (esto es, el crecimiento de dominios sigue la ley de LAC incluso a tiempos largos), excepto muy cerca de T_c, donde aparecen evidencias de un mecanismo de nucleación, tal como hemos comentado en el capítulo anterior.

Para $T < T^\dagger$ encontramos que a escalas temporales grandes (i.e., mucho más largas que las consideradas en trabajos anteriores) la relajación de LAC se ve interrumpida cuando el sistema queda atrapado en estados metaestables altamente simétricos con probabilidad finita; es decir, para una fracción importante de realizaciones del ruido térmico que no decrece a medida que aumenta el tamaño del sistema.

Encontramos dos tipos distintos de estados bloqueados: estados de bandas y estructuras tipo panales de abeja; estás últimas son configuraciones compuestas por polígonos irregulares de seis lados de diferentes colores. Los estados de bandas están compuestos por dos dominios ferromagnéticos macroscópicos separados por paredes planas paralelas a los ejes coordenados y han sido observados previamente en el modelo de Ising [108, 148–151] ($q = 2$) at $T = 0$. Para $q \geq 3$ y $T = 0$ la probabilidad de alcanzar un estado de bandas se vuelve cero en el límite termodinámico [108]; vimos que temperaturas bajas pero distintas de cero permiten que esa probabilidad sea finita. La presencia de las estructuras tipo panales en el modelo de Potts de q estados, hasta donde sabemos, no había sido reportada anteriormente en la literatura y concuerda con las predicciones de Lifshitz [93]. Cuando el sistema alcanza ya sea el estado de bandas o el estado tipo panal la dinámica se vuelve activada.

Finalmente, encontramos una temperatura $T_g \ll T_t$ tal que, para toda $T < T_g$ el sistema siempre queda atrapado a tiempos intermedios en un estado vítreo del estilo de los reportados previamente [136, 143–145] para otros valores de $q > 4$. Vimos que para $q = 9$ estos estados presentan un tiempo de vida finito (i.e., independiente del tamaño del sistema) con una barrera de energía bien definida asociada a los mismos.

Por otro lado, los trabajos recién mencionados, proponen describir la dinámica de ordenamiento del sistema después un quench a temperatura cero, a partir de una ley de Lifshitz-Allen-Cahn "no-homogénea", la cuál implica que los dominios no crecen indefinidamente, sino que el tamaño característico converge a

un valor límite a tiempos largos. Ibañez de Berganza *et al.* [136] observaron para $q = 7$ a temperatura finita $T = 0.1$ que el sistema ordena de tal forma que la ley LAC no-homogénea válida a temperatura cero se respeta, pero sólo hasta un tiempo característico que depende de la temperatura, luego del cual el tamaño medio de dominio vuelve a crecer. Estudiamos aquí esta propiedad para distintos valores de q a temperaturas finitas determinando el scaling de los coeficientes involucrados en la ecuación LAC no-homogénea.

Analizamos también las propiedades de scaling de los tiempos característicos asociados con diferentes procesos de relajación, así como la probabilidad de alcanzar un estado de bandas o tipo panal para grandes valores de q.

Verificamos que cualitativamente se observa el mismo escenario cuando usamos condiciones de contorno abiertas en lugar de periódicas.

Como vimos en el capítulo 3, más allá de su interés teórico, el modelo de Potts de q estados es utilizado para simular la dinámica de una gran variedad de sistemas, como espumas [73, 84], crecimiento de granos en materiales [152, 153] y células biológicas [76]. Los resultados aquí presentados ayudan a establecer bajo qué condiciones es posible alcanzar el equilibrio y brindan un panorama general de los distintos escenarios de relajación presentes a bajas temperaturas.

8.2. Relajación en el modelo de Potts

Estudiamos la evolución bajo una dinámica tipo A (parámetro de orden no conservado) del sistema descripto por el Hamiltoniano (3.12), después de un quench desde temperatura infinita (i.e., una configuración inicial completamente aleatoria) a una temperaturas por debajo de la crítica. La mayoría de nuestros análisis en este capítulo se concentran en el caso de $q = 9$ para el cual de la Ec.(3.15) tenemos $T_t = 0.721347\ldots$ Algunos cálculos complementarios se realizaron para $q = 2, 3, 4, 5, 15, 20, 30$ y 48.

Nos concentramos principalmente en el comportamiento de dos cantidades: la energía promedio por spin $e(t) \equiv \langle H(t) \rangle / N$ como función de t (en donde el promedio se tomó sobre distintas configuraciones iniciales y distintas realizaciones del desorden) y el *tiempo de equilibrado* [2] τ. Este último se define como el tiempo en el cual la energía instantánea cae por debajo de cierto umbral. Dicho umbral se eligió como la energía de equilibrio para la temperatura correspondiente más una desviación estándar; cantidades que fueron previamente calculadas con un

[2] Abusando de las bondades del alfabeto, utilizamos ahora τ para representar tiempos, y no temperaturas o campos reducidos como en capítulos anteriores.

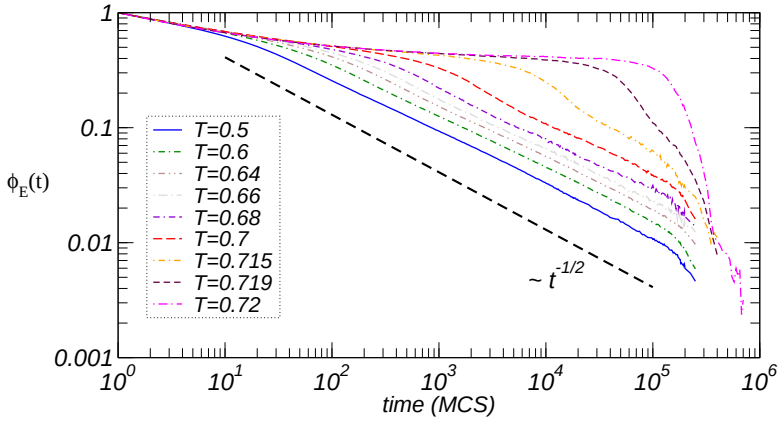


FIGURA 8.1: Función de relajación $\phi_E(t)$ para $L = 300$, $q = 9$ y temperaturas entre $T = 0.5$ (abajo) y $T = 0.72$ (arriba).

set de simulaciones comenzando del estado ordenado y dejando al sistema equilibrar.

Para comparar el comportamiento de la energía promedio por spin $e(t) = \langle H \rangle / N$ a diferentes temperaturas, primero introducimos la función de relajación (o exceso de energía normalizado)

$$\phi_E(t) \equiv \frac{e(t) - e(\infty)}{e(0) - e(\infty)} \tag{8.1}$$

donde $e(\infty)$ es la energía de equilibrio.

En la Fig.8.1 mostramos el comportamiento típico de $\phi_E(t)$ para $L = 300$ y temperaturas entre 0.72 y 0.5 ($T_t = 0.721347\ldots$). Para temperaturas suficientemente cerca de T_t ($0.715 < T < T_t$) vemos que el sistema claramente se detiene en un estado metaestable de altas energías. Como vimos en el capítulo anterior, este es un estado de cuasi-equilibrio desordenado (i.e., paramagnético) relacionado a la naturaleza de primer orden de la transición, que según nuestras evidencias numéricas persiste en el límite termodinámico. Respecto a la dinámica de no-equilibrio, este estado metaestable se manifiesta como un plateau en las gráficas de energía o magnetización versus tiempo. Este plateau susbsiste durante un período que puede abarcar varias décadas en el tiempo, dependiendo de T y q. En este régimen, el sistema relaja del estado metaestable al estado de equilibrio, mediante el mecanismo de nucleación (ver figuras 7.5 y 7.14 para realizaciones individuales de e vs. T en el capítulo anterior).

Para temperaturas $T < 0.715$ vemos que el *plateau* de metaestabilidad desaparece y la función de relajación decae (después de un pequeño transiente) para todas las temperaturas como $\phi_E(t) \sim t^{-1/2}$. Dado que el exceso de energía respecto al estado de equilibrio en un proceso de crecimiento de dominios está dado por la energía promedio de las paredes de dominio, un cálculo sencillo muestra que $\phi_E(t) \sim 1/\ell(t)$, siendo $\ell(t)$ el tamaño lineal de dominio promedio. Luego, el comportamiento de la Fig.8.1 es consistente con la ley de Lifshitz-Allen-Cahn (Ec.4.8 con $n = 1/2$). Como mostraremos más adelante, las propiedades del scaling de tamaño finito del tiempo típico de equilibrado para este rango de temperaturas, también es consistente con la ley de Lifshitz-Allen-Cahn.

8.2.1. Relajación a temperaturas intermedias y estados bloqueados: caracterización y scaling

Introducimos una cantidad que llamaremos "tiempo de equilibrado" τ, definido como el tiempo en el cual la energía instantánea cae por debajo de cierto umbral, elegido como el valor de equilibrio de la energía para los parámetros externos fijados, más una desviación estándar. Para diferentes valores de T y L, medimos para muchas muestras independientes el tiempo de equilibrado y calculamos la distribución de probabilidad de τ, el histograma normalizado $P(\tau)$. En la Fig.8.2 vemos el comportamiento típico de $P(\tau)$ para un tamaño intermedio ($L = 100$) y diferentes rangos de temperaturas. Los distintos regímenes dinámicos ya se aprecian en esta figura, como describimos a continuación.

Suficientemente cerca de T_t ($T = 0.719$ en la Fig.8.2a), $P(\tau)$ exhibe un pico bien definido centrado en un tiempo característico $\tau_{nucl} \sim 10^5$ MCS, el cual está asociado a un mecanismo de relajación basado en nucleación mencionado en el capítulo anterior.

Cuando la temperatura decrece por debajo de cierta temperatura[3] T_n con $0.715 < T_n < T_t$, este pico es repentinamente reemplazado por otro, centrado en un valor característico τ_1, el cuál es alrededor de un orden de magnitud más chico que τ_{nucl} y permanece casi independiente de la temperatura en el rango $0.3 < T < 0.715$. En el rango de temperaturas $0 < T \leq 0.2$ (ver Fig.8.2b), τ_1 muestra una fuerte dependencia con la temperatura. Para temperaturas menores a T_n (ver Fig.8.2a), $P(\tau)$ desarrolla una cola larga a derecha; esta cola se transforma en un pico distinto, centrado en un nuevo tiempo característico τ_2, para temperaturas $T < T^{\dagger} \approx 0.6$. Éste crece exponencialmente a medida que la temperatura decrece.

[3] La tempratura T_n viene a ser acá el límite de metaestabilidad (o spinodal cinético), no es necesariamente igual a $T_{sp}^{(-)}$ pero está acotada por esta última.

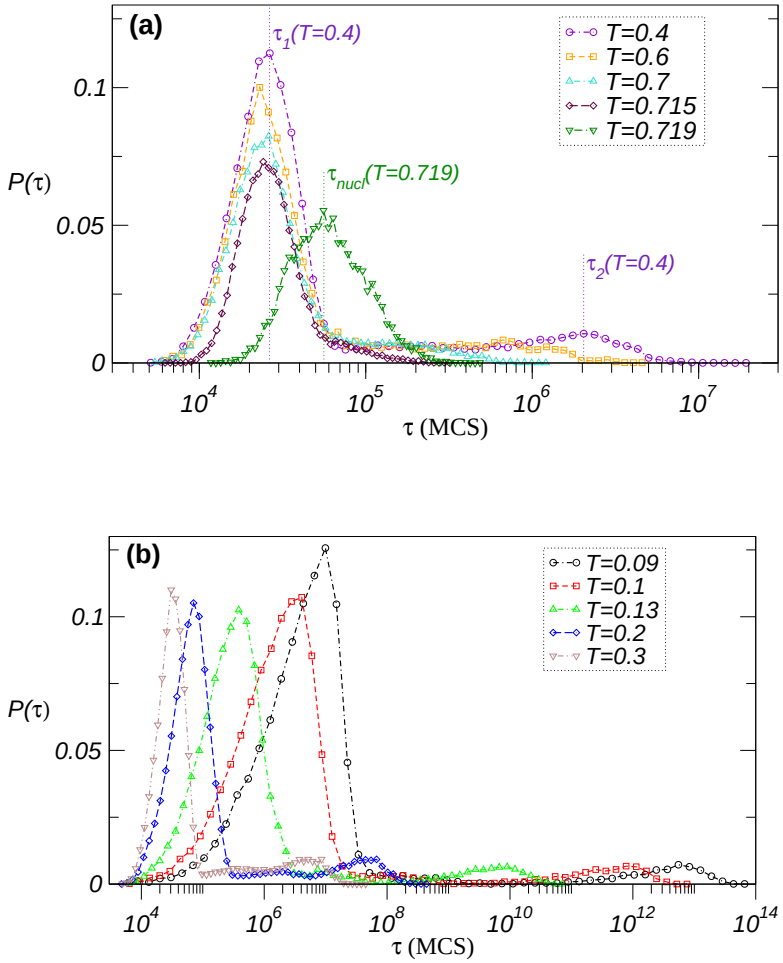


FIGURA 8.2: Distribución de probabilidad del tiempo de equilibrado $P(\tau)$ para $L = 100$ and $q = 9$. (a) Temperaturas desde $T = 0.4$ (arriba) hasta $T = 0.719$ (abajo); (b) temperaturas desde $T = 0.3$ (izquierda) to $T = 0.09$ (derecha).

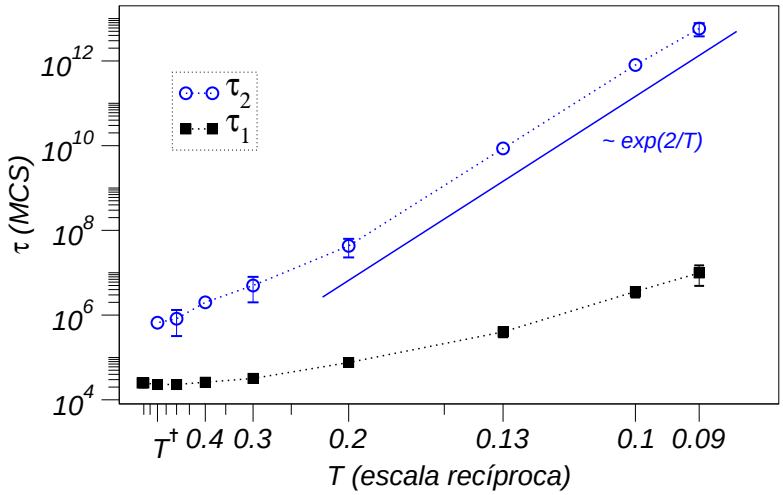


FIGURA 8.3: Tiempos característicos de relajación τ_1 y τ_2 vs. $1/T$ para $L = 100$ y $q = 9$; los mismos comportamientos cualitativos se observan para otros tamaños de sistema. Las líneas continuas son guías para el ojo.

Este comportamiento señala la existencia de dos fenómenos diferentes afectando la relajación a diferentes escalas de tiempo, donde $T^\dagger$ actúa como una referencia, marcando el punto de crossover entre los dos regímenes. Los comportamientos con la temperatura de τ_1 y τ_2 están resumidos en el gráfico tipo Arrhenius de la Fig.8.3.

Mostraremos que τ_1 está asociado con un proceso de coarsening simple que sigue la ley LAC para todo tiempo, mientras que τ_2 está asociado a procesos en donde el sistema se queda atrapado en estados metaestables de bandas, compuestos por dos dominios ferromagnéticos cuyas paredes son paralelas a uno de los ejes coordenados, como se muestra en el ejemplo de la Fig.8.4.

Este tipo de estados metaestables ha sido observado con anterioridad en el modelo de Ising bidimensional ($q = 2$) a temperatura cero, en donde un estado como este queda congelado [108, 148–151]. A temperatura finita, los dominios de los estados de bandas realizan un movimiento aleatorio paralelo en dirección perpendicular a las paredes. Luego, en un sistema finito, esos estados relajan al equilibrio cuando ambas paredes colapsan. Spirin *et al.* [149] mostraron que el mecanismo básico para el movimiento paralelo de una pared de dominio lisa es las creación de un "diente", esto es, el flipeo de uno de los spins adyacentes a la pared. Dado que después de flipear el spin sus vecinos en la dirección de la pared pueden flipear sin costo energético (ver Fig.8.5), la barrera de energía para la crea-

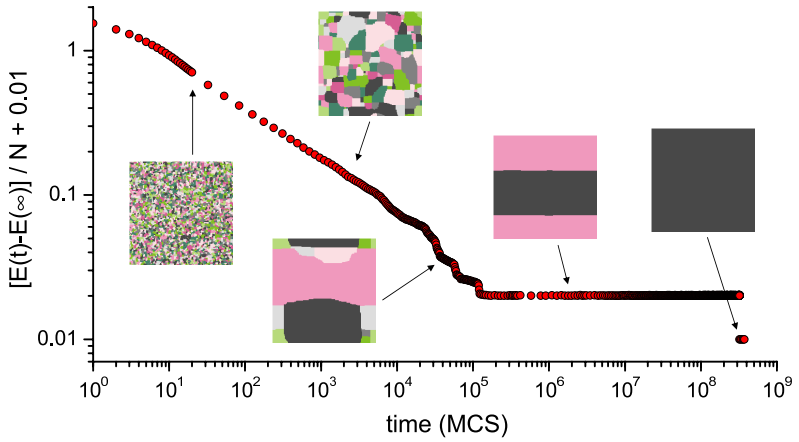


FIGURA 8.4: Energía por spin como función del tiempo y configuraciones típicas en una realización del ruido estocástico cuando el sistema queda atrapado en una configuración de bandas ($L = 200$, $q = 9$ y $T = 0.2$). Distintos colores codifican diferentes valores de spin $s_i = 1, \ldots, 9$

ción de un diente es 2 (en unidades de la constante de acople J) para el modelo de Potts con $q = 2$ (o 4 para el modelo de Ising). Para $q > 2$, el costo energético de cualquier otro movimiento (incluyendo un flipeo a un tercer color diferente al de los dominios) es mayor. Luego, una vez que fue alcanzado el estado de bandas, el tiempo necesario para relajar debe ser básicamente independiente de q y esto es consistente con el comportamineto tipo Arrhenius $\tau_2 \sim e^{2/T}$ observado en la Fig.8.3.

De la Fig.8.3 notamos también que para un amplio rango de temperaturas $T < T_n$ (aproximadamente hasta temperaturas cercanas a $T \approx 0.2$), τ_1 permanece prácticamente independiente de T, consistentemente con un proceso de coarsening común; mientras que a bajas temperaturas vemos un crossover a un comportamiento activado, que será analizado más adelante.

Mediante el scaling de tamaño finito de las distintas cantidades observadas podemos entender mejor la variedad de mecanismos involucrados en la relajación. En la Fig.8.6 mostramos el comportamiento típico de $P(\tau)$ para distintos tamaños del sistema a temperatura fija $T = 0.2$. Lo primero que notamos es que la estructura de doble pico sobrevive en el límite de L grande. Más aún, la relación entre las áreas bajo los picos se vuelve constante en ese límite. La misma propiedad se observa para temperaturas mayores, subiendo hasta $T^{\dagger}$. Analiza-

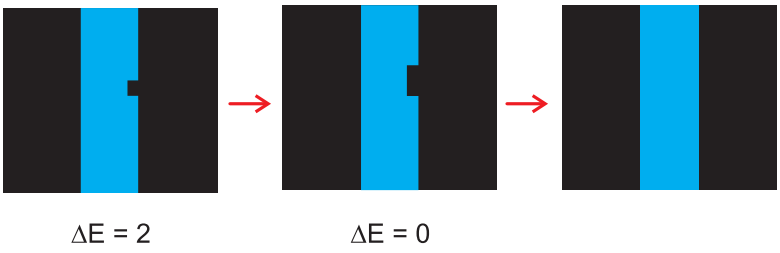


FIGURA 8.5: Relajación de un estado de bandas a temperatura cercana a cero, pero finita. (izquierda) nucleación de un diente, con costo energético $\Delta E = 2$, (centro) crecimiento difusivo del diente sin costo energético, (derecha) el diente alcanza el tamaño del sistema, luego la pared avanza un paso hacia la izquierda. La repetición de este proceso lleva eventualmente a la desaparición de una de las bandas. Adaptado de [108]

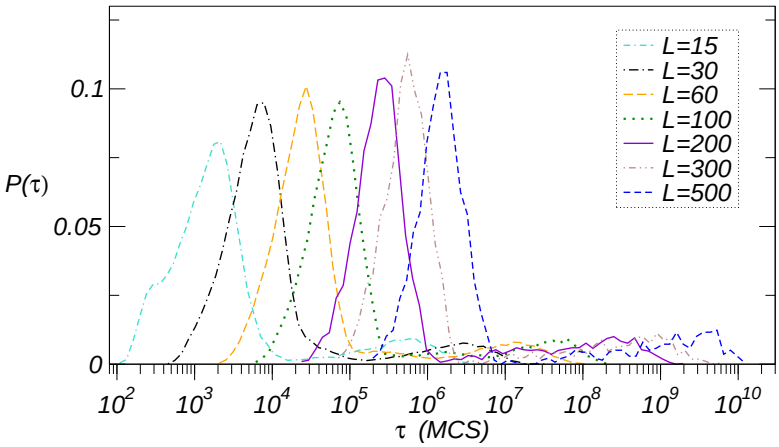


FIGURA 8.6: Distribución de probabilidad del tiempo de equilibrado $P(\tau)$ para $T = 0.2$, $q = 9$ y tamaños de sistema desde $L = 15$ (izquierda) a $L = 500$ (derecha).

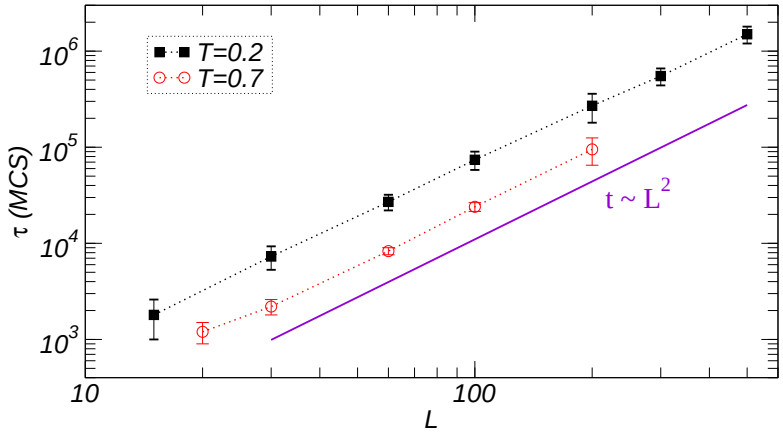


FIGURA 8.7: Tiempo característico de relajación τ_1 vs. L para $q = 9$ y distintas temperaturas. Las líneas de puntos son guías para el ojo.

remos esto en más detalle sobre el final de esta sección. Consideremos ahora el scaling de tamaño finito de los tiempos de relajación al equilibrio.

De la Fig.8.7 vemos que $\tau_1 \sim L^2$ para un amplio rango de temperaturas, tanto por encima como por debajo de $T^\dagger$. Esto es también consistente con un proceso de coarsening simple, en donde el tiempo de equilibrado se alcanza cuando $\ell(\tau) \sim \tau^{1/2} \sim L$.

Analicemos ahora el scaling de tamaño finito de τ_2. Spirin *et al.* [108] sugieren que, a temperaturas suficientemente bajas el movimiento de una interfase plana está dominado por procesos que involucran la creación de un único diente. Una vez creado el diente, éste realiza una caminata aleatoria (ensanchándose y achicándose) hasta que, o bien desaparece o bien cubre una línea entera; proceso que se esquematiza en la figura 8.5. El tiempo típico necesario para esto último escala como [108] L. Este mecanismo lleva a un movimiento tipo caminata aleatoria de ambas paredes; de modo que tienen que haber típicamente L^2 de esos eventos de saltos hasta que las paredes se encuentren, con lo que el tiempo de relajación deberá escalar como [108] L^3.

Sin embargo, este argumento sólo sirve para tamaños pequeños. Una vez que un diente es creado, la probabilidad de creación de un nuevo diente a lo largo de la interfase, antes de que el primer diente cubra toda la línea, crece con el tamaño del sistema; por lo tanto, el tiempo típico para el salto en una unidad de sitio de toda una interfase deberá crecer más lento que linealmente con L y, consecuentemente, τ_2 escalará más lento que L^3. Esto puede apreciarse en el claro crossover de $\tau_2 \sim L^3$ a $\tau_2 \sim L^\omega$ con $\omega < 3$ alrededor de $L = 15$, observado en

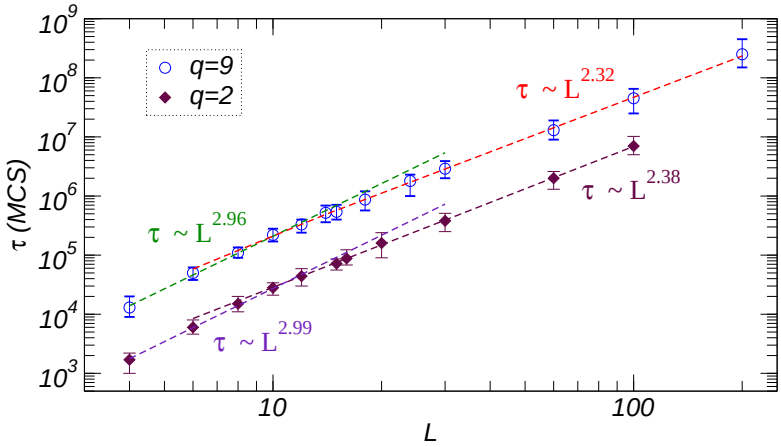


FIGURA 8.8: Tiempo característico de relajación τ_2 vs. L para $T = 0.2$ y diferentes valores de q. Las líneas de entrecortadas corresponden a ajustes lineales.

la Fig.8.8, tanto para $q = 2$ como para $q = 9$ (el mismo efecto se observa para cualquier temperatura $T \leq 0.2$).

Los estados de bandas aparecen para todo el rango de temperaturas por debajo de $T^{\dagger}$, pero para temperaturas $T > 0.2$ los movimientos de las paredes ya no están dominados por los eventos de saltos de un sitio. En lugar de eso, una observación directa de las configuraciones de spin durante la relajación, muestra que a temperaturas cercanas a $T^{\dagger}$ los movimientos de las paredes de dominio (para tamaños grandes) recuerdan a movimientos de líneas elásticas sujetas a un ruido aleatorio. Luego, la dependencia de τ_2 con la temperatura se aleja del comportamiento $e^{2/T}$, como puede verse en la Fig.8.3.

Sin embargo, el scaling de tamaño finito $\tau_2 \sim L^{\omega}$ persiste aún hasta temperaturas del orden de $T^{\dagger}$, donde el exponente ω muestra un marcado crecimiento con la temperatura, alcanzando valores levemente por encima de 3 a medida que T se aproxima a $T^{\dagger}$ (ver Fig.8.9). Esos valores del exponente pueden ser entendidos con el siguiente argumento. Supongamos que cada línea se comporta como una cadena de L masas unitarias unidas por resortes, limitadas a moverse a lo largo de la dirección perpendicular a la pared y sujetas a un ruido blanco independiente. Resolviendo la correspondiente ecuación de Langevin en el límite sobre-amortiguado, un cálculo simple muestra que la distancia entre los centros de masa de ambas cadenas, realiza un movimiento browniano con un coeficiente difusión efectivo que escala como $D \sim L^{-1}$. Dado que la distancia entre paredes es del orden de L, esto implica que el tiempo típico necesario para que las

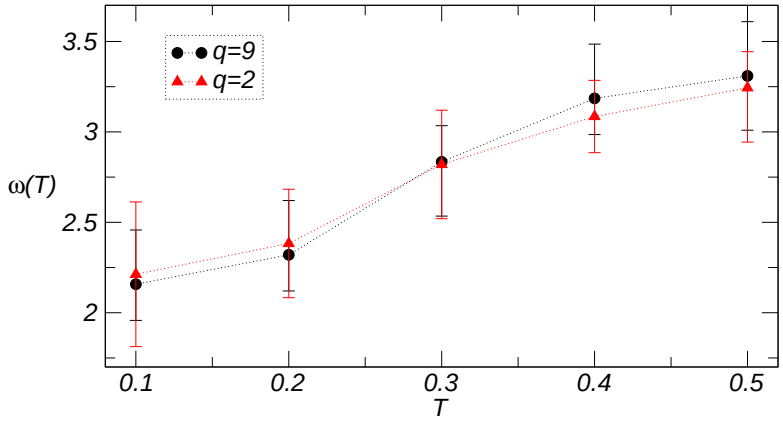


FIGURA 8.9: Exponente del scaling de tamaño finito ω del tiempo característico de relajación τ_2 como función de T para distintos valores de q. Las líneas punteadas son guías para el ojo.

paredes se encuentren debe escalar aproximadamente como L^3. Para $q = 2$ Lipowski [148] mostró que este scaling vale incluso para valores de la temperatura relativamente grandes ($T/T_t(2) \approx 0.8$). El resultado de la Fig.8.9 sugiere que las propiedades de scaling de τ_2 son independientes de q, mostrando que la degeneración del estado fundamental no tiene influencia en el proceso de relajación desde el estado de bandas.

Regresemos a la distribución de probabilidad del tiempo de equilibrado $P(\tau)$. Otro punto a remarcar en esta distribución, para temperaturas $T < T^{\dagger}$, es que el pico derecho se ensancha para tamaños de sistema grandes. Para mostrar esto, volvemos a graficar $P(\tau)$ para $L = 300$ y $T = 0.2$ en la Fig.8.10 (linea llena). Una inspección cuidadosa de procesos individuales muestra que, ese pico ancho está asociado con dos tipos diferentes de configuraciones metaestables: las de bandas -que ya hemos descripto- y otras de una estructuras tipo panal de abejas. Estas últimas se componen de dominios poligonales macroscópicos de diferentes colores de seis lados irregulares (ver inset de la Fig.8.10), donde los ángulos entre dominios en los puntos triples de encuentro fluctúan alrededor de 120^o. Estos estados concuerdan con una predicción de Lifshitz [93] para todo $q \geq 3$, por lo tanto los llamaremos estados Lifshitz.

A partir del cálculo del tiempo de equilibrado partiendo directamente de las configuraciones Lifshitz y de los estados de bandas, verificamos que el pico ancho de $P(\tau)$ de hecho es una superposición de dos picos, cada uno de ellos con

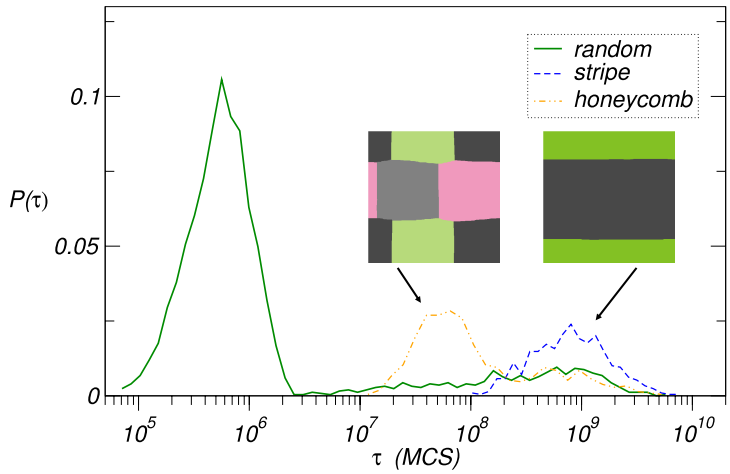


FIGURA 8.10: Distribución de probabilidad del tiempo de equilibrado $P(\tau)$ comenzando desde diferentes configuraciones iniciales para $L = 300$, $T = 0.2$, $q = 9$ (normalización arbitraria). En el inset se muestran imágenes de los estados bloqueados típicos a los tiempos correspondientes.

su propio máximo distintivo a tiempos característicos, τ_2 para los estados de bandas y τ_3 para los Lifshitz (ver Fig.8.10). Los estados Lifshitz sólo son detectables para tamaños de sistema $L \geq 100$. De hecho, para sistemas pequeños, aparecen algunos vértices triples aislados entre paredes de dominio planas del tipo de los predichos por Lifshitz, pero sólo para tamaños grandes es posible estabilizar las estructuras tipo panal completas durante escalas de tiempos detectables (i.e., mayores al tiempo de coarsening característico).

Para determinar las propiedadesa de escala de τ_3, calculamos la distribución de probabilidad del tiempo de escape, comenzando desde una configuración muy próxima a un estado Lifshitz, es decir, desde una configuración tipo panal de cuatro colores casi perfecta (la conmensurabilidad con el tamaño del sistema hace que no siempre sea posible elegir hexágonos perfectos), para distintos valores de L y T. Verificamos que el sistema rápidamente relaja desde esa configuración a un estado Lifshitz (como el mostrado en la Fig.8.10) desde el cual puede o bien relajar directamente al estado de equilibrio, o bien pasar primero a un estado de bandas dando lugar al segundo pico en la distribución de probabilidad (ver Fig.8.10). El pasaje de una misma realización individual por un estado Lifshitz y luego por un estado de bandas es frecuente a temperaturas bajas; mostramos un ejemplo en la figura 8.11. Por completitud, calculamos también la distribución de probabilidad del tiempo de escape comenzando desde una configuración de

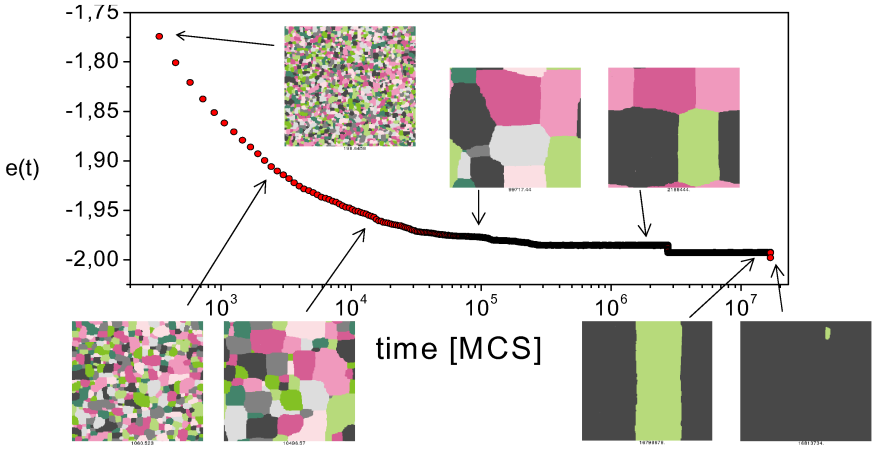


FIGURA 8.11: Energía por spin como función del tiempo y configuraciones típicas en una realización del ruido estocástico cuando el sistema queda atrapado en una configuración tipo panal o estado de Lifshitz y al escapar de éste vuelve a quedar atrapado, esta vez en un estado de bandas ($L = 300$, $q = 9$ y $T = 0.3$). Distintos colores codifican diferentes valores de spin $s_i = 1, \ldots, 9$

bandas perfecta de dos dominios idénticos, el resultado también se muestra en la Fig.8.10.

En la Fig.8.12 se muestra la dependencia con la temperatura de τ_3, donde vemos que muestra un claro comportamiento Arrhenius con una barrera de activación de alto 1, que es la mínima barrera posible de energía asociada con un spin flip. Esto puede entenderse si analizamos el mecanismo básico subyacente a la relajación de los estados Lifshitz.

Observamos que los estados Lifshitz se "rompen" cuando dos vértices del borde de un hexágono colapsan. El movimiento de un vértice, con el consecuente desplazamiento de las paredes que convergen en dicho vértice, ocurre a través de una serie de eventos aleatorios de salto. En la Fig.8.13 mostramos un ejemplo del salto de un vértice un sitio hacia la derecha; un salto de un sitio en la otra dirección implica un proceso similar con el mismo costo energético. El movimiento de un vértice comienza con la creación de un diente, flipeando uno de los spins localizados en los sitios vecinos al vértice, como se indica en la Fig.8.13b. Este movimiento tiene un costo energético de una unidad. Una vez que el diente fue creado, los spins vecinos en las tres paredes convergentes son libres de moverse sin costo energético (ver Figs.8.13c y 8.13d), generando un movimiento difusivo

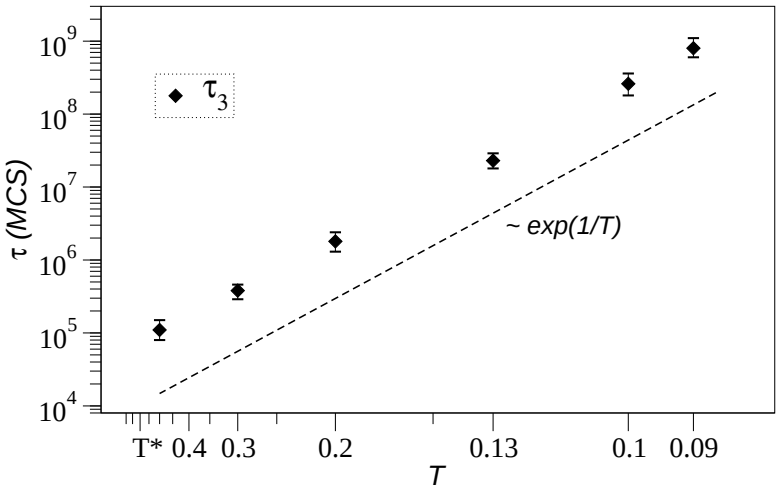


FIGURA 8.12: Tiempo característico de relajación τ_3 vs. temperatura para $q = 9$ y $L = 100$; la línea a trazos es una guía para el ojo.

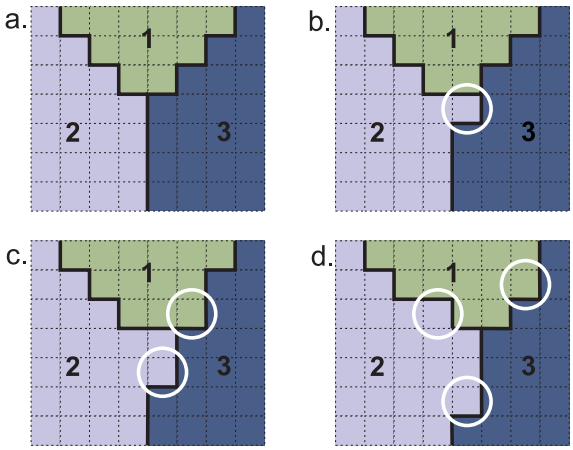


FIGURA 8.13: Mecanismo básico de relajación de un estado Lifshitz a bajas temperaturas. El círculo en (b) resalta la creación de un diente en el vértice de (a), flipeando un spin $2 \to 3$. Los círculos en (c) y (d) ejemplifican spins que pueden flipear sin costo energético a lo largo de las tres paredes convergentes. El preceso completo llevará al salto de toda la estructura (vértice más paredes) y en última instancia al colapso de dos vértices.

del diente a lo largo de las tres líneas que puede terminar en el desplazamiento de toda una pared. Este movimiento por saltos de los vértices, en última instancia lleva al colapso de dos de ellos y a la consecuente desaparición del estado Lifshitz. El mecanismo completo es similar al descripto por Spirin *et al.* [149] en el caso de una pared plana entre dos dominios de bandas, con la diferencia de que la creación de un diente adyacente a un vértice tiene un costo de una única unidad de energía (en vez de 2, como es en el caso de un diente en una superficie plana). Esto explica el comportamiento que se muestra en la Fig.8.12.

Dado que los dominios hexagonales en un estado Lifshitz son macroscópicos, los mismos argumentos para el scaling de tamaño finito usados por Spirin *et al.* [149] aplican en este caso. Luego, uno espera $\tau_3 \sim L^{\omega}\ e^{1/T}$. Verificamos este scaling para los tamaños de sistema disponibles, a bajas temperaturas, con un exponente $\omega \approx 3$; aunque esperaríamos que este valor se reduzca para tamaños mayores, como en el caso de los estados de bandas (scaling de τ_2).

8.2.2. Probabilidad de ocurrencia de estados bloqueados

Analizamos la probabilidad $P_b(q)$ de quedarse trabado en un estado bloqueado. Definimos estados bloqueados como aquellos caracterizados por paredes planas entre dominios diferentes. Para $q \geq 3$ esto incluye a los estados Lifshitz y a los estados de bandas. Para $q = 2$ el sistema puede también quedarse atascado en otro tipo de estados bloqueados caracterizado por bandas diagonales, cuyas interfaces fluctúan sin costo energético [108]; los llamaremos estados diagonales. Para $q \geq 3$ no hemos observado estados diagonales a temperaturas finitas. A pesar de que su presencia para $q \geq 3$ con baja probabilidad no puede ser excluida, probablemente son reemplazados a temperaturas finitas por los estados Lifshitz.

De los cálculos previos de $P(\tau)$ podemos estimar $P_b(q)$ definiendo (para todo valor de T y L) un umbral $\tau_t(T, L)$, tal que una realización individual con $\tau > \tau_t$ se le atribuye a la presencia de un estado bloqueado. τ_t puede estimarse como el primer mínimo de $P(\tau)$ después de τ_1 (ver por ejemplo la Fig.8.6). Este procedimiento reduce el cálculo de $P_b(q)$ a un experimento binomial. Luego, un cálculo simple muestra que un muestreo de 2000 corridas es suficiente para garantizar un error estadístico menor al $1\,\%$ en todos los casos, ahorrándonos mucho tiempo de CPU.

En la Fig.8.14 mostramos el resultado para $q = 9$. La principal fuente de error es la elección de τ_t, que no siempre es trivial debido a grandes fluctuaciones en los histogramas para tamaños pequeños y temperaturas muy bajas. Las barras de error en la Fig.8.14 fueron estimadas variando τ_t. De la Fig.8.14a vemos que, a $T > 0$, $P_b(9)$ satura en un valor finito para $L \geq 100$, indicando una probabilidad finita en el límite $L \to \infty$. En la Fig.8.14b mostramos la dependencia con la tem-

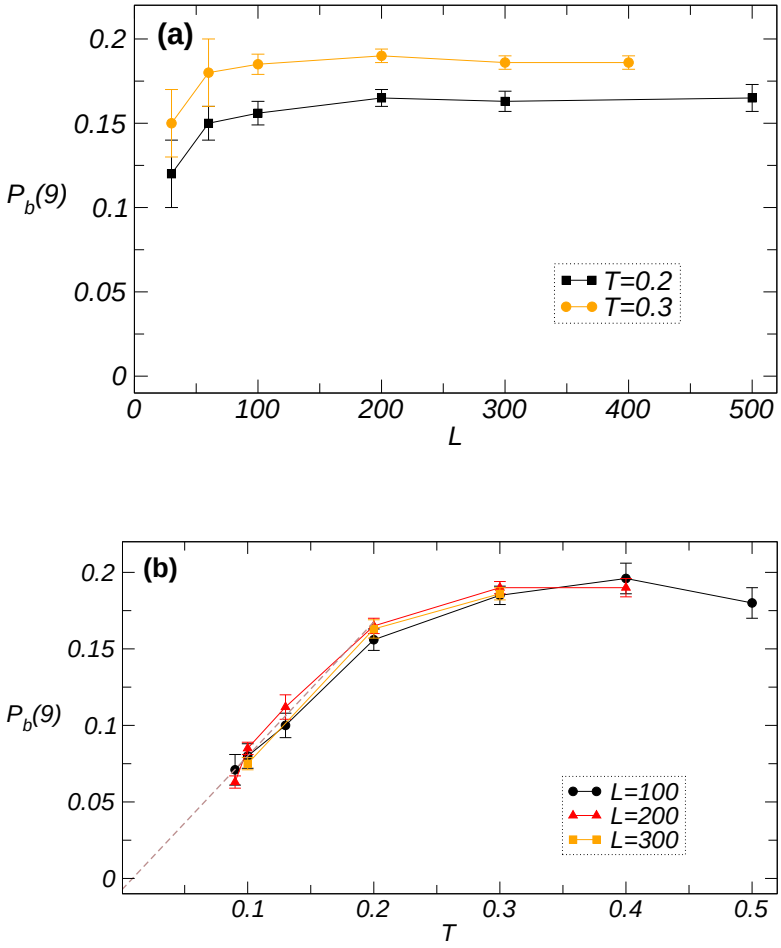


FIGURA 8.14: Probabilidad de quedar atrapado en un estado bloqueado $P_b(q)$ para $q = 9$: (a) como función de L para distintas temperaturas; (b) como función de T para distintos tamaños. Las líneas entrecortadas corresponden a ajustes lineales de los puntos para $L = 200$, dando un valor extrapolado de 0.008 ± 0.01 a $T = 0$.

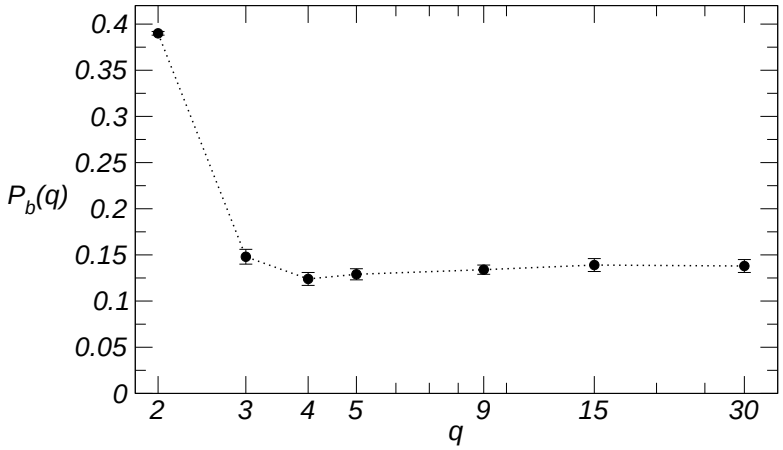


FIGURA 8.15: Probabilidad de quedar atrapado en un estado bloqueado $P_b(q)$ para $L = 200$ y $T = 0.15$.

peratura del valor de saturación. Vemos que $P_b(9)$ va a cero a medida que $T \to 0$, en concordancia con los resultados de Spirin *et al.* [108].

A continuación analizamos la probabilidad $P_b(q)$ como función de q. Los resultados se muestran en la Fig.8.15 para $T = 0.15$ y valores de q yendo desde $q = 2$ a $q = 30$. Para $q = 2$ y $T = 0$ la probabilidad de alcanzar un estado de bandas es [149,154] $1/3$, mientras que la probabilidad de alcanzar un estado diagonal es [108] ≈ 0.04. A $T = 0.15$ obtuvimos los valores ≈ 0.345 y ≈ 0.045, respectivamente; dando lugar a $P_b(2) \approx 0.39$. Las diferencias con los valores esperados a $T = 0$ son consistentes con el aumento de la probabilidad a temperatura finita, ya observado para para el caso de $q = 9$.

Para $q \geq 3$ la probabilidad $P_b(q)$ cae por debajo de un valor finito dependiente de la temperatura que es prácticamente independiente de q y menor que la mitad de $P_b(2)$.

Vale la pena comentar que Spirin *et al.* [108] reportaron otro tipo distinto de estados bloqueados para $q = 3$, caracterizado por poseer simultáneamente paredes planas y paredes diagonales, estas últimas fluctuando sin costo energético, por lo que las llamaron "blinkers" (parpadeantes). Nosotros, trabajando con condiciones de contorno periódicas, no hemos observado este tipo de estados a temperatura finita. A pesar de que su existencia con baja probabilidad no puede ser excluida, probablemente decaen a estados Lifshitz en escalas temporales menores a los tiempos característicos de relajación de los estados Lifshitz.

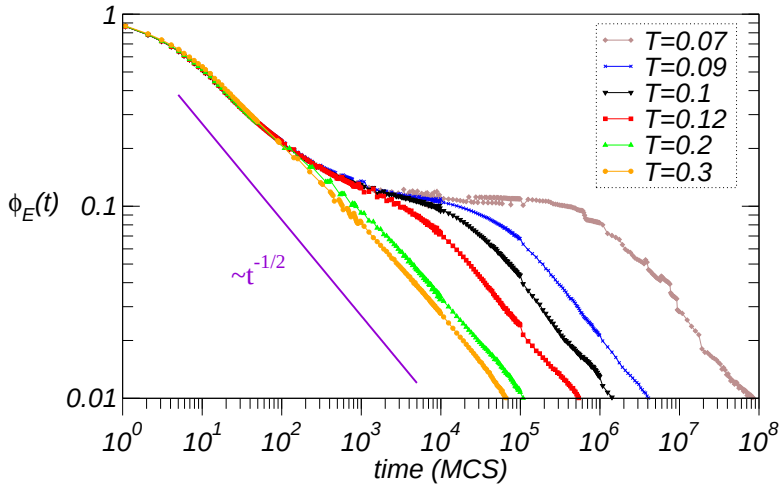


FIGURA 8.16: Función de relajación para $q = 9$, $L = 200$ y distintas temperaturas al rededor de T_g. Las temperaturas aumentan de derecha a izquierda.

8.2.3. Relajación a bajas temperaturas: estado vítreo

Analicemos ahora el coarsening a muy bajas temperaturas. El incremento de τ_1 para temperaturas $T < 0.2$ observado en la Fig.8.3 indica que el proceso usual de coarsening está afectado por algún tipo de proceso activado. El aumento del tiempo de relajación al equilibrio está asociado al plateau que muestra la función de relajación en la Fig.8.16. Notamos que este plateau aparece por debajo de cierta temperatura característica $0.1 < T_g < 0.2$ para $q = 9$. El plateau corresponde a un estado metaestable desordenado caracterizado por dominios casi cuadrados con una ancha distribución de tamaños (ver instantáneas en la Fig.8.17 o inset en Fig.8.18). Este tipo de estado metaestable fue reportado para $q = 7$ y ha sido identificado como un estado vitroso o vítreo [143–145]. Estos estados sólo existen para [136] $q > 4$. Verificamos que para $q = 9$ el coarsening usual se ve siempre interrumpido para $T < T_g$ y el sistema queda atrapado en uno de esos estados vítreos, del cual relaja a través de una secuencia complicada de saltos activados. Esto implica el crecimiento exponencial de τ_1 observado en la Fig.8.3 para $T < 0.2$.

Una vez que el sistema relaja desde el estado vítreo puede, o bien equilibrar directamente o bien, decaer primero a un estado bloqueado; como se muestra en el ejemplo de la figura 8.17.

En la Fig.8.18 mostramos el comportamiento típico de la función de relajación para $q = 9$ a temperatura fija $T < T_g$ y distintos tamaños de sistema. Vemos

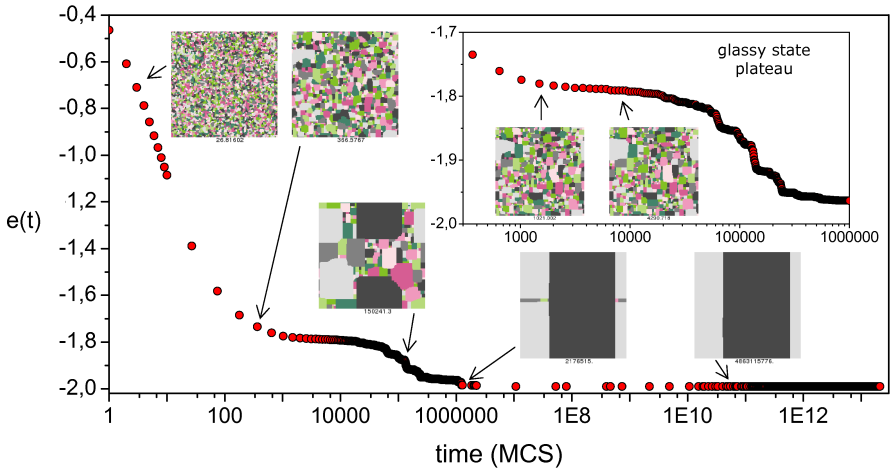


FIGURA 8.17: Energía por spin como función del tiempo y configuraciones típicas en una realización del ruido estocástico cuando el sistema queda atrapado en el estado vítreo y al escapar de éste vuelve a quedar atrapado, esta vez en un estado de bandas ($L = 200$, $q = 9$ y $T = 0.09$). El inset muestra un zoom del plateau vítreo. Distintos colores codifican diferentes valores de spin $s_i = 1, \ldots, 9$

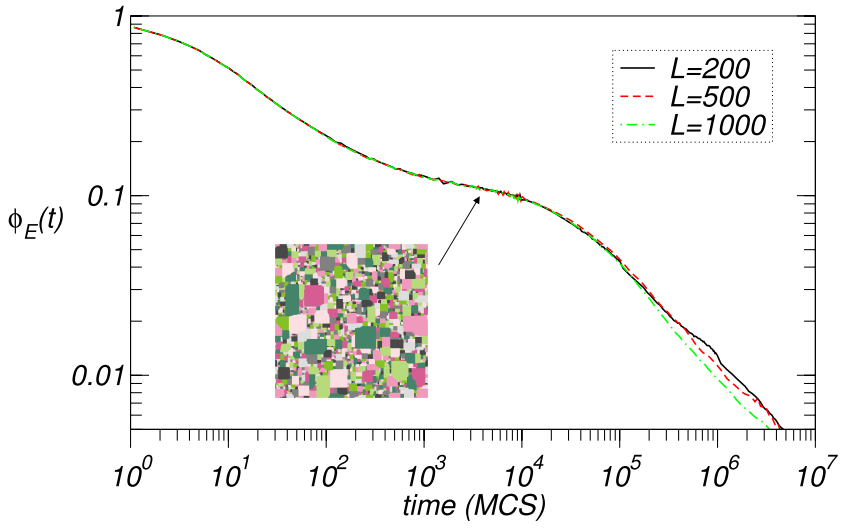


FIGURA 8.18: Función de relajación para $q = 9$, $T = 0.1$ y distintos valores de L. El inset muestra una configuración típica del estado vítreo asociado con el plateau.

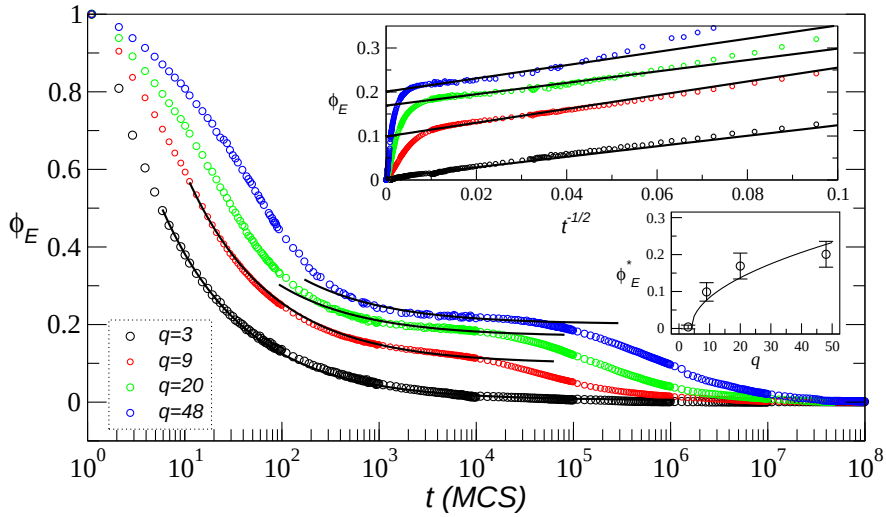


FIGURA 8.19: Exceso de energía normalizado por sitio (ϕ_E) vs. tiempo, para $q = 3, 9, 20, 48$ (en orden creciente de energía). En el inset superior, Δe vs. $t^{-1/2}$ y el ajuste con la ley de Lifshitz-Allen-Cahn no-homogénea, ec. 8.3. En el inset inferior, los resultados de los ajustes $\phi^*_E(q)$ (circulos), y la función $b(q-4)^{1/2}$ con $b = 0.034$, consistente con el resultado de [145] para temperatura cero (linea).

que el tiempo de relajación (τ_1) no depende del tamaño para $L > 200$, lo que muestra que el tiempo de vida de los estados vítreos permanece finito en el límite termodinámico.

Ley de relajación para el estado vítreo

Como hemos mencionado, a temperatura cero el sistema converge asintóticamente a una fase desordenada, estacionaria, considerada una fase vítrea pues tiene un exceso de energía $\Delta e^*(q)$ respecto a la energía del estado fundamental para todo $q > 4$.

Los autores que analizaron esta fase originalmente [136,143,144], propusieron que la dinámica de ordenamiento del sistema a $T = 0$ después de un pequeño período inicial, se podía describir a partir de una ley de potencias para el exceso de energía del tipo

$$\Delta e(t, q) = \Delta e^*(q) + a(q)t^{-1/2}. \tag{8.2}$$

Este exceso de energía, a temperaturas bajas, no es más que nuestra función de relajación $\phi_E(t, q)$ a menos de una constante multiplicativa, por lo tanto escribamos

equivalentemente, para lo que sigue, la ley (8.2) como

$$\phi_E(t,q) = \phi_E^*(q) + c(q)t^{-1/2}. \tag{8.3}$$

Como sabemos, el exceso de energía a bajas temperaturas es proporcional al perímetro de las interfases, $\phi_E \sim \ell^{-1}$. Luego el resultado de arriba implica que los dominios no crecen indefinidamente, sino que el tamaño característico ℓ converge a un valor límite $\ell^*(q)$. De esta manera, la ley LAC deja de respetarse luego de un coarsening inicial en donde sí vale $\phi_E(t,q) \sim t^{-1/2}$.

En lo que respecta al orden en presencia de fluctuaciones térmicas, si bien a temperaturas bajas, se observó [136] para $q = 7$ que a $T = 0.1$ el sistema ordena de tal forma que la ley no-homogénea de Allen-Cahn (8.2) (válida a temperatura cero) se respeta con las mismas funciones $e^*(q)$ y $a(q)$ pero sólo hasta un tiempo $\tau_e(T,q)$. Este es el "tiempo de escape" del estado vítreo, luego del cual, como observamos en la figura 8.16, se recupera la ley de crecimiento LAC, el tamaño medio de dominio converge rápidamente al tamaño del sistema y el exceso de energía a cero [136].

La figura 8.19 muestra esta fenomenología para varios valores de q. Reportamos el exceso de energía normalizado por spin en función del tiempo después de un quench a $T = 0.1$ para valores de $q = 3, 9, 20, 48$, siendo la temperatura de transición dada por la Ec.(3.15) (e.g., $0.482...$ para $q = 48$ y $0.994...$ para $q = 3$).

Mostramos en la figura promedios sobre 100 muestras para un sistema de tamaño lineal $L = 200$. Vemos que el caso $q = 3$ exhibe una ley de potencias y $\phi_E^*(q = 3) = 0$. El rango en el cual la transición es de primer orden ($q > 4$), coincide con el rango en el cual el valor de saturación $\phi_E^*(q)$ es distinto de cero. Para $q > 4$, $\phi_E^*(q) > 0$ y el tiempo transirorio a partir del cual vale la ley de relajación tipo ley de potencias, digamos $\tau_i(q)$, crece con q. Se observó [136] que es del orden de $10MCS$ para $q = 7$, pero resulta ser aproximadamente $10^3 MCS$ para $q = 48$.

Remarcamos brevemente algunas características en los datos de la Fig.8.19. Suponiendo que la ley no-homogénea de Allen-Cahn (8.3) es válida en el intervalo $\tau_i(q) < t < \tau_e(q)$ (y arbitrariamente definimos el intervalo como aquél en el cual la ley de potencias puede ser identificada), tenemos cuatro parámetros caracterizando la dinámica de ordenamiento del exceso de energía: $\tau_e(q,T)$, $\tau_i(q)$, $c(q)$ y $\phi_E^*(q)$. Del análisis de la figura 8.19 podemos notar algunos aspectos de estos parámetros:

1) Primeramente, el hecho de que $\phi_E^*(q)$ crece con q, tal como fue notado en [143, 144], donde además se encontró numéricamente el comportamiento equivalente a $\phi_E^*(q) = b\,(q-4)^{1/2}$ para $q > 4$ hasta $q = 20$. Encontramos

de hecho el mismo comportamiento con un prefactor $b = 0.034$, consistente con el valor reportado en [145].

2) $\tau_e(T, q)$ crece con q. Mientras mayor es el número de estados posibles para el spin, más diversificado es el estado vítreo y menos probable es encontrar dominios de un mismo color que crezcan por activación térmica y colapsen para formar un dominios del orden del tamaño del sistema.

3) $\tau_i(q)$, el límite para el régimen transitorio, crece con q.

4) Para valores de q grandes se observa que la relajación es muy lenta para $t < \tau_e(q, T)$. En particular para el caso de $q = 48$, $c(q)$ es tan pequeño que la energía es prácticamente constante en el rango $\tau_i(q) < t < \tau_e(q)$. Esto hace pensar que la validez de una ley de potencias como 8.3 perdería sustento en el límite de q grande, aunque un ajuste siempre es posible con un prefactor suficientemente pequeño.

Si bien estos resultados en principio concuerdan con lo propuesto originalmente por [136, 143, 144] en ciertos rangos temporales, dejan en evidencia que no alcanza con la expresión (8.2) para describir correctamente la relajación a temperaturas bajas. En [155] M. de Oliveira[4] estudió el caso de $q = 7$ determinando $T_g(q = 7) \approx 0.35$ y propone una nueva función de ajuste de la forma

$$\Delta e(t) = \frac{b}{\sqrt{\lambda_{co} t}} + \frac{b}{\sqrt{\lambda_{ac} t + 1}} \tag{8.4}$$

para la relajación a $T < T_g$. En donde λ_{co} y λ_{ac} (por *coarsening* y *activation*) son parámetros que dependen de T y b es una constante; todos los parámetros dependen en principio de q. En el límite de temperaturas bajas pero finitas el mecanismo de activación se manifiesta brindando la forma $\lambda_{ac} = e^{1/kT}/T$. Con una expresión como (8.4) es posible ajustar las curvas de las figuras 8.16 y 8.19 con un resultado aceptable.

8.2.4. Condiciones de contorno

Finalmente, analizamos la influencia de de las condiciones de contorno en la relajación. Para ello, repetimos algunos de los cálculos previos pero usando condiciones de contorno abiertas. Vemos que todo el escenario de relajaciones encontrado utilizando condiciones de contorno periódicas, cualitativamente se repite para condiciones de contorno abiertas. Más aún, el tiempo de relajación asociado con estados de bandas parece ser del mismo orden de magnitud que

[4] *A posteriori* de la publicación de nuestros trabajos [5] y [4].

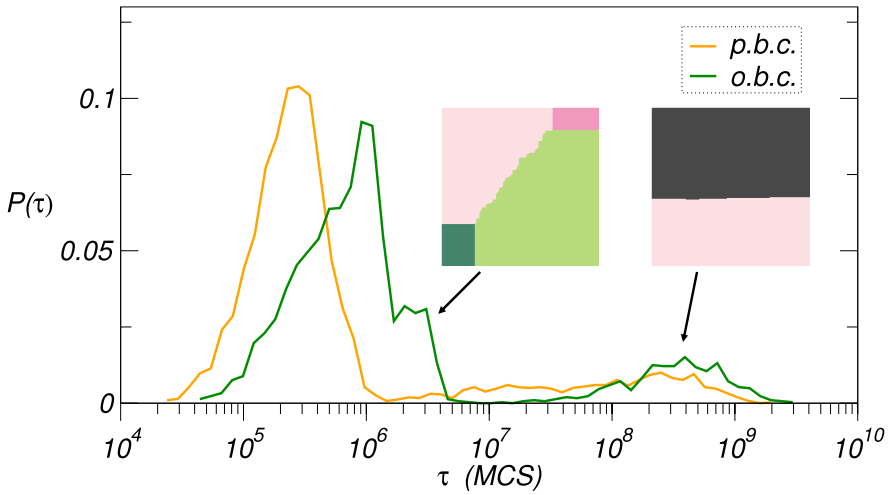


FIGURA 8.20: Distribución de probabilidad del tiempo de equilibrado $P(\tau)$ para $q = 9$, $L = 200$ y $T = 0.2$, usando condiciones de contorno periódicas (p.b.c) y abiertas (o.b.c). Las imágenes en el inset muestran configuraciones típicas de estados bloqueados con o.b.c.

el correspondiente a condiciones de contorno periódicas. A pesar de que haría falta un estudio más sistemático para confirmar esto, parece razonable ya que el mecanismo de activación básico descripto aquí debería seguir siendo el mecanismo dominante en el caso de condiciones de contorno abiertas. En la Fig.8.20 mostramos un ejemplo de la distribución de tiempo de equilibrado para $q = 9$ y algunas configuraciones de estados bloqueados típicas. En este caso los estados Lifshitz ya no están compuestos únicamente por hexágonos para tamaños de sistema relativamente pequeños (debido a la presencia de los bordes), pero podemos ver claramente la presencia de los vértices estables de tres colores. De hecho, las configuraciones observadas hacen recordar a los estados blinking de la Ref. [108].

8.3. Conclusiones del capítulo

La conclusión principal de este capítulo está resumida en el esquema de la Fig.8.21. Luego de un quench desde temperatura infinita a temperaturas subcríticas, el modelo de Potts con dinámica de spin flip y condiciones de contorno periódicas presenta para $q > 4$ distintos regímenes de relajación, determinados por diferentes temperaturas características de crossover. Próximos a la temperatura

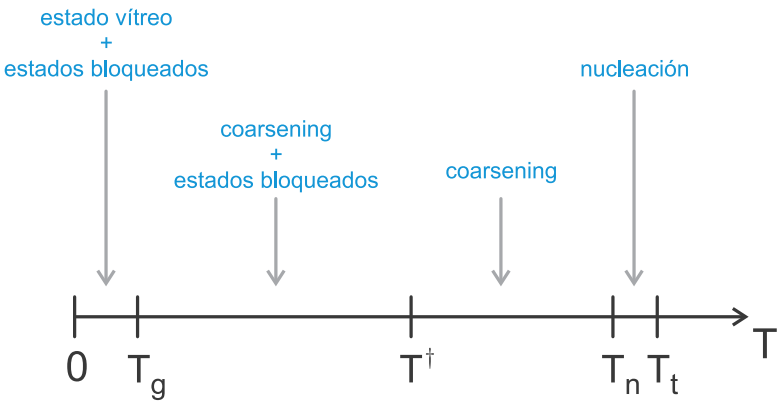


FIGURA 8.21: Regímenes dinámicos en la relajación a tiempos largos del modelo de Potts de q-estados con $q > 4$ después de un quench desde temperatura infinita a temperaturas subcríticas T.

de transición, i.e., para $T_n < T < T_t$, la relajación está dominada por un mecanismo de nucleación. Para temperaturas intermedias $T^\dagger < T < T_n$ el sistema cambia a un régimen dominado por coarsening, donde se cumple la ley de LAC $\ell(t) \sim t^{1/2}$ hasta alcanzar el estado de equilibrio, para la mayoría de las realizaciones del ruido térmico. Para temperaturas más bajas $T_g < T < T^\dagger$ el proceso de coarsening normal se ve interrumpido cuando el sistema se traba en configuraciones bloqueadas altamente simétricas, compuestas de dominios ferromagnéticos macroscópicos, como ser, estados de bandas y estados Lifshitz. En esos casos, la dinámica se vuelve activada con barreras de energía características que dan lugar a distintas escalas temporales para los distintos procesos.

En lo que respecta al rol de la temperatura en la relajación pasando por estados bloqueados, encontramos que tiene un efecto doble: a escalas temporales cortas mejora la probabilidad de llegar a alcanzar uno de esos estados (la cual es cero a $T = 0$) y a escalas temporales largas permite al sistema escapar de éstos mediante procesos de activación. Al menos para $q = 9$, nuestras simulaciones (para tamaños de sistema hasta $L = 500$) sugieren que la probabilidad de alcanzar un estado bloqueado a temperatura finita, permanece finita cuando $L \to \infty$.

Los estados de bandas fueron previamente observados y caracterizados para el caso del modelo de Ising ($q = 2$) a muy bajas temperaturas. Encontramos que su influencia en el proceso de relajación es relevante para cualquier valor de q, incluso para valores relativamente altos de T. Pero su probabilidad de ocurrencia es menor para $q \geq 3$ que en el caso de Ising.

Vimos que los tiempos de relajación asociados a los estados bloqueados pre-

sentan en general el scaling de tamaño finito $\tau \sim L^{\omega}$, donde el exponente ω depende de T, tomando valores entre 2 y 4. Dichos valores hacen que las escalas temporales asociadas a la relajación desde estados bloqueados sean, para tamaños suficientemente grandes, muchos ordenes de magnitud mayores a aquellas asociadas con un proceso de coarsening normal (que escala como L^2), incluso para temperaturas relativamente altas.

Verificamos que se cumple la predicción de Lifshitz [93] en el modelo de Potts de q estados con $q \geq 3$, incluso en una red cuadrada, si el tamaño del sistema es lo suficientemente grande.

A temperaturas muy bajas $T < T_g$ el sistema queda siempre atrapado en una configuración metaestable tipo vítrea, cuyo tiempo de vida es independiente del tamaño y diverge para $T \to 0$. Después de la relajación desde el estado vítreo, el sistema puede nuevamente quedarse atrapado, pero en un estado bloqueado. Aún cuando los estados vítreos no dominan la relajación a escalas de tiempos suficientemente largos, una descripción completa de la dinámica de relajación no puede dejar de remarcar su existencia y por lo tanto, merecen mayor estudio. Una ley de relajación para $\phi_E(t, q)$ en el estado vítreo válida a temperatura cero, puede ser extendida al caso de temperaturas finitas. Sin embargo su validez está restringida a un rango temporal fuertemente dependiente de q. La relajación en la ventana temporal $\tau_i(q) < t < \tau_e(q)$ es consistente con una ley de potencias LAC pero el prefactor es muy pequeño para q grandes, dando lugar a un plateau casi constante.

Finalmente, verificamos que cualitativamente el escenario completo de relajación aparece tanto para condiciones de contorno periódicas como para condiciones de contorno abiertas, a pesar de que pueda haber diferencias en el scaling de tamaño finito entre ambos casos.

Material adicional a este capítulo (videos de las simulaciones numéricas), puede encontrarse en [156].

Parte III

Conclusiones

Capítulo 9

Conclusiones

El objetivo global de esta tesis fue el estudio de la relajación en sistemas que presentan transiciones de fase de primer orden y de fenómenos relacionados (e.g., puntos spinodales). Para ello se eligió el modelo de Potts de q estados por su simplicidad.

Una de las técnicas más importantes utilizadas para el estudio fue la Dinámica de Tiempos Cortos, la cuál se basa en una extensión dinámica de la hipótesis de escala estática. Si bien dicha hipótesis de escala generalizada había sido corroborada numéricamente en numerosos casos, hasta el presente adolecía de soluciones analíticas que la verificaran. A fin de comprender mejor la técnica, buscamos una aproximación analítica al problema. Para ello analizamos un caso muy particular del modelo de Potts, el modelo de Curie-Weiss, que presenta también una transición de primer orden aunque motivada por campo magnético. Así, en la primera parte de la tesis, estudiamos el scaling de tiempos cortos para sistemas tipo campo medio de tamaño finito, con una dinámica de parámetro de orden no conservado.

Resolviendo la ecuación asociada de Fokker-Planck obtuvimos expresiones cerradas para los primeros momentos del parámetro de orden en la vecindad de puntos críticos y spinodales. Esto nos permitió confirmar la hipótesis de escala de la Dinámica de Tiempos Cortos (STD) en ambas situaciones, así como también, determinar su rango de validez. En particular, confirmamos analíticamente (por primera vez) la validez de la hipótesis de escala de la STD cuando el sistema comienza en un estado ordenado. Más aún, encontramos que el comportamiento de scaling difusivo del segundo momento aparece para cualquier valor inicial del parámetro de orden, pero los coeficientes de difusión asociados presentan un crossover entre dos valores diferentes, para tiempos cortos e intermedios en el régimen de STD.

Vimos que, en general, el scaling del primer momento está principalmente determinado por la forma del potencial $V(m) = -\int D_1(m)dm$ y por lo tanto por la energía libre generalizada $f_3(T, H, m)$, la cual tiene la misma estructura de extremos que [25] $V(m)$. El scaling de los momentos de orden mayor, por otro lado, tiene su origen en la naturaleza gaussiana de las fluctuaciones debidas al tamaño finito cerca de los puntos singulares.

Si bien nuestros resultados fueron obtenidos para un modelo particular, es importante subrayar que los hechos descriptos más arriba son características de sistemas de campo medio en general, ya que sólo dependen de la forma de $V(m)$ y de la proporcionalidad $D_2 \propto 1/N$. Esto hace que el análisis sea de gran generalidad e independiente del modelo particular de campo medio utilizado.

Posteriormente mostramos que es posible *definir* el punto spinodal a partir del comportamiento de la Dinámica de Tiempos Cortos, abarcando en esta defi-

nición a sistemas con interacciones de rango finito. La STD puede utilizarse para detectar un punto en el diagrama de las fases donde la dinámica es crítica (al menos para un tiempo finito). En sistemas de campo medio esto coincide con el spinodal termodinámico definido a partir de la anulación de derivadas segundas de la energía libre generalizada; mientras que en sistemas de dimensión finita, sirve como una definición de spinodal, un punto en el cual las medidas de (meta)equilibrio son imposibles (dado que está más allá del límite de metaestabilidad o spinodal cinético). En el modelo de Potts 2D, vimos que el spinodal definido de esta manera coincide con el pseudospinodal encontrado a partir de ajustes y extrapolaciones de tiempos de relajación de metaequilibrio. Nuestros resultados son consistentes con el comportamiento de escala asociado a una longitud de correlación creciente. En particular, se pueden medir exponentes (pseudo)críticos usando STD, los cuales hemos corroborado en el caso de campo medio con los resultados analíticos.

Para el modelo de Potts este método brinda una temperatura spinodal diferente de la temperatura de transición para todo $q > 4$, incluso en el límite termodinámico. Dado que el spinodal solo provee una cota para el límite de metaestabilidad, esto no define la cuestión sobre la existencia de una fase metaestable, pero muestra que la aparente convergencia de las temperaturas spinodales y de transición para valores pequeños de q se debe a la naturaleza extremadamente débil de la transición.

Yendo al caso general, amén de la ventaja conceptual de permitir una definición de puntos spinodales evitando problemas de equilibrado, el método de STD puede ser útil en la práctica para establecer cotas para los límites de metaestabilidad. Creemos que esto puede ser especialmente bienvenido; por ejemplo, en el estudio de sistemas con dinámica muy lenta, tales como líquidos formadores de vidrios, en donde mediciones de metaequilibrio están fuera de todo alcance; o incluso más todavía, si esta técnica llega a implementarse experimentalmente.

Dejemos claro que si bien nuestros resultados muestran que uno puede definir un punto spinodal (al que llamamos *termodinámico* para distinguirlo del spinodal cinético) a partir de una dinámica tipo crítica, no concluimos de ninguna manera que algún potencial termodinámico es singular en ese punto; ya que, nuestra definición está basada justamente en un comportamiento dinámico y, por lo tanto, eventualmente transitorio (excepto en campo medio). En este sentido, se entiende mejor el spinodal termodinámico como similar al pseudospinodal, pero definido de una manera exenta de inconvenientes de equilibrado y extrapolación, los cuales dominan en el cálculo del pseudospinodal.

En el modelo de Ising 2D, se ha demostrado que el pseudospinodal está relacionado con los ceros de la función de partición en valores *complejos* de la temperatura y el campo [157], que se aproximan al plano real a medida que se aumenta

el rango de interacciones del sistema. Podríamos esperar un escenario similar para el modelo de Potts, cuyo comportamiento termodinámico puede estar determinado por los ceros de su función partición en el plano complejo de temperatura [49, 158] y en donde se ha encontrado evidencia de un comportamiento singular (con cantidades termodinámicas divergentes) asociadas a algunos de estos ceros [159] para $q > 4$. Resulta tentador conjeturar que la dinámica (pseudo)crítica aquí observada está asociada a dichos ceros y que su tiempo de vida es más largo cuanto más cercanos están estos ceros del plano real. Esto necesita ser estudiado en detalle, pero parece un tema interesante para investigar, en especial en sistemas con interacciones de corto alcance en donde se observa una pseudo-singularidad, incluso cuando se excluye en principio el argumento de una barrera de energía tendiendo a cero para fluctuaciones de onda larga.

También relacionado a los puntos spinodales, existe un problema aún poco estudiado en la literatura por raro que parezca: el diagrama de fases del modelo de Potts de q estados bidimensional ante la presencia de un campo magnético externo h (en general, favoreciendo una de las q orientaciones posibles). Recientemente Tsai & Landau [160] realizaron un estudio de scaling de tamaño finito para dicho modelo con $q = 8, 9, 10$. Allí se pude observar que el punto de transición del modelo de Potts sin campo, es en realidad un punto triple, ya que existen otras dos líneas de transición de primer orden que se desprenden para $h > 0$ y $h < 0$. Es más, la línea de primer orden para $h > 0$ termina en un punto crítico (T_c, h_c) muy cerca (para los valores de q estudiados) del punto de transición a campo nulo. Los límites asintóticos a campo cero de este diagrama, podrían brindar mayor claridad sobre la ubicación y las propiedades de los puntos spinodales que se presentan en el modelo sin campo. Hemos iniciado un estudio en este sentido [161]. Un objetivo es construir el diagrama de fases en el plano h-T para distintos valores de q utilizando el denominado *método del gradiente* [162,163] adaptado a sistemas de spins; en el cuál a una misma muestra se le aplica un campo constante, pero no homogéneo, sino con una variación lineal a lo largo de una dirección espacial. Con este método, a partir de un análisis de tamaño finito es posible obtener puntos de transición y exponentes críticos [162, 163].

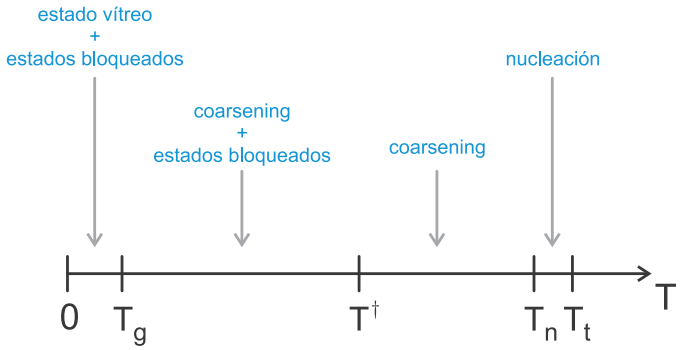
A fin de profundizar en el estudio a cerca de la existencia de metaestabilidad en el modelo de Potts, implementamos un algoritmo de Monte Carlo que corre en paralelo en GPUs para simular la Mecánica Estadística del modelo. Dicha implementación mostró una alta performance comparada con una implementación serial altamente optimizada. La posibilidad de realizar simulaciones numéricas rápidas para tamaños suficientemente grandes, nos permitió analizar el problema de la existencia de metaestabilidad en el Potts basados en criterio de Binder. Esto es, decidir sobre la existencia o no de singularidades del calor específico a

temperaturas spinodales diferentes (pero muy cerca) de la temperatura de transición. Nuestros resultados, al menos para $q \geq 9$, proveen una evidencia numérica positiva a cerca de la existencia de metaestabilidad en sistemas muy grandes. Si bien siempre tratamos con sistemas finitos en las simulaciones, estos resultados provienen de mediciones de equilibrio, realizadas con tamaños de sistemas tales que nos hemos librado de los efectos de tamaño finito y las curvas ya no cambian para tamaños mayores. Por lo tanto podemos esperar el mismo comportamiento en el límite termodinámico. Estos resultados se complementan y son consistentes con los valores de las temperaturas spinodales obtenidas a partir de la STD.

Aún cuando nuestros resultados para $q = 6$ sugieren el mismo comportamiento que para mayores valores de q, también podrían ser consistentes con la ausencia de metaestabilidad. Luego, no podemos excluir la existencia de un segundo valor crítico $4 < q^* \leq 9$ tal que la metaestabilidad desaparece cuando $4 < q < q^*$.

También indagamos sobre el fenómeno de nucleación de la fase de equilibrio a partir de un estado metaestable sobrenfriado en el modelo de Potts. Notamos que, en principio, no basta con lo predicho por la TNC para explicar la fenomenología observada. Si bien, para valores de q muy grandes o en una región muy cercana a T_t nuestras observaciones podrían ser compatibles con la aparición espontánea de un núcleo crítico, observamos en general un fenómeno más complejo. Las correlaciones espaciales comienzan a crecer antes de la aparición del núcleo crítico, dando lugar a la organización colectiva de los spins en un área igual o mayor al tamaño esperado para el núcleo crítico, motivando así la aparición y posterior crecimiento de este último. Nuestros resultados son preliminares en este sentido, y un análisis sistemático explorando el espacio de los parámetros aparece como imprescindible. Podríamos conjeturar un escenario mixto, en el cual el mecanismo descripto por la TNC aplica, aunque sólo rigurosamente muy cerca de T_t. En las inmediaciones de la temperatura spinodal el efecto de una longitud de correlación creciente se hace sentir y aparecen efectos precursores que dominan el mecanismo de nucleación, en detrimento de la aparición espontánea del núcleo crítico. Cuán influyente es la aparente divergencia de una longitud de correlación en el punto spinodal y qué efectos debería tener en la dinámica del sistema, es un aspecto difícil de definir. Hemos iniciado una línea de trabajo que apunta en esta dirección [164].

Finalmente realizamos un estudio sistemático de la relajación a bajas temperaturas en el modelo de Potts de q estados. La conclusión principal está resumida en el esquema de la Fig.8.21, que repetimos aquí para mayor comodidad:



Luego de un quench desde temperatura infinita a temperaturas subcríticas, el modelo de Potts con dinámica de spin flip presenta para $q > 4$ distintos regímenes de relajación, determinados por diferentes temperaturas características de crossover. Próximos a la temperatura de transición, i.e., para $T_n < T < T_t$, la relajación está dominada por un mecanismo de nucleación. Para temperaturas intermedias $T^\dagger < T < T_n$ el sistema cambia a un régimen dominado por coarsening, donde se cumple la ley $\ell(t) \sim t^{1/2}$ hasta alcanzar el estado de equilibrio, para la mayoría de las realizaciones del ruido térmico. Para temperaturas más bajas $T_g < T < T^\dagger$ el proceso de coarsening normal se ve interrumpido cuando el sistema se traba en configuraciones bloqueadas altamente simétricas, compuestas de dominios ferromagnéticos macroscópicos, como ser, estados de bandas y estados Lifshitz. En esos casos, la dinámica se vuelve activada con barreras de energía características que dan lugar a distintas escalas temporales para los distintos procesos.

En lo que respecta al rol de la temperatura en la relajación pasando por estados bloqueados, encontramos que tiene un efecto doble: a escalas temporales cortas mejora la probabilidad de llegar a alcanzar uno de esos estados (la cual es cero a $T = 0$) y a escalas temporales largas permite al sistema escapar de éstos mediante procesos de activación. Al menos para $q = 9$, nuestras simulaciones (para tamaños de sistema hasta $L = 500$) sugieren que la probabilidad de alcanzar un estado bloqueado a temperatura finita, permanece finita cuando $L \to \infty$.

Los estados de bandas fueron previamente observados y caracterizados para el caso del modelo de Ising ($q = 2$) a muy bajas temperaturas. Encontramos que su influencia en el proceso de relajación es relevante para cualquier valor de q, incluso para valores relativamente altos de T. Pero su probabilidad de ocurrencia es menor para $q \geq 3$ que en el caso de Ising.

Vimos que los tiempos de relajación asociados a los estados bloqueados presentan en general el scaling de tamaño finito $\tau \sim L^\omega$, donde el exponente ω depende de T, tomando valores entre 2 y 4. Dichos valores hacen que las es-

calas temporales asociadas a la relajación desde estados bloqueados sean, para tamaños suficientemente grandes, muchos ordenes de magnitud mayores a aquellas asociadas con un proceso de coarsening normal (que escala como L^2), incluso para temperaturas relativamente altas.

La predicción de Lifshitz [93] fue verificada en la dinámica de separación de fases de copolimeros dibloques (modelo de Cahn-Hillard), en un substrato con red hexagonal 2D [165]. Verificamos que la predicción de Lifshitz también se cumple en el modelo de Potts de q estados con $q \geq 3$, incluso en una red cuadrada, si el tamaño del sistema es lo suficientemente grande. Este fuerte efecto de tamaño se debe probablemente a la simetría cuadrada de la red (grandes sistemas son necesarios para eliminar la influencia de la red) y uno podría esperar que sea menor en una red con simetría 3-fold (por ejemplo, triangular).

A temperaturas muy bajas $T < T_g$ el sistema queda siempre atrapado en una configuración metaestable tipo vítrea, cuyo tiempo de vida es independiente del tamaño y diverge para $T \to 0$. Después de la relajación desde el estado vítreo, el sistema puede nuevamente quedarse atrapado, pero en un estado bloqueado. Aún cuando los estados vítreos no dominan la relajación a escalas de tiempos suficientemente largos, una descripción completa de la dinámica de relajación no puede dejar de remarcar su existencia y por lo tanto, merecen mayor estudio. Una ley de relajación para $\phi_E(t, q)$ en el estado vítreo válida a temperatura cero, puede ser extendida al caso de temperaturas finitas. Sin embargo su validez está restringida a un rango temporal fuertemente dependiente de q. La relajación en la ventana temporal $\tau_i(q) < t < \tau_e(q)$ es consistente con una ley de potencias LAC pero el prefactor es muy pequeño para q grandes, dando lugar a un plateau casi constante. En [155] encontramos una ley de relajación que describe cualitativamente mejor los resultados de las simulaciones.

Finalmente, verificamos que cualitativamente el escenario completo de relajación aparece tanto para condiciones de contorno periódicas como para condiciones de contorno abiertas, a pesar de que pueda haber diferencias en el scaling de tamaño finito entre ambos casos.

Los resultados obtenidos a partir del estudio de la relajación a bajas temperaturas en el modelo de Potts, llaman la atención a cerca de la importancia de tener en cuenta las propiedades dinámicas en los sistemas de spin, al margen de sus propiedades de equilibrio. Aún cuando es un modelo ferromagnético sencillo, el modelo de Potts de q estados, muestra procesos activados generados por estados de bajas energías altamente simétricos y un estado con cualidades vítreas originado en un fenómeno de frustración puramente dinámico. Creemos que este tipo de efectos dinámicos pueden ser relevantes en general en otros modelos de spins. Incluso en aquellos en los cuales la presencia de efectos de este tipo se

atribuye, por lo general, exclusivamente a ingredientes particulares en el modelo (como imperfecciones, dislocaciones, vacancias, interacciones competitivas). Quizá allí también se estén produciendo procesos dinámicos colectivos emergentes relevantes a la fenomenología del modelo. Sería bueno entender por, ejemplo, hasta qué punto son necesarias interacciones competitivas o desorden congelado en el Hamiltoniano para observar ciertas propiedades típicas de los modelos de vidrios de spin (como heterogeneidades dinámicas, persistencia, ageing, etc.), y si estas no pueden ser similarmente observadas en modelos con interacciones únicas y una degeneración trivial en el estado fundamental.

En el aspecto puramente técnico, hemos experimentado que la utilización de tarjetas gráficas (GPUs) como motores de cálculo amplía considerablemente el alcance de las simulaciones numéricas en Mecánica Estadística (ver Apéndice C para mayor detalle). Creemos que el uso de GPUs va en camino a convertirse una herramienta cotidiana en la física computacional.

En particular, nuestra implementación en el modelo de Potts de q-estados, el código permite una aceleración (comparándolo con una implementación serial optimizada en CPU) de hasta 155x en una tarjeta de última generación, con un tiempo promedio de spin flip de 0.147ns. Además de la aceleración, el presente algoritmo permite simular sistemas muy grandes en tiempos muy cortos, por ejemplo $\sim 10^9$ spins con un tiempo promedio por MCS de 0.15s.

Si bien esta implementación fue hecha para un modelo bidimensional con interacciones a primeros vecinos, con un esquema de actualización tipo tablero de ajedrez, su generalización a sistemas tridimensionales y/o con interacciones de mayor rango es perfectamente posible ajustando algunos aspectos. La posibilidad de simular tamaños mayores y tener resultados más rápido de lo acostumbrado puede ser bienvenida en la comunidad de físicos estadísticos. Nuestro código CUDA, o modificaciones sencillas del mismo, pueden resultar de utilidad para distintas aplicaciones. El mismo está disponible para descargar y utilizar bajo licencia GNU GPL 3.0 en la webpage [166].

Parte IV

Apéndices

Apéndice A

Cálculos Complementarios para STD en Sistemas de Campo Medio

En este apéndice brindamos algunos cálculos complementarios al capítulo 6.

A.1. Aproximación cuártica cerca del punto crítico

Para analizar como afecta la inclusión de la corrección cúbica en el coeficiente de deriva Ec.(6.9), evaluamos el caso particular de la Ec.(6.3)

$$\langle m^n \rangle = \sum_{k\geq 0} [(-\omega m_0 - \kappa m_0^3)\partial_{m_0} + \epsilon \partial_{m_0 m_0}]^k \frac{m_0^n\, t^k}{k!}\,. \tag{A.1}$$

En el límite $|\lambda\, N| \gg 1$, podemos despreciar en una primera aproximación el término difusivo y computar

$$\langle m \rangle \approx \sum_{k\geq 0} [(-\omega m_0 - \kappa m_0^3)\partial_{m_0}]^k \frac{m_0\, t^k}{k!}\,.$$

Iterando el operador k veces e identificando la forma general de los coeficientes de t^k, con la ayuda de programas que permiten la manipulación simbólica, obtenemos

$$\begin{aligned}
\langle m \rangle &\approx m_0 \sum_{k,j\geq 0} \frac{(-\omega t)^k}{k!} \left(\begin{array}{c} 2j \\ j \end{array} \right) (-\frac{m_0^2\kappa}{4\omega})^j \sum_{i=0}^{j} \left(\begin{array}{c} j \\ i \end{array} \right) (-1)^i (2i+1)^k \\
&= m_0 \mathrm{e}^{-\omega t} \sum_{j\geq 0} \left(\begin{array}{c} 2j \\ j \end{array} \right) (-\frac{m_0^2\kappa}{4\omega}(1-\mathrm{e}^{-2\omega t}))^j \\
&= \frac{m_0 \mathrm{e}^{-\omega t}}{\sqrt{1 + m_0^2\kappa(1-\mathrm{e}^{-2\omega t})/\omega}}\,,
\end{aligned} \tag{A.2}$$

lo cual coincide con la solución determinista exacta (6.17).

Las fluctuaciones pueden despreciarse mientras valga $\kappa, \omega \sim O(\epsilon^0)$. Sin embargo, mientras 3κ permanezca de orden uno (excepto para temperaturas extremas), típicamente $\omega \sim \lambda + \epsilon \ll 1$. Luego, puede incluirse una corrección de tamaño finito, quedándonos solamente con los términos de orden ϵ y ω en cada coeficiente de t^k en la Ec.(A.1). Este procedimiento lleva a la corrección

$$\begin{aligned}
C_1(\epsilon) &= -\epsilon\kappa m_0 t^2 \sum_{k\geq 0} \left(\begin{array}{c} 2k \\ k \end{array} \right) (2k^2+6k+3)(-z/2)^k \\
&= -\epsilon\kappa m_0 t^2 \frac{3+4z+2z^2}{(1+2z)^{5/2}}\,,
\end{aligned}$$

donde $z \equiv \kappa m_0^2 t$. Luego, resulta

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \frac{m_0(1-\omega t)}{(1+2z)^{1/2}} + \frac{m_0 \omega t\, z}{(1+2z)^{3/2}} \\ &\quad -\epsilon\kappa m_0 t^2 \frac{3+4z+2z^2}{(1+2z)^{5/2}} + \mathcal{O}(\epsilon^2, \epsilon\omega, \omega^2)\,. \end{aligned} \tag{A.3}$$

Notar que los dos primeros términos en el RHS vienen de la expansión de la ecuación determinista Ec.(A.2) hasta primer orden en ω.

En particular, exactamente en el punto crítico tenemos $\kappa = 1/3$ y $\lambda = 0$ (luego $\omega = \epsilon$). Ergo, como en el caso de la aproximación OU, concluimos que la magnetización permanece $m \simeq m_0$ hasta un tiempo característico $\tau_0 \sim 1/\epsilon = N$.

Similarmente, para $\langle m^2 \rangle$, obtenemos la corrección

$$C_2(\epsilon) = \epsilon t \sum_{k\geq 0} (k+1)(k+2)(-2z)^k = \frac{2\epsilon t}{(1+2z)^3}\,,$$

que lleva a

$$\langle m^2 \rangle = \frac{m_0^2}{(1+2z)} - \frac{2\omega z(1+z)}{\kappa(1+2z)^2} + \frac{2\epsilon t}{(1+2z)^3} + \mathcal{O}(\epsilon^2, \epsilon\omega, \omega^2)\,. \tag{A.4}$$

Dado que en el límite determinista $\langle m^n \rangle = \langle m \rangle^n$, los primeros dos términos en el RHS vienen de la expansión, hasta primer orden en ω, de la Ec.(A.2) elevada al cuadrado.

En el cálculo del segundo momento centrado, usando las Eqs.(A.3) y (A.4), los términos puramente deterministas se cancelan para dar la Ec.(6.20).

A.2. Cálculo de los momentos cerca del spinodal

Si $\epsilon = 0$, de la Ec.(6.3) usando $D_1 = -A(x^2 + 2A\alpha x - \alpha)$, $\alpha = \Delta h/(\beta J\, A)$ y $A \equiv \beta J m_{SP}$, la magnetización promedio viene dada por

$$\langle \Delta m \rangle = \sum_{k\geq 0} [-(x^2 + 2A\alpha x - \alpha)\, \partial_x]^k x\, (At)^k/k!\,, \tag{A.5}$$

donde $x \equiv m_0 - m_{SP}$.
Completando cuadrados y haciendo el cambio de variables $u = (x + A\alpha)/\sqrt{\gamma}$ con $\gamma = \alpha + A^2\alpha^2$ obtenemos

$$\langle \Delta m \rangle = \sqrt{\gamma} \sum_{k\geq 0} [(1-u^2)\, \partial_u]^k u\, (\sqrt{\gamma} At)^k/k! - A\alpha\,. \tag{A.6}$$

Considerando la función generatriz para la tangente con el cambio de variable $u = \tanh z$, tenemos [167, 168]

$$\begin{aligned}\sum_{n\geq 0}[(1-u^2)\partial_u]^n\, u\,\tau^n/n! &= \sum_{n\geq 0}[\partial_z]^n \tanh z\,\tau^n/n! \\ &= (u+\tanh\tau)/(1+u\tanh\tau)\,,\end{aligned}$$

de donde salen las Eqs.(6.24)-(6.25).

Para incluir efectos de tamaño finito tenemos que considerar la expresión completa

$$\langle \Delta m\rangle = \sum_{k\geq 0}[D_1\partial_x + D_2\partial_{xx}]^k \frac{x\,t^k}{k!}\,. \tag{A.7}$$

Cuando $\Delta h = 0$, de la Ec.(6.22), tenemos $D_2(x) \simeq \epsilon(ax^2+bx+c)$, con $a = \beta J - 2$, $b = -2m_{SP}$, $c = 1/\beta J$ y $D_1 = -Ax^2$. Las contribuciones de orden ϵ asociadas a cada coeficiente de la aproximación cuadrática de $D_2(x)$ son

$$C_{1a} = -\frac{\epsilon a}{3A}\sum_{k\geq 2}(k^2-1)(-y)^k = -\frac{\epsilon a y^2(3+y)}{3A(1+y)^3}\,,$$

$$C_{1b} = \frac{\epsilon bt}{12}\sum_{k\geq 2}(k+1)(3k-2)(-y)^{k-1} = -\frac{\epsilon bty(6+4y+y^2)}{6(1+y)^3}\,,$$

$$C_{1c} = -\epsilon cAt^2\left(1+\frac{1}{10}\sum_{k\geq 2}(k+2)(2k+1)(-y)^{k-1}\right) = -\frac{\epsilon cAt^2(10+10y+5y^2+y^3)}{10(1+y)^3}\,,$$

donde $y \equiv Axt$.

Sumando las correcciones de orden ϵ $C_{1a}+C_{1b}+C_{1c}$ en conjunto con la determinista dada por la Ec.(6.26), obtenemos

$$\begin{aligned}\langle \Delta m\rangle &= \frac{x}{1+y} - \left(\frac{c}{10Ax^2}(10+10y+5y^2+y^3)+\right. \\ &\quad \left.+\frac{b}{6Ax}(6+4y+y^2)+\frac{a}{3A}(3+y)\right)\frac{\epsilon\, y^2}{(1+y)^3}\,.\end{aligned} \tag{A.8}$$

Del mismo modo calculamos

$$\langle (\Delta m)^2\rangle = \sum_{k\geq 0}[D_1\partial_x + D_2\partial_{xx}]^k \frac{x^2\,t^k}{k!}\,. \tag{A.9}$$

En este caso las contribuciones de orden ϵ son

$$C_{2a} = -\frac{2ax}{A}\sum_{k\geq 1}\left(\begin{array}{c} k+2 \\ 3 \end{array}\right)(-y)^k = \frac{2axy}{A(1+y)^4}\,,$$

$$C_{2b} = -\frac{b}{12A}\sum_{k\geq 1}(k+1)(k+2)(3k+1)(-y)^k = \frac{by(12+6y+4y^2+y^3)}{6A(1+y)^4}\,,$$

$$C_{2c} = ct\left(2+\frac{1}{10}\sum_{k\geq 2}(k+1)(k+2)(2k+1)(-y)^{k-1}\right) = \frac{ct(10+10y+10y^2+5y^3+y^4)}{5(1+y)^4}\,.$$

Sumando las correcciones $C_{2a}+C_{2b}+C_{2c}$ junto con el término determinístico (dado por la raiz de la Ec.(6.26)), llegamos a

$$\begin{aligned}\langle(\Delta m)^2\rangle &= \frac{x^2}{(1+y)^2} + \Big(\frac{c}{5x}(10+10y+10y^2+5y^3+y^4)+ \\ &\quad +\frac{b}{6}(12+6y+4y^2+y^3)+2ax\Big)\frac{\epsilon\, y}{A(1+y)^4}\,. \qquad \text{(A.10)}\end{aligned}$$

Finalmente, el segundo momento se obtiene haciendo $\Delta m^{(2)} = \langle(\Delta m)^2\rangle - (\langle\Delta m\rangle)^2$. Los términos puramente deterministas se cancelan y a primer orden en ϵ queda

$$\begin{aligned}\Delta m^{(2)} &= \frac{\epsilon\, y}{30Ax(1+y)^4}\Big(20ax^2(3+3y+y^2)+ \\ &\quad +15bx(2+y)(2+2y+y^2)+ \\ &\quad +12c(5+10y+10y^2+5y^3+y^4)\Big)+\mathcal{O}(\epsilon^2)\,. \qquad \text{(A.11)}\end{aligned}$$

Apéndice B

El Método de Monte Carlo de Tiempo Continuo

En este apéndice describimos el algoritmo de Monte Carlo de Tiempo Continuo y su implementación en el modelo de Potts de q estados. Ésta nos sirvió para obtener la mayoría de los resultados publicados en [4] que presentamos oportunamente en el capítulo 8.

B.1. Motivación

En las mediciones de relajación fuera del equilibrio presentadas en el capítulo 8, analizamos la evolución bajo una dinámica tipo A (parámetro de orden no conservado) del sistema descripto por el Hamiltoniano (3.12), después de un quench desde temperatura infinita (i.e., una configuración inicial completamente aleatoria) a una temperaturas por debajo de la crítica.

Estamos principalmente interesados en los últimos estadios de la dinámica, cuando ya se han formado dominios relativamente grandes. En ese caso, el costo computacional de una dinámica de *sigle spin flip*[1], se vuelve muy alto. Esto se debe a que la probabilidad de flipeo de los spins dentro del dominio (que son la mayoría), se vuelve muy pequeña, más aún a temperaturas bajas. Los spins con mayores probabilidades de flipeo son los spins que se encuentran en las interfases o bordes de dominio, en donde principalmente tiene lugar la dinámica de relajación. Pero en número, los spins de borde son muchos menos que los spins inmersos en un dominio o spins de "bulk" (mientras que los primeros escalan con L, los segundos lo hacen con L^2). De modo que, en la práctica, la mayor parte de la simulación estamos "perdiendo el tiempo" intentando flipar spins que no van a modificar su estado.

B.2. La técnica de n-fold way

Una manera de evitar este problema eficientemente -y poder así alcanzar escalas de tiempos largos para tamaños de sistema razonablemente grandes- es el uso del método de Monte Carlo de Tiempo Continuo, originalmente llamado *"the n-fold way"* por Bortz, Kalos y Lebowitz [146] (que podríamos traducir quizá como: la manera n-uplicada, e.g., "triplicada" si $n = 3$).

Este método está basado en el hecho de que, a un tiempo dado, hay un pequeño número n de "clases" de spins, discriminados de acuerdo a su probabilidad de flipeo. Por ejemplo, en el modelo de Ising en la red cuadrada con condiciones de contorno periódicas e interacciones a primeros vecinos, existen sólo 10

[1] i.e., una dinámica en donde se actualiza de a un spin por iteración, por ejemplo, el algoritmo estándar de Metropolis.

clases de spins[2] y podemos enumerarlas como mostramos en la tabla B.1

TABLA B.1: Clasificación de spins en la manera 10-fold. Tabla adaptada de [146].

Clase	Spin	# de spins UP entre sus vecinos
1	UP	4
2	UP	3
3	UP	2
4	UP	1
5	UP	0
6	DOWN	4
7	DOWN	3
8	DOWN	2
9	DOWN	1
10	DOWN	0

El algoritmo estándar de single spin flip, elige uno entre entre todos los sitios de la red con igual probabilidad, determina de qué clase es el spin presente en ese sitio, observando su estado y el estado instantáneo de sus vecinos y finalmente decide si flipar o no el spin, para lo cual calcula una probabilidad P de flipeo[3] directamente relacionada a la clase del spin en cuestión y la compara con un número aleatorio $r \in (0, 1)$.

La n-fold way, en cambio, elige entre los sitios de la red con una probabilidad pesada, de manera tal que, la probabilidad de elegir un dado spin es proporcional a su probabilidad de flipeo. Una vez que el spin es elegido, el flipeo se realiza inmediatamente, sin necesidad de ningún sorteo.

Ahora bien, junto con el algoritmo estándar viene asociada una unidad de tiempo llamada *paso de Monte Carlo* definido por lo general como N intentos de flipeo, siendo N el número total de spins en la red. Pero N iteraciones de la n-fold way no son equivalentes N iteraciones del algoritmo estándar y por lo tanto no constituyen un paso de Monte Carlo. Es necesario recalcular el paso temporal que involucra cada flipeo con esta otra técnica.

Consecuentemente, en la n-fold way ocurre un flipeo indefectiblemente en cada iteración y el tiempo que la ocurrencia de ese evento hubiese demandado en un algoritmo de Monte Carlo estándar se calcula a partir de la probabilidad

[2] Esto es, ante la presencia de un campo magnético que rompe la simetría, sino son menos aún.

[3] Notar que los posibles valores de P se pueden conocer *a priori*, ya que dependen del estado del sitio en cuestión (antes y después del potencial flipeo) y los de sus vecinos; de hecho por lo general se utiliza una tabla precalculada de valores de P en función, por ejemplo, del cambio de energía que se produciría si el flipeo es aceptado.

global de flipeo asociada a la configuración instantánea del sistema. Este cálculo se realiza después de cada flipeo y su resultado se adiciona a la variable "tiempo". Estos incrementos temporales son en general un cantidad real (un número real). Luego, la variable temporal se incrementa de a fracciones y debe ser también un número real. De allí el nombre de algoritmo de Monte Carlo de *tiempo continuo* (CTMC por sus siglas en inglés), en contraste con el algoritmo estándar cuya variable temporal es *discreta*.

B.3. Implementación de CTMC en el modelo de Potts de q estados

Presentemos brevemente la implementación del algoritmo de Monte Carlo de Tiempo Contínuo (CTMC) para el modelo de Potts de q estados en la red cuadrada bidimensional con interacciones a primeros vecinos.

Para una dada configuración de spins, llamaremos "spins potenciales" a los $q-1$ posibles estados de spin para cada sitio de la red, i.e., a los $N \times (q-1)$ posibles valores diferentes de los N presentes en esa configuración.

Todos los spins potenciales del sistema se clasifican en listas, tales que, cada miembro de una misma lista producirá el mismo cambio en la energía del sistema en caso de ser elegido para reemplazar al spin presente en el sitio que le corresponde ocupar.

Ante el flipeo (cambio) de un spin en nuestro modelo, existen solo 9 posibles cambios de energía ($\frac{\Delta E}{J} = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$). Esto es independiente del valor de q, son tan solo las 9 posibles diferencias entre dos cantidades que son, cada una, la suma de cuatro deltas de Kronecker.

En el algoritmo de Metropolis la probabilidad de que un spin potencial de la clase l ($l = 1, \ldots, 9$) sea efectivamente escogido para ocupar su lugar es

$$p_l = \frac{n_l}{N(q-1)} \min\left[1, \exp\left(-\frac{\Delta E_l}{k_B T}\right)\right] \tag{B.1}$$

donde n_l es el número de spins en la clase l. La probabilidad total de que ocurra cualquier flipeo (elección de un spin potencial para volverlo efectivo) en un dado paso es

$$Q = \sum_l p_l \tag{B.2}$$

El algoritmo consiste entonces en lo siguiente: A cada paso, se elige una lista con probabilidad (B.1) y de allí se elige un spin potencial con probabilidad uniforme entre todos los spins de la lista. Se actualiza el estado del sitio correspondiente

reemplazando al spin hasta ese momento presente por el spin potencial elegido. Ahora, el antiguo spin pasa a ser un spin potencial y el spin elegido para ocupar su lugar deja de serlo. El flipeo afectará también a la pertenencia de clases de los spins potenciales correspondiente a sitios vecinos al sitio bajo modificación. Por lo tanto, actualizamos también las listas. Luego de actualizar el estado del sitio y las listas, el tiempo se incrementa en una cantidad

$$\Delta t = \frac{-\ln r}{NQ} \tag{B.3}$$

donde r es un número aleatorio uniformemente distribuido entre 0 y 1 y el paso de tiempo Δt se mide en MCS.

La elección de este incremento temporal se puede entender de la siguiente manera: Dada una configuración del sistema, NQ es el número total de spins por la probabilidad promedio (por spin) de que un intento de flipeo produzca un flipeo efectivo según el procedimiento del algoritmo estándar. Δt es una variable estocástica cuyo valor de expectación es proporcional a $(NQ)^{-1}$ (si la probabilidad media de flipeo es alta, algún flipeo ocurrirá al cabo de una espera corta; del mismo modo, mientras más spins haya menos tiempo habrá que esperar para observar un flipeo).

La elección de $-\ln r$ como la parte estocástica de la variable Δt refleja correctamente la distribución de intervalos temporales en un modelo físico razonable, como describimos a continuación.

B.3.1. Justificación del incremento temporal

Supongamos que nuestra red está inmersa en un baño a temperatura fija T. Supongamos que este baño térmico genera un intento de flipeo aleatoriamente en el espacio y el tiempo, tal que, en promedio, hay un intento de flipeo por sitio de red en un tiempo τ_0. Esperamos que τ_0 dependa de la temperatura del baño y de la naturaleza del sistema, pero no, o en todo caso muy débilmente, del estado del sistema. La probabilidad de flipar *un* spin en un dado intento aleatorio es Q. Luego, la probabilidad de tener algún flipeo en el sistema durante el intervalo de tiempo infinitesimal dt es

$$p\,dt = (QN/\tau_0)\,dt \tag{B.4}$$

Calculamos ahora la distribución de intervalos temporales entre flipeos considerando la probabilidad de que no ocurran nuevos flipeos hasta que transcurra un tiempo Δt desde el flipeo previo, $P(\Delta t)$. La probabilidad de que no ocurran nuevos flipeos hasta que transcurra $\Delta t + dt$ desde el flipeo previo deberá ser menor a $P(\Delta t)$ en una cantidad dp —la probabilidad de que no ocurran flipeos

antes de Δt pero que si ocurra uno entre Δt y $\Delta t + dt$— . Pero dp es claramente $P(\Delta t)\, p\, dt$ (el producto de dos probabilidades independientes); luego

$$P(\Delta t + dt) = P(\Delta t) - P(\Delta t)(QN/\tau_0)dt. \tag{B.5}$$

Rescribimos (B.5) como una ecuación diferencial

$$P'(\Delta t) = \frac{P(\Delta t + dt) - P(\Delta t)}{dt} = -(QN/\tau_0)P(\Delta t) \tag{B.6}$$

cuya solución para la condición de contorno trivial $P(0) = 1$ es

$$P(\Delta t) = \exp(-QN\Delta t/\tau_0). \tag{B.7}$$

Ahora podemos calcular el intervalo de tiempo estocástico entre flipeos. Sorteamos un número aleatorio r uniformemente distribuido en el intervalo $(0, 1)$. Elegimos $P(\Delta t) = r$ y resolvemos para Δt:

$$\Delta t = -(\tau_0/QN) \ln r. \tag{B.8}$$

Dado que asumimos que τ_0 es independiente del estado del sistema, el tiempo acumulado t es aproximadamente proporcional al tiempo real. De hecho τ_0 es sólo una escala temporal, que también está presente en el algoritmo de Monte Carlo estándar y que para las simulaciones numéricas solemos escoger igual a 1. Usando $\tau_0 = 1$, entonces, obtenemos nuestra ecuación B.3.

B.4. Validación y performance

Si bien la técnica de Monte Carlo de Tiempo Continuo ha sido ampliamente difundida y utilizada en distintos modelos (ver por ejemplo [169]), su implementación para el modelo de Potts requirió del desarrollo de un código original, ya que no se encuentra, al menos fácilmente, en la literatura.

A modo de validación del algoritmo, comparamos distintas simulaciones usando por un lado el algoritmo de CTMC y por otro un algoritmo de Metropolis estándar. En la figura B.1 se muestran curvas de energía vs. tiempo, correspondientes a la relajación después de un quench desde temperatura infinita a distintas temperaturas T, para un sistema con $q = 9$ y $L = 300$, obtenidas con una algoritmo de MC tradicional (TRMC) y con nuestro algoritmo de MC de tiempo continuo (CTMC). Observamos que para toda temperatura ambos algoritmos proveen los mismos resultados. Realizamos también mediciones de no-equilibrio hasta escalas temporales de $10^7\, MCS$ y mediciones de equilibrio con uno y otro

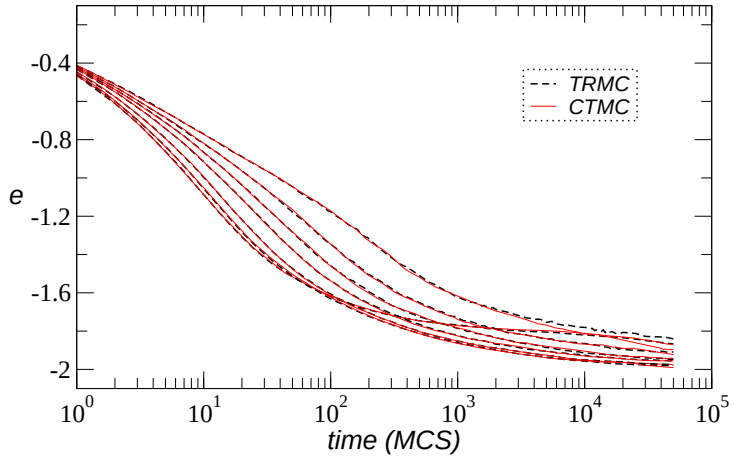


FIGURA B.1: Chequeo del algoritmo de Monte Carlo de Tiempo Contínuo: Curvas de relajación de la energía por spin, para $q = 9$, $L = 300$ y distintas temperaturas entre $T = 0.65$ y $T = 0.1$ (de arriba hacia abajo). Las curvas rojas continuas corresponden al algoritmo tradicional o estándar mientras que las límeas negras discontínuas corresponden al algoritmo de MC de tiempo continuo.

código, para un chequeo riguroso, y los resultados fueron idénticos.

En lo que respecta a la performance del algoritmo, vale la pena aclarar que depende fuertemente de la temperatura a la cual estemos midiendo. Como dijimos, esta técnica está pensada para cuando se forman grandes dominios (y estamos hablando de dominios de alguna de las fases ordenadas). De manera que para temperaturas suficientemente altas, cuando las fluctuaciones se vuelven muy importantes y los dominios se crean y destruyen rápidamente, la técnica se vuelve ineficiente. Por un lado, deja de ser cierto que la mayor parte de los spins del sistema tienen baja probabilidad de flipeo y por otro lado el manejo de listas y el protocolo de actualización del CTMC es más demandante desde un punto de vista computacional que el paso de actualización del algoritmo de MC estándar.

En la figura B.2 comparamos los tiempos de ejecución de uno y otro algoritmo para un caso testigo; a saber, la relajación sistemas con $q = 9$ y tamaños $L = 150$ y $L = 300$, durante un tiempo de $50000 MCS$, a distintas temperaturas subcríticas (recordar $T_t(q = 9) = 0.721347$). En ambos casos se utilizó el mismo compilador (*ifort*) con las mismas opciones de compilación y el tiempo fue medido en ambos casos con la misma rutina interna de Fortran y está dado en segundos. Observamos, para temperaturas bajas una mejora de entre $15x$ y $20x$ dependiendo

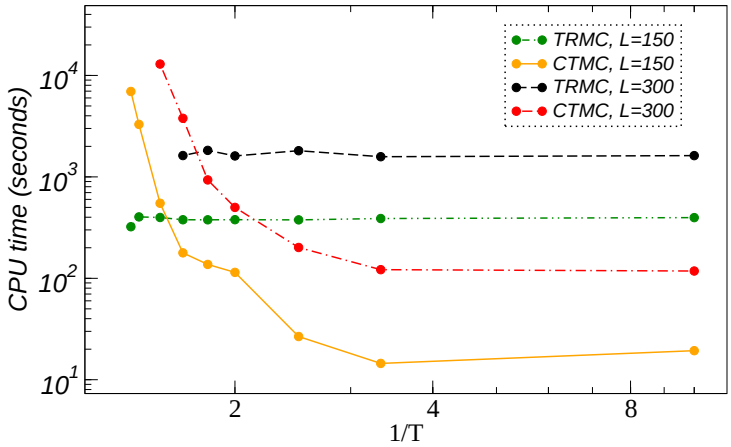


FIGURA B.2: Tiempo de ejecución de un caso testigo (ver texto) para los algoritmos estándar y de tiempo continuo en función de la temperatura (fija) de la simulación. El gráfico se muestra en escala doble logarítmica para mejor apreciación. Las temperaturas van (de derecha a izquierda) entre $T = 0.1$ y $T = 0.72$. Se observa que a temperaturas bajas el CTMC es más eficiente, pero alcanzando la temperatura de transición se vuelve más eficiente el TRMC.

del tamaño del sistema. Esto en la práctica, significa reducir una simulación que tomaría un mes de ejecución a menos de dos días. Más aún, este *speed-up* o aceleración es mucho mayor (incluso órdenes de magnitud mayor) si tomamos como caso testigo una corrida de varios cientos de millones de MCS. Por ejemplo, en los casos en que el sistema queda atrapado en un estado bloqueado a temperaturas bajas y tenemos que simular escalas temporales muy largas ($> 10^{10} MCS$) para observar la relajación al equilibrio, los tiempos de simulación con el algoritmo de MC tradicional se hacen infinitos en la práctica, mientras que con el algoritmo de MC de tiempo continuo podemos obtener el resultado en un tiempo razonable.

La implementación de este algoritmo nos permitió realizar simulaciones para escalas de tiempo entre 10^9 MCS (para tamaños hasta $L = 500$) y 10^{14} MCS (para tamaños hasta $L = 100$), con una buena estadística de muestreo. Hasta donde sabemos, tiempos no antes simulados en redes de spins. En realizaciones individuales, superamos los $10^{15} MCS$ corriendo simulaciones en computadoras de escritorio.

Apéndice C

Implementación del Modelo de Potts de q estados en GPUs

En este apéndice presentamos una implementación en *CUDA* para *GPGPU computing* de simulaciones de Monte Carlo del modelo ferromagnético de Potts de q estados bidimensional.

El tremendo avance permitido por el uso de simulaciones numéricas en las últimas décadas ha promovido estas técnicas al estatus de herramientas indispensables en investigación en Mecánica Estadística moderna. No obstante, muchos problemas teóricos en el área siguen siendo difíciles de abordar debido a limitaciones en los recursos computacionales disponibles. Entre muchos otros, algunos tópicos que desafían el tratamiento numérico tienen que ver con sistemas con dinámica lenta y/o fuertes efectos de tamaño finito, que requieren simulaciones rápidas para alcanzar diferentes escalas temporales y/o un número grande de partículas. Ejemplos típicos que podemos citar son transiciones en vidrios de spin [170], comportamiento vítreo [101, 171] y crecimiento de dominios [172]. En dichos tipos de problemas el estado del arte es dictado usualmente por nuevas aproximaciones numéricas o simulaciones extensas. En este sentido, el advenimiento de capacidades de cómputos masivos en paralelo abre continuamente nuevas posibilidades, pero al mismo tiempo, crea una demanda de nuevos algoritmos optimizados para cada arquitectura o plataforma de paralelismo.

En particular, el uso de GPUs como dispositivos de procesamiento en paralelo emerge como una herramienta poderosa para simulaciones numéricas en sistemas de Mecánica Estadística [173–176], así como también en otras áreas de la física [177–179]. El modelo empleado para esta tecnología se basa en el uso combinado de una CPU y una GPU en un sistema de *coprocesamiento heterogéneo*. La parte secuencial del programa se ejecuta en la CPU y las partes de mayor carga computacional se aceleran en la GPU, que actúa como un periférico de procesamiento masivo en paralelo. Para el usuario, la aplicación simplemente se ejecuta más rápido porque utiliza la gran capacidad de la GPU para multiplicar el rendimiento.

El apéndice está basado en un trabajo en colaboración con el Sr. Juan Pablo De Francesco y el Lic. Nicolás Wolovick de FaMAF [Ferrero *et. al*, *submitted to Comp. Phys. Commun.* (2011)]. El desarrollo del código y los resultados aquí presentados son de autoría compartida.

C.1. ¿Qué es GPGPU?¿Qué es CUDA?

Diseñadas y desarrolladas originalmente para la industria de los video juegos, las placas de video o tarjetas gráficas, llamadas comúnmente GPUs (por

Graphics Processing Units), poseen un poder de cálculo que en la actualidad excede holgadamente al de una CPU (*Central Processing Unit*). Esta capacidad resulta de la simplicidad relativa de la arquitectura de una GPU, comparada con una CPU, combinada por un gran número de unidades (*cores*) de procesamiento en paralelo en un mismo chip.

En 2006, NVIDIA, uno de los principales fabricantes de GPUs, decidió adoptar un nuevo camino en el diseño de GPUs y lanzó al mercado la unidad de procesamineto gráfico G80, tomando distancia del paradigma usual de diseño para *rendering* gráfico y transformando a la GPU prácticamente en una unidad de cómputo de propósito general. Si bien esta decisión pudo haber sido impulsada por la comunidad de los usuarios de juegos pidiendo más cuadros por segundo, NVIDIA tomó ventaja de estas GPGPU (por *General-Purpose Graphics Processing Units*) y en 2007 lanzó el CUDA SDK, un kit de desarrollo de software hecho a medida para programar su G80 usando el lenguaje C con algunas extensiones. CUDA son las siglas de *Compute Unified Device Architecture*, pero se llama CUDA también al modelo de progamación asociado a esta arquitectura. El hardware de la G80 y el compilador CUDA rápidamente demostraron tener una buena relación en términos de GFLOPS por watt y GFLOPS por dolar, respecto a las alternativas en CPU en el campo de aplicación de algoritmos numéricos. La arquitectura evolucionó en dos generaciones, GT200 en 2008 y 2009, y GF100 en 2010 también conocida como arquitectura Fermi.

C.2. Arquitectura del dispositivo y generalidades de la programación CUDA

Todas las arquitecturas de GPUs de NVIDIA comparten el mismo paradigma de concurrencia SIMT (*Single Instruction, Multiple Thread*) con el fin de explotar el alto paralelismo (hasta 512 cores de cómputo) y el gran ancho de banda de memoria (de hasta 177GBps). El modelo SIMT es una abstracción conveniente que yace a mitad de camino entre los tradicionales SIMD(*Single Instruction, Multiple Data*) y MIMD(*Multiple Instruction, Multiple Data*). El primero de ellos reinó en los años 80 con las computadoras vectoriales, mientras que el segundo es el paradigma comúnmente utilizado en casi todo dispositivo de computación hoy en día, desde teléfonos celulares a supercomputadoras.

Utilizando el paradigma SIMT, el desarrollo del algoritmo en paralelo cambia apreciablemente, ya que es posible codificar para millones de hilos en paralelo. La creación, intercambio y destrucción de hilos tienen un impacto de performance tan bajo que multiplicar una matriz por un escalar se reduce a lanzar un *kernel* por sitio de la matriz. Incluso, por ejemplo, si la matriz es de 32768×32768

TABLA C.1: Características principales de las placas NVIDIA GTX 280, GTX 470, GTX 480

Board Model	GTX 280	GTX 470	GTX 480
Available	Q2 2008	Q1 2010	
GPU	GT200	GF100	
CUDA capability	1.3	2.0	
CUDA cores	240	448	480
Processor Clock	1.30GHz	1.22GHz	1.40GHz
Global Memory	1GB	1.25GB	1.50GB
Memory Bandwidth	141.7GBps	133.9GBps	177.4GBps
L1 Cache	N/A	16KB/48KB	
L2 Cache	N/A	768KB	
Max # of Threads per Block	512	1024	
Shared Memory per Block	16KB	48KB/16KB	
Max # of Registers per Block	16384	32768	

números de punto flotante, lo que suma del orden de 1 GThread (10^9 hilos, todos procediendo en paralelo). De hecho, para la implementación cuantos más hilos se lancen en paralelo mejor, dado que la latencia a memoria global (que es alta, del orden de 200 ciclos) se oculta intercambiando *warps*[1] que están esperando respuesta de la memoria.

Resulta importante enfatizar el rol de los bloques en el modelo SIMT. Los hilos o *threads* se dividen en bloques (*blocks*), donde cada bloque de hilos tiene dos características especiales: una memoria propia compartida (*shared memory*) entre sus hilos y la posibilidad de sincronizar la ejecución de los hilos mediante *barreras de sincronización*. Internamente, en el chip de una GPU, los cores están organizados en multiprocesadores llamados SM (*Streaming Multiprocessors*), y cada bloque de hilos, para su ejecución, se asigna a un SM en particular. Usando estas capacidades, la memoria compartida puede utilizarse como una caché manejada manualmente, lo cual en muchos casos mejora la performance apreciablemente.

Utilizamos las plataformas GTX 280, GTX 470 y GTX 480. En la tabla C.1 mostramos los parámetros relevantes de hardware para estas placas. Las mejoras de la arquitectura Fermi recaen en las nuevas capacidades de cómputo facilitadas por un ISA (*Instruction Set Architecture*) mejorado, la duplicación de cores, la inclusión de cachés L1 y L2, y el crecimiento del paralelismo y la memoria compartida por bloque.

Como toda arquitectura de cómputo moderna, el efecto "pared de memoria" debe ser aliviado usando una jerarquía de memorias (más rápidas, más caras y

[1] vectores de 32 hilos que se ejecutan sincrónicamente

más pequeñas en la cima de la jerarquía). El primer nivel de memoria es la memoria global, accesible por todos los cores y de 1GB a 1.5GB de tamaño según el modelo de GPU y una latencia de 200 ciclos. El siguiente nivel es la memoria compartida, de 16KB, una para cada bloque, con una latencia de sólo 2 ciclos. En la cima hay 16384 registros por bloque. Hay también memorias rápidas para registros constantes y de texturas, con capacidades de direccionamiento especiales.

La faceta de programación de esta arquitectura es "C para CUDA", una extensión del lenguaje de programación C [180] que permite al procesador del CPU o *host* lanzar kernels en el dispositivo GPU o *device* [181]. Un kernel es una parte usualmente pequeña de código que se compila con `nvcc`, el compilador CUDA de NVIDIA, al *assembler* PTX que la arquitectura es capaz de ejecutar. El kernel es ejecutado simultáneamente por muchos hilos que se dividen lógicamente en un sistema bidimensional de coordenadas $(grid, block)$. Internamente cada grilla (grid) y bloque puede subdividirse en arreglos de hasta en dos dimensiones para la grilla y tres dimensiones para el bloque. Esta flexibilidad, permite establecer un mapeo simple y conveniente entre hilos y datos o variables del programa. La información de la posición del hilo se guarda en variables especiales, los identificadores de bloque e hilo (bid, tid), que distinguen a los hilos que están ejecutando el kernel. Usualmente, basado en las coordenadas del hilo, el kernel obtiene las posiciones en memoria de los datos sobre los cuales operar. En esta capa de abstracción no hay que preocuparse por la cantidad de cores de la GPU, todos los hilos incluidos en la llamada al kernel procederán en paralelo para todos los fines prácticos.

Aunque por el momento no es de acceso gratuito, también se ofrece en el mercado un compilador para CUDA en Fortran y existen "wrappers" para aprovechar la arquitectura CUDA programando en Python, Perl, Java, MATLAB, IDL, Mathematica, etc. Por otro lado, a partir de 2008 un consorcio impulsado por Apple, The Khronos Group, desarrolla OpenCL un entorno de programación para plataformas heterogéneas en general, compuestas por CPUs, GPUs u otros procesadores. Su arquitectura comparte interfaces con CUDA y ha sido adoptada por AMD/ATI para el desarrollo de software de cómputo de propósito general en sus GPUs y sus nuevas APU (*Accelerated Processing Units*).

C.3. Algoritmo de Monte Carlo optimizado para el modelo de Potts de q estados basado en el uso de GPGPU

Desarrollamos un código basado en el uso de GPGPU para simular la mecánica estadística del modelo de Potts bidimensional (con Hamiltoniano 3.12), utili-

zando la dinámica clásica de Metropolis en una red cuadrada de $N = L \times L$ sitios con condiciones de contorno periódicas.

Para la actualización de los spins particionamos la red en dos subconjuntos, los sitios blancos y los sitios negros, pensando a la red como un gran tablero de ajedrez. Dado que restringimos las interacciones a primeros vecinos, con este esquema en mente, podemos actualizar de manera completamente asincrónica[2] todas las casillas de un mismo color. Esta técnica se conoce también como la técnica de Red-Black Gauss-Seidel [182].

El algoritmo nos permitió analizar estados de equilibrio de sistemas de hasta $N = 32768 \times 32768$ ($2^{15} \times 2^{15} \simeq 1.073 \times 10^9$ spins).

El protocolo típico de simulación es el siguiente. Comenzando desde un estado inicial ordenado ($s_i = 1\ \forall i$) fijamos la temperatura a $T = T_{min}$ (típicamente $T = T_{min} < T_t$) y corremos durante t_{tran} para alcanzar el equilibrio, luego corremos durante t_{max} tomando una medida cada δt pasos con las que luego realizamos promedios. Luego, adoptamos la última configuración del sistema como el estado inicial para la próxima temperatura $T = T_{min} + \Delta T$ y realizamos el mismo proceso de equilibrado y medición. Este proceso se repite hasta que que alcanzamos cierta temperatura máxima T_{max}. Repetimos el loop completo para muchas muestras para promediar sobre diferentes realizaciones del ruido térmico. Del mismo modo realizamos mediciones de equilibrio comenzando inicialmente de un estado completamente aleatorio y yendo de T_{max} (típicamente $T = T_{max} > T_t$) a T_{min}.

Nuestro código está dividido en dos funciones principales: actualización de spins y cómputo de cantidades físicas. La primera función está implementada en el código de host `update` y ésta llama al kernel del device `updateCUDA`, una vez para actualizar las celdas blancas y a continuación otra vez para actualizar las celdas negras en el esquema del tablero de ajedrez. El cálculo de las cantidades energía y magnetización se realiza mediante `calculate` que llama al kernel `calculateCUDA` y otros dos kernels auxiliares: `sumupECUDA` y `sumupMCUDA`.

C.3.1. Generador de Números Aleatorios

La simulación del modelo de Potts requiere una gran cantidad de números aleatorios. Básicamente, cada celda actualizando su spin necesita un número entero aleatorio en $\{0, \ldots, q-1\}$ y posiblemente un segundo número aleatorio en el rango $[0, 1)$ para decidir sobre la aceptación o no del flipeo. Luego, un factor clave para la performance es la utilización de un buen generador **en paralelo** de

[2] i.e., podemos actualizar todas al mismo tiempo sin violar causalidad.

números aleatorios.

La idea es tener un generador independiente para cada hilo. Dada la gran dependencia en términos de tiempo y espacio en memoria, llegamos a la conclusión de que un generador ideal para nuestra aplicación es el generador Multiply-With-Carry (MWC) [183], por dos razones: es rápido y utiliza pocas variables por hilo. El estado del generador es de solo 64 bits y obtener un nuevo número pseudo-random consiste en computar $x_{n+1} = (x_n \times a + c_n) \mod b$, donde a es el multiplicador, b la base, y c_n es el acarreo de la operación de módulo previa. Adoptamos la implementación del paquete CUDAMCML [184] que fija $b = 2^{32}$ para utilizar máscaras de bits en el cálculo del módulo.

Para obtener secuencias independientes de números aleatorios el MWC usa diferentes multiplicadores, que tienen que ser "buenos" en el siguiente sentido: $a \times b - 1$ tiene que ser un "primo seguro", donde p es un primo seguro si tanto p como $(p-1)/2$ son primos. Habiendo fijado $b = 2^{32}$, el proceso de obtener primos seguros se reduce a testear la primalidad de dos números $goodmult(a) \equiv prime(a \times 2^{32} - 1) \wedge prime((a \times 2^{32} - 2)/2)$. Hacemos notar que cuanto más cercano a 2^{32} es a, mayor es el período del MWC (para a cerca del máximo el período es cercano a 2^{64}), luego es recomendable comenzar a buscar $goodmult$ desde $2^{32} - 1$ hacia abajo.

En general en nuestra aplicación, limitamos la cantidad de generadores independientes de números aleatorios (RNG) a $512^2/2 = 131072$. Este número está por debajo de los 150000 buenos multiplicadores que CUDAMCML brinda en su archivo `safe_primes_base32.txt`. El estado global del generador utiliza 12 bytes por cada RNG independiente, totalizando 1.5MB de memoria global, menos del $0.15\,\%$ del total disponible en la GTX 280. Consideramos que este es un buen balance entre independencia en la generación de números random y consumo de memoria. Esta decisión de diseño es crucial en la paralelización de la función de actualización de los spins, ya que lo que hacemos es subdividir a la red en marcos de 512×512 para dar a cada hilo un RNG independiente. Esto implica también, que cuanto mayor es la red, más trabajo realizará un mismo hilo. Es importante remarcar que estamos bien por debajo del ciclo del RNG incluso para las simulaciones más largas.

C.3.2. Actualización de spins

Al margen de la división entre casilleros blancos y negros, tenemos que enmarcar la red en rectángulos de 512×512 (Fig.C.1, izquierda) debido al número limitado de RNG independientes que podemos usar. Un segundo paso consiste en comprimir el mapeo del *stencil* bidimensional de cuatro puntos (correspondiente a los cuatro vecinos de un sitio) con el objeto de ahorrar en transferencias

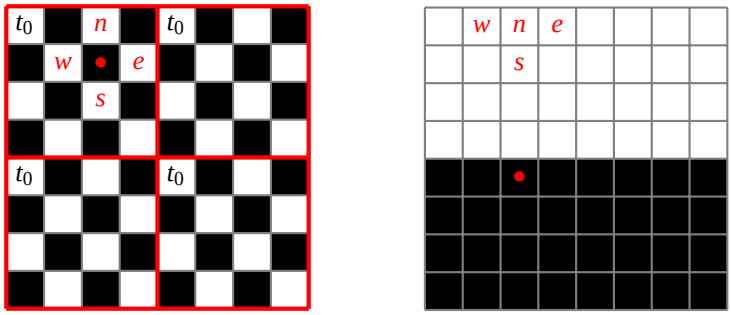


FIGURA C.1: A la izquierda: un tablero de ajedrez 8×8 enmarcado en frames de 4×4 (marcadas en rojo). Los casilleros actualizados por el hilo t_0 están señalados en la figura, también marcamos los vecinos *north, east, south & west* de la celda •. A la derecha: el tablero de ajedrez remapeado y empaquetado, mostrando a dónde fueron a parar las celdas n, e, s, w en la primera mitad de celdas blancas y la celda • en la segunda mitad de celdas negras.

de memoria. El par fila-columna (i, j) se mapea a $(((i+j) \mod 2 \times L + i)/2, j)$. Esto permite empaquetar todos los casilleros blancos y todos los casilleros negros en ubicaciones contiguas en memoria, mejorando localidad y permitiendo lecturas anchas de 3 bytes consecutivos (Fig.C.1, derecha).

Codificamos cada spin en un byte, permitiendo simulaciones con $q \leq 256$ y $L^2 \leq RAM\ disponible$. Debido a que hay que reservar espacio para el estado de los RNG y para las variables auxiliares del cálculo de energía y magnetización, esta cota superior nunca es alcanzada. Las simulaciones más grandes (en términos de memoria) que pudimos realizar fueron con $L = 32768, q = 45$ en la GTX 480. Alcanzamos tamaños de $L = 16384$ para la GTX 280 y $L = 32768$ para la GTX 470.

Vale la pena mencionar que no utilizamos la memoria shared, ya que con su uso no mejoramos la performance y ofusca la legibilidad del código. Las memorias de textura no fueron utilizadas por la misma razón.

C.3.3. Cálculo de Energía, Magnetización y momentos asociados

Durante la evolución del sistema se extraen periódicamente, en distintos momentos dados, dos cantidades: energía Eq.(3.12) y magnetización Eq.(3.14). A partir de ellas se van acumulando en variables auxiliares energía por spin $e = H/N$, energía por spin al cuadrado e^2 y a la cuarta e^4, magnetización m, magnetización al cuadrado m^2 y magnetización a la cuarta m^4, que luego se promedian en el tiempo y sobre distintas muestras (realizaciones del ruido térmico).

TABLA C.2: Comparación entre los valores calculados y exactos de e_o, e_d, y Δm en la temperatura de transición para distintos valores de q. Los resultados fueron obtenidos a partir de curvas promediadas sobre 10 muestras de tamaño lineal $L = 2048$, utilizando tiempos de equilibrado y de medición ambos por encima de 5×10^5 MCS.

q	$-e_o$		$-e_d$		Δm	
	exact	calculated	exact	calculated	exact	calculated
6	1.508980...	1.51(2)	1.307516...	1.306(1)	0.677083...	0.674(2)
9	1.633167...	1.6332(5)	1.033499...	1.0334(5)	0.834019...	0.8338(4)
15	1.765905...	1.7659(2)	0.750492...	0.7509(4)	0.916693...	0.9167(3)
96	1.960306...	1.96030(3)	0.243817...	0.24382(4)	0.989247...	0.98924(2)

El kernel `calculateCUDA` es el encargado de calcular las cantidades e y m en un instante dado. Primero, particiona las celdas en bloques CUDA, en cada uno de los cuales tenemos fácil acceso a la sincronización de barreras y a memoria compartida entre los hilos que lo conforman. Cada bloque suma las energías de sus celdas y acumula en cada entrada i de un vector de rango q la cantidad de spins en dichas celdas que se encuentran en el estado i. Esto se realiza utilizando incrementos atómicos (*atomic adds*) para evitar situaciones indeseadas, en las cuales múltiples procesos intentan acceder y manipular los mismos datos al mismo tiempo (generando un resultado incorrecto), conocidas como *race conditions*. Los resultados de cada bloque se suman en paralelo utilizando un algoritmo tipo mariposa [181] mediante los kernels `sumupECUDA` y `sumupMCUDA`. Estos kernels terminan su tarea dejando una fracción del orden de miles de energías parciales y vectores con sumas parciales para el cálculo de la magnetización, que se terminan de sumar en la CPU. Allí se acumulan e, e^2, e^4, m, m^2 y m^4 luego de cada medición, para obtener al final del día los promedios que nos interesan.

Debe notarse que el consumo de memoria de la GPU en esta parte del código, crece linealmente no sólo con N, sino también con q.

C.4. Chequeo del algoritmo

Con el objeto de validar nuestro código CUDA, corrimos algunas simulaciones típicas para medir resultados bien conocidos.

En primer lugar calculamos la energía por spin y la magnetización arriba y abajo de la transición, enfriando (calentando) desde un estado inicial desordenado (ordenado). En la Fig.7.17 en el capítulo 7 mostramos el comportamiento de la energía de equilibrio y magnetización para diferentes valores de q, obtenidas a

partir de este código. A partir de estas curvas obtenemos los valores de energía e_d y e_o (Ecs.3.17 y 3.18) y del salto de magnetización Δm (Ec.3.20) en la temperatura de transición exacta. Comparamos los resultados obtenidos con los valores exactos en la tabla C.2. Vemos un muy buen acuerdo entre los datos y los resultados exactos. Vale la pena notar que los datos de la tabla C.2 no provienen del resultado de extrapolaciones de scaling de tamaño finito, sino que son los valores correspondientes a las curvas en la Fig.7.17 en la temperatura exacta de transición para cada q. Los errores fueron estimados a partir de la incerteza en el valor de las curvas a T_t, dada por el promedio sobre muestras y el espaciamiento entre los puntos medidos.

Calculamos también el cumulante de cuarto orden de la energía [137, 185]

$$V_L = 1 - \frac{\langle H^4 \rangle}{3\langle H^2 \rangle^2}, \tag{C.1}$$

como función de la temperatura para $q = 6$ y distintos tamaños del sistema. Como es bien sabido, V_L es casi constante lejos de la temperatura de transición y exhibe un mínimo en la temperatura pseudo-crítica

$$T_c^*(L) = T_c + \frac{T_c^2 \ln(q e_o^2/e_d^2)}{e_d - e_o} \frac{1}{L^d}, \tag{C.2}$$

donde el valor del cumulante en el mínimo, en el marco de la aproximación doble-Gaussiana [137, 185], viene dado por

$$V_L^{min} = \frac{2}{3} - \frac{1}{3}\left[\frac{(e_d - e_o)(e_d + e_o)}{2 e_d e_o}\right]^2 + O(L^{-d}) \tag{C.3}$$

En la Fig.C.2a mostramos $T_c^*(L)$ vs. $1/L^2$ para $q = 6$. El valor extapolado de $T_c^*(L)$ para $L \to \infty$, 0.8078 ± 0.0002, concuerda con el valor exacto $T_c = 0.8076068\ldots$ dentro de una discrepancia del $0.025\,\%$. En la Fig.C.2b mostramos el valor mínimo del cumulante como función de $1/L^2$; la extrapolación lineal que allí se muestra da $V_L^{min}(L \to \infty) \simeq 0.658 \pm 0.001$, en un buen acuerdo con el valor predicho por la Eq.(C.3): $V_L^{min} \simeq 0.659774\ldots$.

Como es conocido, obtener buenas medidas de cumulantes a partir de algoritmos de MC de *single spin flip* es muy difícil. Para obtener promedios confiables del valor mínimo del cumulante y su ubicación, uno debe garantizar un tiempo de medición suficientemente largo, como para permitir al sistema saltar una y otra vez la barrera energética que separa las fases involucradas en la transición. Incluso, el tiempo característico de activación para sobrepasar la barrera crece

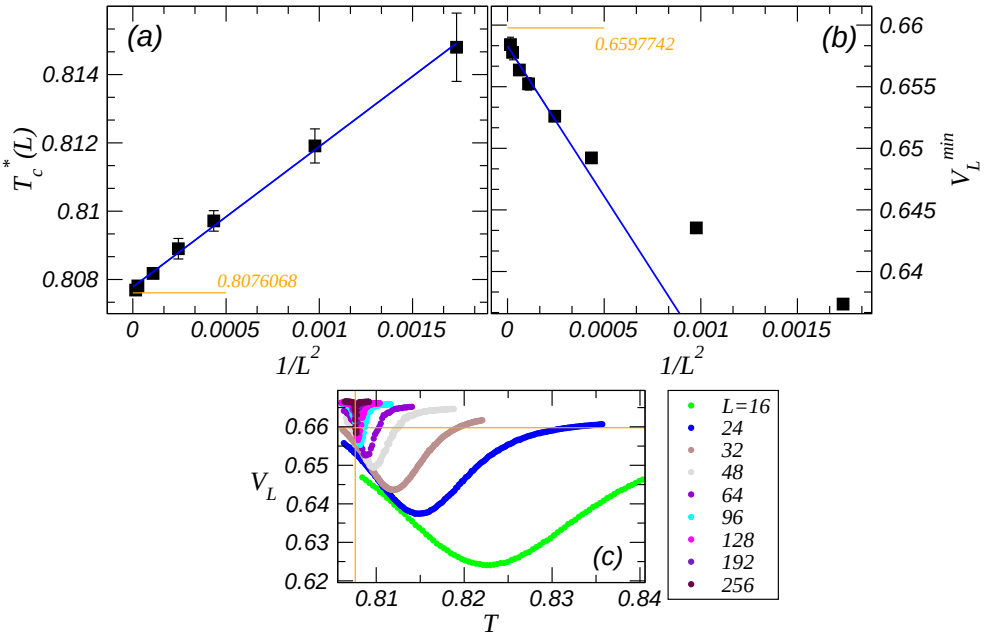


FIGURA C.2: Scaling de tamaño finito del cumulante de cuarto orden para $q = 6$. Panel inferior: V_L como función de la temperatura para distintos tamaños del sistema. Los promedios fueron tomados sobre el tiempo en cada muestra y sobre varias muestras, entre 300 y 400 para los tamaños más pequeños y 50 y 20 para $L = 128$ y $L = 256$ respectivamente. Las líneas naranjas indican la localización según la aproximación analítica del mínimo en el límite termodinámico. (a) Temperatura pseudo-crítica T_c^* *vs.* $1/L^2$. Las barras de error son estimadas de la incerteza en localizar el mínimo de V_L a partir de las curvas. (b) V_L^{min} como función de $1/L^2$. Las líneas llenas en ambos paneles ((a) y (b))corresponden a extrapolaciones lineales a $1/L \to 0$. En naranja se indican los resultados analíticos de T_c y V_{min}

tanto con q como con L (crece exponencialmente con L). Por ejemplo, para obtener un buen muestreo para el caso $q = 6$ y $L = 256$ son necesarios tiempos de simulación del orden de $10^8 MCS$ para cada temperatura.

C.5. Performance del algoritmo

El primer paso en el análisis de la performance del algoritmo es correr el código y estudiar las llamadas a kernels. Para eso utilizamos algunas capacidades de profiling de CUDA y scripts para analizar un archivo de registro `cuda_profile_0.log` generado opcionalmente al correr el programa. En el caso que pasamos a analizar se trata de un archivo de 2.9GB de información producido en una corrida de 12.6 horas de cómputo. Los parámetros fueron $q = 9, N = 2048 \times 2048$ barriendo el rango de temperaturas $T_{min} = 0.721200$ - $T_{max} = 0.721347$ en pasos de $\delta T = 10^{-5}$, con $t_{tran} = 10^5 MCS$, $t_{max} = 10^4 MCS$ y $\delta t = 500 MCS$.

El profile muestra que hay aproximadamente 32 millones de llamadas a `updateCUDA` y sólo unas pocas miles a los otros tres kernels. Dado que los tiempos de ejecución de los distintos kernes son comparables entre si, el único kernel relevante a analizar en términos de performance es `updateCUDA`. También vale la pena notar que tenemos una muy baja frecuencia de movimiento de memoria entre el host y el device, lo cual es bienvenido ya que el ancho de banda entre CPU y GPU no es muy grande.

Para analizar `updateCUDA` variamos L entre 512 y 32768 en potencias de dos. Medimos el tiempo promedio de ejecución del kernel y lo normalizamos a nanosegundos por flipeo de spin (tiempo de "spin flip"en ns). Comparamos los tiempos de las tres GPUs utilizadas, utilizando el mismo código (Compute Capability – CC 1.3, generado por NVCC 3.2)[3] y el mismo driver de video (version 260.19). Comparamos también con los tiempos arrojados por una versión secuencial que corre integramente en CPU. Para implementar esta versión simplemente tomamos el código CUDA y le agregamos a los kernels de device un loop externo que recorre todos los sitios de la red. Agregamos optimizaciones menores, como la creación de una tabla de los pesos de Boltzmann para la aceptación del flipeo, precalculada una única vez para cada temperatura. Esto impacta en la performance puesto que las CPU no tienen un mecanismo para ocultar latencia de memoria y el efecto de cualquier cómputo en la unidad de punto flotante (FPU) es relevante. Corrimos el código CPU en una arquitectura Core 2 Duo (E8400 – Q1 2008) utilizando GCC 4.4.5 con opciones de compilación cuidadosamente

[3] Usar CC 2.0 ISA no trae ninguna mejora en la performance.

elegidas[4].

También variamos q en el conjunto $\{6, 8, 9, 12, 15, 24, 48, 96, 192\}$. No encontramos ninguna variación significativa de la performance con q, excepto para la GTX 280 en los casos en que $q = 2^k$, en donde el compilador obtiene una pequeña ventaja utilizando operadores de bits para el calculo de módulos. La plataforma Fermi tiene una función módulo mejorada, que hace que esa diferencia sea imperceptible.

Las mediciones fueron hechas para el caso de las GPU usando el CUDA profiling, que brinda resultados muy precisos, de este modo evitamos la necesidad de instrumentar el código para la medición de performance. Para la versión en CPU fue necesario instrumentar en el código algunas llamadas a sistema para obtener el tiempo de reloj de las distintas rutinas. Para que la medida sea independiente del rango de temperaturas utilizado[5], elegimos en el kernel `updateCUDA` una escritura determinista a la hora de medir performance (el valor de spin siempre se escribe independientemente de si cambia o no). Si adoptamos la práctica de rescribir la variable de spin después del flipeo únicamente cuando el estado del spin cambia, obtenemos una pequeña mejora en la performance, de alrededor del 10 %.

En la figura C.3 podemos observar que la curva para la versión CPU es chata, alrededor de 22.8ns, independiente del tamaño del sistema. Las versiones GPU, en cambio, muestran variación respecto del tamaño L. La placa más lenta es la GTX 280, con tiempos de spin flip en el rango [0.48ns, 0.54ns], los cuales son entre 47x y 42x más rápidos que la versión CPU. La performance de la GTX 470 varía entre 0.21ns y 0.30ns, brindando una aceleración de entre 108x y 76x. La tarjeta más rápida es la GTX 480, con tiempos de spin flip en el rango [0.18ns, 0.24ns], alcanzando aceleraciones entre 126x y 95x. Incluimos también una curva con una versión del código especialmente ajustada[6] a la GTX 480 para CC 2.0, obteniendo 155x (0.147ns) para el caso más rápido. Vale la pena notar que incluso si utilizamos arquitecturas de CPU nuevas, como Nehalem (X5550 – Q1 2009), el tiempo de spin flip flip sólo baja 2ns respecto al tiempo de CPU recién presentado, y también, que el compilador de Intel C++ (ICC) no logra mejorar ese tiempo.

La variación de tiempo de spin flip con L para las tarjetas GPU se debe a

[4] Opciones de compilación `-O3 -ffast-math -march=native -funroll-loops`.

[5] puesto que la temperatura de transición, y por lo tanto la tasa de aceptación de flipeos a una dada temperatura, cambia con q.

[6] Cada bloque utiliza el máximo de 1024 hilos, desabilitamos la caché L1 para permitir una pequeña mejora en la performance: opciones del compilador `-Xptxas -dlcm=cg -Xptxas -dlcm=cg`.

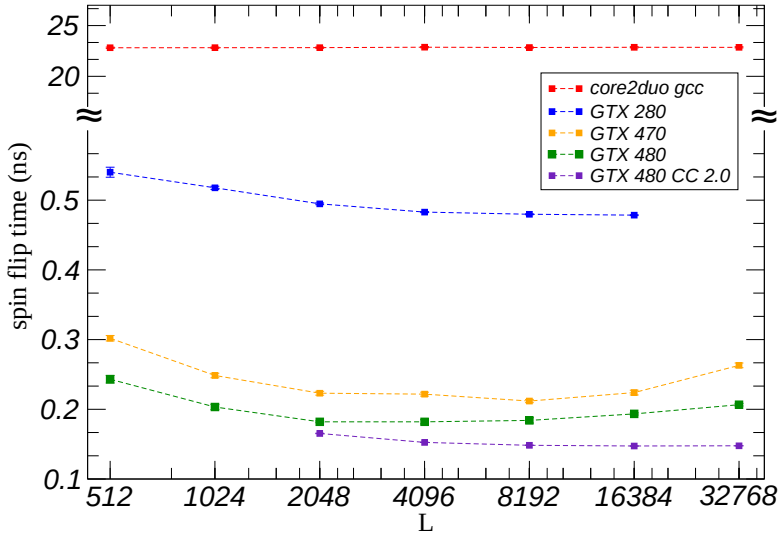


FIGURA C.3: Tiempo de spin flip en nanosegundos en función del tamaño lineal de la red, para una CPU Intel Core 2 Duo E8400@3.0GHz, y GPUs de NVIDIA GTX 280, GTX 470 y GTX 480. Se tomaron promedios sobre 400 muestras para las GPUs y sobre 60 muestras para la CPU. Las barras de error son menores al tamaño de los símbolos.

dos factores que compiten en el loop del kernel que realiza el paso de Monte Carlo. Uno es estrictamente decreciente con L y está relacionado a la cantidad de movimientos en memoria global por unidad de sitio. Dado que hay un RNG por cada hilo, la memoria global se lee una sola vez al principio y se guarda al final. De manera que cuanto mayor es L, esta única latencia de lectura/escritura de memoria global se distribuye en más sitios y como resultado el costo de tiempo por spin tiende a ser menor. El segundo factor es creciente con L y viene dado por el costo fijo inherente en el que incurre en loop (comparación y bifurcación), que para $L = 32768$ escala hasta 4096 repeticiones.

Para comparar, utilizamos también marcos de 256×256 y 1024×1024, obteniendo en el primer caso una penalidad de 25 % en la performance y en el segundo caso una ganancia de 2 %. Esto nos brinda más evidencia de que un marco de 512×512 es una buena solución de compromiso entre el consumo de memoria del RNG y la velocidad del código.

A pesar de que hay bifurcaciones y caminos divergentes en el código, no mejora en nada la performance la práctica de eliminar todas las bifurcaciones haciendo una transformación aritmética. Esto muestra la dominancia de los llamados a memoria sobre las operaciones de enteros o punto flotante, y la habilidad del *scheduler* del hardware para esconder la penalidad de performance debida a los

caminos divergentes entre las operaciones de memoria.

Realizamos también una simulación completa de referencia, de principio a fin, con parámetros: $q = 9$, $L = 1024$, # de muestras=3, $T_{min} = 0.71$, $T_{max} = 0.73$, $\delta T = 0.002$, $t_{tran} = 2000$, $t_{max} = 8000$, $\delta t = 50$. Obtuvimos 193s para la GTX 280 y 8115s para la arquitectura Intel Core 2, con una aceleración global de 42x, muy similar a la aceleración reportada al analizar localmente el kernel `updateCUDA`. Esta coincidencia reafirma el hecho de que los efuerzos de optimización deben ser puestos en el kernel `updateCUDA`.

Hasta donde sabemos, esta es la primera vez que el modelo de Potts es implementado en GPUs, por lo tanto no es posible una comparación de performance directa. Existen trabajos previos que tratan con problemas similares y reportan medidas de performance. Preis *et. al* [173, 174] simularon el modelo de Ising en 2D y 3D obteniendo 0.12ns por spin flip utilizando una codificación multi-spin en una arquitectura GT200. Weigel [186] atacó también el modelo de Ising, obteniendo un mejor tiempo 0.034ns por spin flip [187] en la misma arquitectura, sin embargo esta ganancia se debe parcialmente al uso de una técnica de multi-hit, que actualiza $k = 100$ veces seguidas la misma celda. Un modelo de vidrio de spins de Heisenberg se simula en la referencia [175]. Para estos spins con variables de punto flotante alcanzaron un tiempo de spin flip de 0.67ns en una arquitectura GF100. Se implementó también una paralelización en GPU para la arquitectura GF200 en el Cellular Potts Model [188] con una aceleración de ~ 80x respecto a la implementación serial. Recientemente, Weigel [189] reportó nuevos resultados de sus códigos, obteniendo para el modelo de Heisenberg 2D un tiempo de 0.18ns, lo cuál represento una aceleración de 1029x respecto a la implementación serial; para un vidrio de spin tipo Edward-Anderson con actualizaciones multi-spin obtuvo un tiempo de 2.3ps por spin flip, representando una mejora de 80x respecto a implementaciones en CPU; estos últimos resultados corresponden ambos a una arquitectura GF200.

C.6. Resumen del apéndice

Implementamos un algoritmo de Monte Carlo basado en CUDA que corre en paralelo en GPUs para simular la Mecánica Estadística del Modelo de Potts de q-estados.

El código permite una aceleración (comparándolo con una implementación serial optimizada en CPU) de 42x en la GTX 280 hasta 155x en una GTX 480, con un tiempo promedio de spin flip que va de 0.54ns a 0.147ns respectivamente. Estos tiempos son del mismo orden de implementaciones recientes para el caso

particular del modelo de Ising, y fueron obtenidos sin la utilizar de técnicas de programación tan sofisticadas, como codificación de multi-spin.

Además de la aceleración, el presente algoritmo permite simular sistemas muy grandes en tiempos muy cortos, por ejemplo $\sim 10^9$ spins con un tiempo promedio por MCS de 0.15s. Esa performance es prácticamente independiente del valor de q. Las claves para alcanzar esos tiempos son: el RNG independiente por hilo, que es rápido y utiliza sólo unos pocos registros, el esquema de marcos que aumenta la cantidad de cómputo realizada por un mismo hilo y al mismo tiempo acota la cantidad de RNGs independientes necesarios, y finalmente los mapeos de empaquetamiento de celdas que ordenan los accesos a memoria.

La posibilidad de realizar simulaciones numéricas de alta velocidad para tamaños de sistemas suficientemente grandes nos permitió estudiar el problema de la existencia de metaestabilidad en el modelo de Potts basados en el criterio de Binder, que presentamos en el capítulo 7.

Si bien esta implementación fue hecha para un modelo bidimensional con interacciones a primeros vecinos, con un esquema de actualización tipo tablero de ajedrez, su generalización a sistemas tridimensionales y/o con interacciones de mayor rango es perfectamente posible ajustando algunos aspectos. Para la generalización al caso 3D, el esquema del tablero de ajedrez definiendo dos sub-redes independientes persiste, sin embargo el esquema de empaquetamiento de celdas debe ser reescrito convenientemente. Para el caso 2D con interacciones a primeros y segundos vecinos, habrá nueve sub-redes independientes en lugar de dos. La combinación de ambas generalizaciones es directa.

Como vimos en el capítulo 3, además de su interés teórico, el modelo de Potts de q estados (o variaciones menores) es ampliamente usado para simular la dinámica de una gran variedad de sistemas (ver sección 3.2). La actual implementación del modelo de Potts en GPUs, o modificaciones sencillas de esta, pueden resultar de utilidad para alguna de estas aplicaciones. Por otro lado, la posibilidad de simular tamaños mayores y tener resultados más rápido de lo acostumbrado puede ser bienvenida en la comunidad de físicos estadísticos.

Adherimos a la práctica de publicar el código [190], siguiendo la línea de [173, 174, 187], puesto que creemos que éste se verá beneficiado del *debugging* y desarrollo de la comunidad, y a su vez podría ser de utilidad para terceros. Nuestro código CUDA está disponible para bajar y utilizar bajo licencia GNU GPL 3.0 en la webpage de nuestro sitio [166].

Referencias

Bibliografía

[1] E. E. Ferrero, J. P. De Francesco, N. Wolovick, and S. A. Cannas. "q-state Potts model metastability study using optimized GPU-based Monte Carlo algorithms". arXiv:1101.0876 · 2011.

[2] C. Anteneodo, E. E Ferrero, and S. A. Cannas. "Short-time dynamics of finite-size mean-field systems". *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* · 2010, P07026 · 2010.

[3] E. S. Loscar, E. E. Ferrero, T. S. Grigera, and S. A Cannas. "Nonequilibrium characterization of spinodal points using short time dynamics". *Jour. Chem. Phys.* · 131, 024120 · 2009.

[4] E. E. Ferrero and S. A Cannas. "Long-term ordering kinetics of the two-dimensional q-state Potts model". *Phys. Rev. E* · 76, 031108 · 2007.

[5] M. Ibañez de Berganza, E. E. Ferrero, S. A. Cannas, V. Loreto, and A. Petri. "Phase separation of the Potts model in the square lattice". *Eur. Phys. J. Special Topics* · 143, 273 · 2007.

[6] P. Ehrenfest. "Phase changes in the ordinary and extended sense classified according to the corresponding singularities of the thermodynamic potential". *Proc. Acad. Sci., Amsterdam* · 36, 147 · 1933.

[7] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press · 2000.

[8] N. Goldenfeld. *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*. Addison-Wesley Publishing Company · 1992.

[9] K. Binder. "Theory of first order phase transitions". *Rep. Prog. Phys.* · 50, 783 · 1987.

[10] H. E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press · 1971.

[11] H. J. Herrmann, W. Janke, and F. Karsch. *Dynamics of First Order Phase Transitions*. World Scientific, Singapore · 1992.

[12] L. P. Kadanoff. "More is the Same; Phase Transitions and Mean Field Theories". *J. Stat. Phys.* · 137, 777 · 2009.

[13] L. P. Kadanoff. "Phases of Matter and Phase Transitions; From Mean Field Theory to Critical Phenomena". `http://jfi.uchicago.edu/~leop/RejectedPapers/Rpapers.html` · 2009.

[14] L. P. Kadanoff. "Scaling laws for Ising models near Tc". *Physics* · 2, 263 · 1966.

[15] K. G. Wilson. "Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture". *Phys. Rev. B* · 4, 3174 · 1971.

[16] K. G. Wilson. "The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem". *Rev. Mod. Phys.* · 47, 773 · 1975.

[17] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, and M. E. J. Newman. *The Theory of Critical Phenomena*. Oxford University Press, New York · 1992.

[18] P. G. Debenedetti. *Metastable Liquids*. Princeton University Press · 1996.

[19] D. Capocaccia, M. Cassandro, and E. Olivieri. "A study of metastability in the Ising model". *Commun. Math. Phys.* · 39, 185 · 1974.

[20] K. Binder. "Time-Dependent Ginzburg-Landau Theory of Nonequilibrium Relaxation". *Phys. Rev. B* · 8, 3423 · 1973.

[21] R. J. Glauber. "Time-dependent statistics of the Ising model". *J. Math. Phys.* · 4, 294 · 1963.

[22] K. Kawasaki. "Kinetics of Ising models". In *Phase Transitions and Critical Phenomena, vol. 2* · page 443. New York: Academic · 1972.

[23] K. Binder and H. Müller-Krumbhaar. "Investigation of metastable states and nucleation in the kinetic Ising model". *Phys. Rev. B* · 9, 2328 · 1974.

[24] O. Penrose and J. L. Lebowitz. "Rigorous treatment of metastable states in the van der Waals-Maxwell theory". *J. Stat. Phys.* · 3, 211 · 1971.

[25] W. Paul, D. W. Heermann, and K. Binder. "Relaxation of metastable states in finite mean-field kinetic Ising systems". *Journal of Physics A: Mathematical and General* · 22, 3325 · 1989.

[26] K. Binder. "Double-well thermodynamic potentials and spinodal curves: how real are they?". *Philos. Mag. Lett.* · 87, 799 · 2007.

[27] W. Kauzmann. "The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures". *Chem. Rev.* · 43, 219 · 1948.

[28] A. Z. Patashinskii and B. I. Shumilo. "Theory of relaxation of metastable states". *Sov. Phys. JEPT* · 50, 712 · 1979.

[29] A. Z. Patashinskii and B. I. Shumilo. "Metastable systems near the instability region". *Sov. Phys. Solid State* · 22, 655 · 1980.

[30] S. B. Kiselev and J. F. Ely. "Curvature effect on the physical boundary of metastable states in liquids". *Physica A* · 299, 357 · 2001.

[31] H. Larralde, F. Leyvraz, and D. P. Sanders. "Metastability in Markov processes". *J. Stat. Mech.: Theory Exp.* · 2006, P08013 · 2006.

[32] D.W. Herrmann, W. Klein, and D. Stauffer. "Spinodals in a Long-Range Interaction System". *Phys. Rev. Lett.* · 49, 1262 · 1982.

[33] L. A. Fernández, J. J. Ruiz-Lorenzo, M. P. Lombardo, and A. Tarancón. "Weak first order transitions. The two-dimensional Potts model". *Physics Letters B* · 277, 485 · 1992.

[34] J. D. Gunton and M. C. Yalabik. "Renormalization-group analysis of the mean-field theory of metastability: A spinodal fixed point". *Phys. Rev. B* · 18, 6199 · 1978.

[35] F. Y. Wu. "The Potts model". *Rev. Mod. Phys.* · 54, 235 · 1982.

[36] L. Mittag and M. J. Stephen. "Dual Transformation in Many-Component Ising Models". *J. Math. Phys.* · 12, 441 · 1971.

[37] W. Klein. "Percolation, Droplet Models, and Spinodal Points". *Phys. Rev. Lett.* · 47, 1569 · 1981.

[38] R. B. Potts. "Some generalized order-disorder transformations". *Proc. Camb. Phill. Soc.* · 48, 106 · 1952.

[39] E. Ising. "Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus". *Z. Phys.* · 21, 613 · 1925.

[40] J. Ashkin and E. Teller. "Statistics of Two-Dimensional Lattices with Four Components". *Phys. Rev.* · 64, 178 · 1943.

[41] T. Kihara, Y. Midzuno, and T. Shizume. "Statistics of Two-Dimensional Lattices with Many Components". *J. Phys. Soc. Japan* · 9, 681 · 1954.

[42] R. J. Baxter. "Potts model at the critical temperature". *J. Phys. C* · 6, L445 · 1973.

[43] R. J. Baxter. "Corner Transfer Matrices of the Eight-Vertex Model". *J. Stat. Phys.* · 15, 485 · 1976.

[44] H. A. Kramers and G. H. Wannier. "Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I". *Phys. Rev.* · 60, 252 · 1941.

[45] R. J. Baxter. "Derivation of the Order Parameter of the Chiral Potts Model". *Phys. Rev. Lett.* · 94, 130602 · 2005.

[46] D. J. A. Welsh and C. Merino. "The Potts model and the Tutte polynomial". *J. Math. Phys.* · 41, 1127 · 2000.

[47] S. Murthy, S. Challa, P. Landau, and K. Binder. "Finite-size effects at temperature-driven first-order transitions". *Phys. Rev. B* · 34, 1841 · 1986.

[48] R. J. Baxter. "Magnetisation discontinuity of the two-dimensional Potts model". *J. Phys. A* · 15, 3329 · 1982.

[49] F. Y. Wu. *Exactly Solved Models: A Journey In Statistical Mechanics*. World Scientific Publishing Company · 2009.

[50] S. Alexander. "Lattice gas transition of He on Grafoil. A continuous transition with cubic terms". *Phys. Lett. A* · 54, 353 · 1975.

[51] E. Domany and E. K. Riedel. "Phase Transitions in Two-Dimensional Systems". *J. Appl. Phys.* · 42, 1315 · 1978.

[52] A. N. Berker, S. Ostlund, and F. A. Putnam. "Renormalization-group treatment of a Potts lattice gas for krypton adsorbed onto graphite". *Phys. Rev. B* · 17, 3650 · 1978.

[53] D. Mukamel, M. E. Fisher, and E. Domany. "Magnetization of Cubic Ferromagnets and the Three-Component Potts Model". *Phys. Rev. Lett.* · 37, 565 · 1976.

[54] B. Barbara, M. F. Rossignol, and P. Bak. "First-order transitions and tricritical points in DyAl 2 : A realisation of the three-state Potts model". *Journal of Physics C: Solid State Physics* · 11, L183 · 1978.

[55] A. Aharony, K. A. Müller, and W. Berlinger. "Trigonal-to-Tetragonal Transition in Stressed SrTiO3: A Realization of the Three-State Potts Model". *Phys Rev. Lett.* · 38, 33 · 1977.

[56] B. Cerruti and E. Vives. "Statistics of microstructure formation in structural transitions studied using a random-field Potts model with dipolar-like interactions". *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* · 2009, P05009 · 2009.

[57] J. Vinals and M. Grant. "Role of activated processes and boundary conditions in the domain growth of the Potts model". *Phys. Rev. B* · 36, 7036 · 1987.

[58] G. S. Grest, M. P. Anderson, and D. J. Srolovitz. "Domain-growth kinetics for the Q-state Potts model in two and three dimensions". *Phys. Rev. B* · 38, 4752 · 1988.

[59] C. Sire and S. Majumdar. "Coarsening in the q-state Potts model and the Ising model with globally conserved magnetization". *Phys. Rev. E* · 52, 244 · 1995.

[60] M. P. O. Loureiro, J. J. Arenzon, L. F. Cugliandolo, and A. Sicilia. "Curvature-driven coarsening in the two-dimensional Potts model". *Phys. Rev. E* · 81, 021129 · 2010.

[61] J. Meunier and A. Morel. "Condensation and metastability in the 2D Potts model". *Eur. Phys. J. B* · 13, 341 · 2000.

[62] S. Rutkevich. "Monte Carlo Simulation of Nucleation in the Two-Dimensional Potts Model". *Int. Jour. Mod. Phys.* · 13, 495 · 2002.

[63] B. Bauer, E. Gull, S. Trebst, M. Troyer, and D. A. Huse. "Optimized broad-histogram simulations for strong first-order phase transitions: droplet transitions in the large-Q Potts model". *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* · 2010, P01020 · 2010.

[64] A. J. Guttmann and I. G. Enting. "The phase transition of the 3-dimensional 3-state potts model". *Nuclear Physics B - Proceedings Supplements* · 17, 328 · 1990.

[65] H. Meyer-Ortmanns. "Phase transitions in quantum chromodynamics". *Rev. Mod. Phys.* · 68, 473 · 1996.

[66] F. Karsch and S. Stickan. "The three-dimensional, three-state Potts model in an external field". *Physics Letters B* · 488, 319 · 2000.

[67] H. Arkin and T. Çelik. "Study of phase conversition in 3D q=3 potts model". *Inter. J. Mod. Phys. C* · 11, 1313 · 2000.

[68] A. Velytsky, B. Berg, and U. Heller. "Dynamics of the 2d Potts model phase transition". *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)* · 119, 861 · 2003.

[69] S. Kim, P. de Forcrand, S. Kratochvila, and T. Takaishi. "The 3-state Potts model as a heavy quark finite density laboratory". *PoS* · LAT2005, 166 · 2006.

[70] A. Bazavov, B. A. Berg, and S. Dubey. "Phase transition properties of 3D Potts models". *Nuclear Physics B* · 802, 421 – 434 · 2008.

[71] J. Langelage and O. Philipsen. "The deconfinement transition of finite density QCD with heavy quarks from strong coupling series". *Journal of High Energy Physics* · 2010, 1 · 2010.

[72] C. Bonati and M. D'Elia. "Three-dimensional, three-state Potts model in a negative external field". *Phys. Rev. D* · 82, 114515 · 2010.

[73] J. A. Glazier and D. Weaire. "The kinetics of cellular patterns". *J. Phys: Condens. Matter* · 4, 1867 · 1992.

[74] S. Sanyal and J. A. Glazier. "Viscous instabilities in flowing foams: A Cellular Potts Model approach". *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* · 2006, P10008 · 2006.

[75] K. S. Korolev, M. Avlund, O. Hallatschek, and D. R. Nelson. "Genetic demixing and evolution in linear stepping stone models". *Rev. Mod. Phys.* · 82, 1691 · 2010.

[76] F. Graner and J. A. Glazier. "Simulation of biological cell sorting using a two-dimensional extended Potts model". *Phys. Rev. Lett.* · 69, 2013 · 1992.

[77] S. Turner and J. A. Sherratt. "Intercellular Adhesion and Cancer Invasion: A Discrete Simulation Using the Extended Potts Model". *Journal of Theoretical Biology* · 216, 85 · 2002.

[78] F. Bentrem. "A Q-Ising model application for linear-time image segmentation". *Central European Journal of Physics* · 8, 689 · 2010.

[79] V. Kryzhanovsky. "Modified q-State Potts Model with Binarized Synaptic Coefficients". In *Artificial Neural Networks - ICANN 2008* · volume 5164 of *Lecture Notes in Computer Science* · page 72. Springer Berlin - Heidelberg · 2008.

[80] C. Schulze. "Potts-like Model for Ghetto Formation in Multi-Cultural Societies". *Central European Journal of Physics* · 16, 351 · 2005.

[81] V. A. Traag and J. Bruggeman. "Community detection in networks with positive and negative links". *Phys. Rev. E* · 80, 036115 · 2009.

[82] L. Cugliandolo. "Dynamics of glassy systems". In *Lecture notes in Slow Relaxation and non equilibrium dynamics in condensed matter* · Les Houches Session 77.

[83] A. J. Bray. "Theory of phase-ordering kinetics". *Advances in Physics* · 51, 481 · 2002.

[84] J. A. Glazier, M. P. Anderson, and G. S. Grest. "Coarsening in teh two-dimensional soap froth and the large-Q Potts model: a detailed comparison". *Phylosophical Magazine B* · 62, 615 · 1990.

[85] J. C. M. Mombach, R. M. C. de Almeida, and J. R. Iglesias. "Mitosis and growth in biological tissues". *Phys. Rev. E* · 48, 598 · 1993.

[86] E. A. Jagla. "Numerical simulations of two-dimensional magnetic domain patterns". *Phys. Rev. E* · 70, 046204 · 2004.

[87] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin. "Theory of dynamic critical phenomena". *Rev. Mod. Phys.* · 49, 435 · 1977.

[88] S. Allen and J. Cahn. "Microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening". *Acta Metall.* · 27, 1085 · 1979.

[89] J. J. Arenzon, A. J. Bray, L. F. Cugliandolo, and A. Sicilia. "Exact Results for Curvature-Driven Coarsening in Two Dimensions". *Phys. Rev. Lett.* · 98, 145701 · 2007.

[90] A. Sicilia, J. J. Arenzon, A. J. Bray, and L. F. Cugliandolo. "Domain growth morphology in curvature-driven two-dimensional coarsening". *Phys. Rev. E* · 76, 061116 · 2007.

[91] A. Sicilia, J. J. Arenzon, I. Dierking, A. J. Bray, L. F. Cugliandolo, J. Martínez-Perdiguero, I. Alonso, and I. C. Pintre. "Experimental Test of Curvature-Driven Dynamics in the Phase Ordering of a Two Dimensional Liquid Crystal". *Phys. Rev. Lett.* · 101, 197801 · 2008.

[92] A. J. Bray. "Theory of phase-ordering kinetics". *Advances in Physics* · 43, 357 · 1994.

[93] I. Lifshitz. "Kinetics of ordering during second-order phase transitions". *Sov. Phys. JEPT* · 15, 939 · 1962.

[94] M. Grousson, G. Tarjus, and P. Viot. "Monte Carlo study of the three-dimensional Coulomb frustrated Ising ferromagnet". *Phys. Rev. E* · 64, 036109 · 2001.

[95] I. Lifshitz and V. Slyozov. "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions". *J. Phys. Chem. Solids* · 19, 35 · 1961.

[96] J. Shore and J. Sethna. "Prediction of logarithmic growth in a quenched Ising model". *Phys. Rev. B* · 43, 3782 · 1991.

[97] M. Carubelli. *Propiedades dinámicas y termodinámicas de modelos magnéticos con interacciones competitivas*. PhD thesis · Universidad Nacional de Córdoba, Argentina · 2009.

[98] Z. W. Lai, G. F. Mazenko, and O. T. Valls. "Classes for growth kinetics problems at low temperatures". *Phys. Rev. B* · 37, 9481 · 1988.

[99] J. D. Shore, M. Holzer, and J. P. Sethna. "Logarithmically slow domain growth in nonrandomly frustrated systems: Ising models with competing interactions". *Phys. Rev. B* · 46, 11376 · 1992.

[100] O. Osenda, F. A. Tamarit, and S. A. Cannas. "Nonequilibrium structures and slow dynamics in a two-dimensional spin system with competing long-range and short-range interactions". *Phys. Rev. E* · 80, 021114 · 2009.

[101] K. Binder and W. Kob. *Glassy Materials and Disorder Solids*. World Scientific Publishing Company · 2005.

[102] E. E. Ferrero. "Metaestabilidad en el modelo de Potts de q estados". Master's thesis · Universidad Nacional de Córdoba, Argentina · 2005.

[103] P. A. Rikvold and B. M. Gorman. "Recent Results on the Decay of Metastable Phases". In *Annual Reviews of Computational Physics I* · page 149. World Scientific - Singapore · 1994.

[104] Hanna Vehkamäki. *Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems*. Springer - Berlin · 2006.

[105] G. H. Wannier. "Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net". *Phys. Rev.* · 79, 357 · 1950.

[106] K. Binder and A. Young. "Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions". *Rev. Mod. Phys.* · 58, 801 · 1986.

[107] M. E. Fisher and W. Selke. "Infinitely Many Commensurate Phases in a Simple Ising Model". *Phys. Rev. Lett.* · 44, 1502 · 1980.

[108] V. Spirin, P. L. Krapivsky, and S. Redner. "Freezing in Ising ferromagnets". *Phys. Rev. E* · 65, 016119 · 2001.

[109] J. Olejarz, P. L. Krapivsky, and S. Redner. "Zero-Temperature Freezing in Three-Dimensional Kinetic Ising Model". arXiv:1011.2903 · 2010.

[110] E. A. Goremychkin, R. Osborn, B. D. Rainford, R. T. Macaluso, D. T. Adroja, and M. Koza. "Spin-glass order induced by dynamic frustration". *Nature Physics* · 4, 766 · 2008.

[111] M van Hecke. "Jamming of soft particles: geometry, mechanics, scaling and isostaticity". *Journal of Physics: Condensed Matter* · 22, 033101 · 2010.

[112] K. Binder and D. W. Heerman. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer - Verlag · second edition edition · 1992.

[113] H. K. Janssen, B. Schaub, and B. Schmittmann. "New Universal Short-Time Scaling Behavior of Critical Relaxation Processes". *Z. Phys. B: Condens. Matter* · 73, 539 · 1989.

[114] V. V. Prudnikov, P. V. Prudnikov, I. A. Kalashnikov, and S. S. Tsirkin. "Renormalization-Group Description of Nonequilibrium Critical Short-time Relaxation Processes: A Three-Loop Approximation". *J. Exp. Theor. Phys.* · 106, 1095 · 2008.

[115] David A. Huse. "Remanent magnetization decay at the spin-glass critical point: A new dynamic critical exponent for nonequilibrium autocorrelations". *Phys. Rev. B* · 40, 304 · 1989.

[116] K. Humayun and A. J. Bray. "Non-equilibrium dynamics of the Ising model for T =¡Tc". *Journal of Physics A: Mathematical and General* · 24, 1915 · 1991.

[117] L. Schuelke and B. Zheng. "The short-time Dynamics of the Critical Potts Model". *Phys. Lett. A* · 204, 295 · 1995.

[118] B. Zheng. "Monte Carlo Simulations of Short-time Critical Dynamics". *International Journal of Modern Physcis B* · 12, 1419 · 1998.

[119] E. V. Albano, M. A. Bab, G. Baglietto, R. A. Borzi, T. S. Grigera, E. S. Loscar, D. E. Rodríguez, M. L. Rubio Puzzo, and G. P. Saracco. "Study of phase transitions from short-time non-equilibrium behaviour". *Reports on Progress in Physics* · 74, 026501 · 2011.

[120] B. Zheng. "Numerical Simulations of Critical Dynamics far from Equilibrium". In *in Computer simulation studies in condensed-matter physics* · page 25. Springer, New York · 2006.

[121] L. Schuelke and B. Zheng. "Determination of the Critical Point and Exponents from short-time Dynamics". *Phys. Lett. A* · 215, 81 · 1996.

[122] Z. B. Li, L. Schülke, and B. Zheng. "Dynamic Monte Carlo Measurement of Critical Exponents". *Phys. Rev. Lett.* · 74, 3396 · 1995.

[123] P. Hanggi, H. Grabert, P. Talkner, and H. Thomas. "Bistable systems: Master equation versus Fokker-Planck modeling". *Phys. Rev. A* · 29, 371 · 1984.

[124] M. A. Muñoz and P. L. Garrido. "A test for two Fokker-Planck modellings of a master equation". *Journal of Physics A: Mathematical and General* · 28, 2637 · 1995.

[125] A. Pikovsky and S. Ruffo. "Finite-size effects in a population of interacting oscillators". *Phys. Rev. E* · 59, 1633 · 1999.

[126] F. T. Arecchi and A. Politi. "Generalized Fokker-Planck equation for a nonlinear Brownian motion with fluctuations in the control parameter". *Optics Communications* · 29, 361 · 1979.

[127] T. Mori, S. Miyashita, and P. A. Rikvold. "Asymptotic forms and scaling properties of the relaxation time near threshold points in spinodal-type dynamical phase transitions". *Phys. Rev. E* · 81, 011135 · 2010.

[128] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation:Methods of Solutions and Applications*. Springer, Berlin · 1984.

[129] K. Binder. "Static and Dynamic Critical Phenomena of the Two-Dimensional q-State Potts Model". *J. Stat. Phys.* · 24, 69 · 1981.

[130] L. Schuelke and B. Zheng. "Dynamical approach to weak first-order phase transitions". *Phys. Rev. E* · 62, 7482 · 2000.

[131] A. Petri, M. Ibañez de Berganza, and V. Loreto. "Ordering dynamics in the presence of multiple phases". *Philosophical Magazine* · 88, 3931 · 2008.

[132] L. Mittag and M. J. Stephen. "Mean-field theory of the many component Potts model". *J. Phys. A* · 7, L109 · 1974.

[133] P. A. Pearce and R. B. Griffiths. "Potts model in the many-component limit". *Journal of Physics A: Mathematical and General* · 13, 2143 · 1980.

[134] F. Peruggi, F. di Liberto, and G. Monroy. "The Potts model on Bethe lattices: I. General results". *J. Phys. A* · 16, 811 · 1983.

[135] F. Wagner, D. Gresing, and J. Heide. "Potts model on a Caley tree and logistic equation". *J. Phys. A* · 33, 929 · 2000.

[136] M. Ibañez de Berganza, V. Loreto, and A. Petri. "Phase ordering and symmetries of the Potts model". *Phylosophical Magazine* · 87, 779 · 2007.

[137] W. Janke. "Accurate first-order transition points from finite-size data without power-law corrections". *Phys. Rev. B* · 47, 14757 · 1993.

[138] S. A. Safran. "Domain Growth of Degenerate Phases". *Phys. Rev. Lett.* · 46, 1581 · 1981.

[139] S. Sahni, D. Srolovitz, G. Grest, M. Anderson, and S. Safran. "Kinetics of ordering in two dimensions. II. Quenched systems". *Phys. Rev. B* · 28, 2705 · 1983.

[140] M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, and P. S. Sahni. "Computer simulation of grain growth. I. Kinetics". *Acta Metallurgica* · 32, 783 · 1984.

[141] S. Kumar, J. D. Gunton, and K. K. Kaski. "Dynamical scaling in the Q state Potts model". *Phys. Rev. B* · 35, 8517 · 1987.

[142] C. Sire and S. N. Majumdar. "Correlations and Coarsening in the q-State Potts Model". *Phys. Rev. Lett.* · 74, 4321 · 1995.

[143] A. Petri. "Lattice models of disorder with order". *Braz. Journ. Phys.* · 33, 521 · 2003.

[144] M. de Oliveira, A. Petri, and T. Tomé. "Crystal vs. glass formation in lattice models with many coexisting ordered phases". *Physica A* · 342, 97 · 2004.

[145] M. Oliveira, A. Petri, and T. Tomé. "Glassy states in lattice models with many coexisting crystalline phases". *Europhys. Lett.* · 65, 20 · 2004.

[146] A. Bortz, M. Kalos, and J. Lebowitz. "A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems". *J. Comp. Phys.* · 17, 10 · 1975.

[147] M. A. Novotny. "Monte Carlo Algorithms with Absorbing Markov Chains: Fast Local Algorithms for Slow Dynamics". *Phys. Rev. Lett.* · 74, 1 · 1995.

[148] A. Lipowski. "Anomalous phase-ordering kinetics in the Ising model". *Physica A* · 268, 6 · 1999.

[149] V. Spirin, P. L. Krapivsky, and S. Redner. "Fate of zero-temperature Ising ferromagnets". *Phys. Rev. E* · 63, 036118 · 2001.

[150] P. Sundaramurthy and D. L. Stein. "Zero temperature dynamics of 2D and 3D Ising ferromagnets". *J. Phys. A: Math. Gen.* · 38, 349 · 2005.

[151] P. M. C. de Oliveira, C. M. Newman, V. Sidoravicious, and D. L. Stein. "Ising ferromagnet: zero temperature dynamic evolution". *J. Phys. A: Math. Gen.* · 39, 6841 · 2006.

[152] D. Weaire and J. A. Glazier. "Modeling grain growth and soap froth coarsening: past, present and future". *Materials Science Forum* · 94, 27 · 1992.

[153] G. L. Thomas, R. M. C. de Almeida, and F. Graner. "Coarsening in three-dimensional grains in crystals, or bubbles in dry foam, tends towards a universal scale-invariant regime". *Phys. Rev. E* · 74, 021407 · 2006.

[154] M. Fialkowski and R. Holyst. "Global symmetry breaking in the nonconserved order parameter system during phase ordering". *Eur. Phys. J. E* · 16, 247 · 2005.

[155] M. J. de Oliveira. "Glassy states in the stochastic Potts model". *Computer Physics Communications* · 180, 480 – 484 · 2009.

[156] E. E. Ferrero. *Videos sobre la relajación del modelo de Potts*. `http://www.famaf.unc.edu.ar/~ferrero/tesis/videos.html` · 2011.

[157] N. Gulbahce, H. Gould, and W. Klein. "Zeros of the partition function and pseudospinodals in long-range Ising models". *Phys. Rev. E* · 69, 036119 · 2004.

[158] R. Kenna. "Fisher zeros and singular behaviour of the two-dimensional Potts model in the thermodynamic limit". *Journal of Physics A: Mathematical and General* · 31, 9419 · 1998.

[159] V. Matveev and R. Shrock. "Complex-temperature singularities in Potts models on the square lattice". *Phys. Rev. E* · 54, 6174 · 1996.

[160] S. Tsai and D. P. Landau. "Phase diagram of a two-dimensional large-Q Potts model in an external field". *Computer Physics Communications* · 180, 485 · 2009.

[161] E. E. Ferrero, E. S. Loscar, and S. A. Cannas. *Phase diagram construction for a q-states Potts model in an external magnetic field*. In preparation.

[162] Ernesto S. Loscar, Nara Guisoni, and Ezequiel V. Albano. "Proposal and applications of a method for the study of irreversible phase transitions". *Phys. Rev. E* · 80, 051123 · 2009.

[163] N. Guisoni, E. S. Loscar, and E. V. Albano. "Phase diagram and critical behavior of a forest-fire model in a gradient of immunity". *Phys. Rev. E* · 83, 011125 · 2011.

[164] E. E. Ferrero, T. S. Grigera, and S. A. Cannas. *Anomalous nucleation phenomena in the bidimensional q-states Potts model*. In preparation.

[165] L. R. Gomez, E. M. Valles, and D. A. Vega. "Lifshitz-Safran Coarsening Dynamics in a 2D Hexagonal System". *Phys. Rev. Lett.* · 97, 188302 · 2006.

[166] E. E. Ferrero, J. P. De Francesco, N. Wolovick, and S. A. Cannas. *q-State Potts model for CUDA site*. `http://www.famaf.unc.edu.ar/grupos/GPGPU/Potts/CUDAPotts.html` · 2010.

[167] M.E. Hoffman. "Derivative polynomials, Euler polynomials, and associated integer sequences". *Electron. J. Combin.* · 6, R21 · 1999.

[168] D. Cvijovic. "Derivative polynomials and closed-form higher derivative formulae". *Applied Mathematics and Computation* · 215, 3002 · 2009.

[169] M. E. J. Newman and G. T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press - USA · 1999.

[170] K. H. Fischer and J. A. Hertz. *Spin Glasses*. 1993.

[171] W. Kob. "Supercooled liquids, the glass transition, and computer simulations". In *Slow relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter* · Les Houches Session LXXVII · page 199. Springer - Berlin · 2003.

[172] L. F. Cugliandolo. "Topics in coarsening phenomena". *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* · 389, 4360 · 2010.

[173] B. Block, P. Virnau, and T. Preis. "Multi-GPU accelerated multi-spin Monte Carlo simulations of the 2D Ising model". *Computer Physics Communications* · 181, 1549 · 2010.

[174] T. Preis, P. Virnau, W. Paul, and J. J. Schneider. "GPU accelerated Monte Carlo simulation of the 2D and 3D Ising model". *Journal of Computational Physics* · 228, 4468 · 2009.

[175] M. Bernaschi, G. Parisi, and L. Parisi. "The Heisenberg spin glass model on GPU: myths and actual facts". arXiv:1006.2566 · 2010.

[176] K. Hawick, A. Leist, and D. Playne. "Regular Lattice and Small-World Spin Model Simulations Using CUDA and GPUs". *International Journal of Parallel Programming* · page 1 · 2010.

[177] F. Herrmann, J. Silberholz, M. Bellone, G. Guerberoff, and M. Tiglio. "Integrating post-Newtonian equations on graphics processing units". *Classical and Quantum Gravity* · 27, 032001 · 2010.

[178] R. Ginjupalli and G. Khanna. "High-Precision Numerical Simulations of Rotating Black Holes Accelerated by CUDA". arXiv:1006.0663v1 · 2010.

[179] M. Sawerwain and R. Gielerak. "GPGPU based simulations for one and two dimensional quantum walks". arXiv:1003.3779v1 · 2010.

[180] B. W. Kernigham and D. M. Ritchie. *The C Programming Language*. PRENTICE-HALL, INC. · Englewood Cliffs, NJ · 1978.

[181] D. B. Kirk and W. W. Hwu. *Programming massively parallel processors: a hands-on approach*. Morgan Kaufmann Publishers · 2010.

[182] W.H. Press et al. *Numerical Recipes in C (Second Edition)*. Cambridge University Press · 1992.

[183] G. Marsaglia. "Random Number Generators". *Journal of Modern Applied Statistical Methods* · 2, 2 · 2003.

[184] E. Alerstam, T. Svensson, and S. Andersson-Engels. *CUDAMCML User manual and implementation notes* · 2009.

[185] K. Binder. "Applications of Monte Carlo methods to statistical physics". *Rep. Prog. Phys.* · 60, 487 · 1997.

[186] M. Weigel. "Simulating spin models on GPU". *Computer Physics Communications* · In Press, Corrected Proof, – · 2010.

[187] M. Weigel. *Simulating spin models on GPU site*. http://www.cond-mat.physik.uni-mainz.de/~weigel/research/gpu-computing · 2010.

[188] J. J. Tapia and R. M. D'Souza. "Parallelizing the Cellular Potts Model on graphics processing units". *Computer Physics Communications* · In Press, Accepted Manuscript, – · 2010.

[189] M. Weigel. "Performance potential for simulating spin models on GPU". arXiv:1101.1427 · 2011.

[190] N. Barnes. "Publish your computer code: it is good enough". *Nature* · 467, 753 · 2010.

Agradecimientos

Muchas personas e instituciones han colaborado, de una u otra manera, para que esta tesis haya tenido lugar, origen, oportunidad de crecer y finalmente esté aquí encuadernada. Como autor de esta tesis, pienso que todos ellos son partícipes necesarios de este manuscrito "final"y del camino hasta aquí recorrido.

En primer lugar quiero agradecer al Dr. Sergio A. Cannas, director y guía de todo mi trabajo de doctorado, maestro de física en general y además, un gran amigo y una gran persona. A Sergio, mi agradecimiento, mi afecto y mi admiración.

Quiero agradecer a los doctores José Luis Iguaín, Marisa Frechero y Pablo Serra, evaluadores de esta tesis, por el tiempo dedicado a la lectura crítica, por sus valiosas observaciones y comentarios, y por contribuir a mejorar este manuscrito. Gracias también, en este aspecto, al Lic. Nicolás Wolovick por sus correcciones y comentarios sobre el último Apéndice.

Gracias a los colaboradores de los trabajos que conforman esta tesis. Al Ms. Miguel Ibañez de Berganza por nuestras largas discusiones a cerca de la dinámica del modelo de Potts. A los doctores Ernesto Loscar y Tomás Grigera por su calidez y calidad como colegas e investigadores, gracias en especial por introducirme en el tópico de la Dinámica de Tiempos Cortos. A la Dra. Celia Anteneodo por su confianza, su paciencia y su trabajo intensivo. Al los colegas del grupo de GPGPU-Computing de FaMAF, Juan Pablo De Francesco y Nicolás Wolovick, por emprender con nosotros un trabajo interdiciplinario sin precedentes en el área, por largas horas de programación y debuggeo, y por tenernos infinita paciencia.

Gracias también a los doctores Orlando Billoni, Alejandro Kolton y Francisco

Tamarit, con quienes hemos colaborado estos años en una línea de trabajo que por razones prácticas no formó parte de esta tesis.

Muchas gracias a los investigadores y colegas del GTMC por innumerables horas de charlas y consultas y por el compañerismo del día a día. Gracias en particular a Pancho Tamarit, Pablo Serra, Verónica Marconi, Omar Osenda, Carlos Budde y Adolfo Banchio, y un agradecimiento especial para Orlando Billoni, la paciencia en persona.

Varias instituciones apoyaron económicamente mi formación doctoral con becas, subsidios para viajes y compra de materiales, o brindando un lugar de trabajo y servicios aptos para el desarrollo del trabajo de investigación. No puedo dejar de agradecer a CONICET, FaMAF, SeCyT-UNC, ANPCyT y a las muchas universidades argentinas y de otros países que me permitieron participar de workshops, congresos y escuelas.

Gracias en especial a mi segundo hogar, la Facultad de Matemática, Astronomía y Física, a su Departamento de Posgrado, y a la Universidad Nacional de Córdoba, pública, gratuita y solidaria, a quién esta tesis le pertenece como patrimonio.

La culminación de este ciclo no hubiese sido posible, sin el sostén cotidiano de los afectos, los amigos, la familia.

En especial, quiero hacer público mi agradecimiento a mi media naranja, Vero Duprez, que me soportó durante todo el desarrollo del doctorado (con todo lo que eso implica), y como si fuese poco, nunca dejó de mimarme. A Vero, gracias mil.

Gracias a los amigos y compañeros que navegaron conmigo durante los últimos 5 años en este barco del doctorado que me ayudaron a sobrevivir a los naufragios sufridos. Gracias a mis "hermanos de doctorado" Juan Perotti y Santiago Pighin, a Marianela Carubelli, Federico Pont, Yamila Garro, Any Zwick, Axel Dente, Hernán Calvo, Germán Maglione, Carolina Tauro, Alejandro Ferrón, y un gracias muy especial a Belén Franzoni, mi espejo académico durante estos años y una gran amiga.

Gracias a mis compañeros de oficina y de pasillos, a mis compañeros de almuerzos, a mis colegas del fútbol y del canto y a mis compañeros de militancia, por compartir sus opiniones, preocupaciones, chistes y risas conmigo.

A mis, por suerte, muchos y buenos amigos y amigas de "la vida´´, mil gracias por estar siempre, y construir los momentos de distensión tan necesarios para llegar hasta aquí.

A mis padres, hermanos, tíos, primos y abuelos, que sin entender mucho qué es lo que hago, siempre me aplaudieron y alentaron con una confianza ciega.

Esta Tesis está dedicada a mis abuelos
Tela, Lita, Rodolfo y Luis

Ezequiel Ferrero, Marzo de 2011