



FACULTAD DE FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y
NUCLEAR

Modelos efectivos para sistemas con una dinámica estocástica subyacente

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Esther Vega Estévez

Curso 2022-2023

Doble Grado en Física y Matemáticas

Tutorizado por

Antonio Prados Montaña y Carlos Alberto Plata Ramos

Resumen

En gran variedad de sistemas físicos, como las biomoléculas o los sistemas de baja dimensionalidad como el grafeno, se ha observado experimentalmente la aparición de un fenómeno de metaestabilidad. Esto es, coexisten estados con propiedades elásticas distintas (plegado/desplegado en las biomoléculas, rizado/combado en el grafeno). La existencia de metaestabilidad puede explicarse como consecuencia del acoplamiento entre los modos elásticos del sistema con ciertos grados de libertad internos. En este trabajo revisamos un modelo sencillo propuesto recientemente, con un solo modo elástico y grados de libertad internos modelados como pseudoespines con interacciones a primeros vecinos. Encontramos que aparece metaestabilidad en un cierto rango de temperatura y fuerza aplicadas, lo que está de acuerdo—desde un punto de vista cualitativo—con los resultados experimentales en biomoléculas sencillas como las horquillas de ADN/ARN. Además, analizando la dinámica del sistema encontramos saltos estocásticos entre el estado estable y el metaestable a fuerza constante, así como un fenómeno de histéresis al variar la fuerza a un ritmo constante, de nuevo en acuerdo cualitativo con los experimentos. Los resultados analíticos han sido comparados con simulaciones numéricas construyendo códigos numéricos propios en MATLAB, encontrando siempre un buen acuerdo con la teoría desarrollada.

Abstract

In a wide variety of physical systems, such as biomolecules or low dimensional systems like graphene, the occurrence of a metastability phenomenon has been observed experimentally. That is, states with different elastic properties coexist (folded/unfolded in biomolecules, rippled/buckled in graphene). The existence of metastability can be explained as a consequence of the coupling between the elastic modes of the system with certain internal degrees of freedom. In this work we review a recently proposed simple model with a single elastic mode and internal degrees of freedom modeled as pseudospins with first-neighbor interactions. We find that metastability appears over a certain range of applied temperature and force, which is in agreement—from a qualitative point of view—with experimental results on simple biomolecules such as DNA/RNA hairpins. Furthermore, analyzing the dynamics of the system we find stochastic jumps between the steady state and the metastable state at constant force, as well as a hysteresis phenomenon when varying the force at a constant rate, again in qualitative agreement with the experiments. Our analytical results have been compared with numerical simulations carried out using in-house built MATLAB codes, and a good agreement has been found in all cases.

Índice general

1. Introducción	4
1.1. Biofísica y materiales	4
1.2. Transiciones de fase	8
1.3. Teoría de Kramers	13
2. Modelo. Propiedades del equilibrio	16
3. Dinámica del modelo	26
4. Resultados numéricos	32
4.1. Equilibrio	32
4.2. Dinámica	35
4.2.1. Ciclo de histéresis	35
4.2.2. Tiempos de permanencia medios	37
4.2.3. Exploración del diagrama de fases	39
5. Conclusiones	45
Anexos: Códigos de simulación	47
Bibliografía	51

Capítulo 1

Introducción

1.1. Biofísica y materiales

La física es una ciencia que trata de describir y explicar los fenómenos naturales y, a partir de estas descripciones, hacer predicciones. Para ello, utilizamos el lenguaje matemático. Resulta interesante constatar que fenómenos naturales muy diferentes a primera vista son equivalentes matemáticamente. El uso de modelos sencillos hace posible el estudio de la naturaleza, a la vez que ayuda a construir un marco teórico que puede utilizarse en múltiples contextos, más allá de la motivación original del modelo. A lo largo de este trabajo desarrollaremos un modelo motivado por la biestabilidad observada en la respuesta elástica de biomoléculas y de ciertos materiales de baja dimensionalidad.

El ADN y el ARN son biomoléculas complejas esenciales para la vida, ya que contienen la información genética de cada individuo. Están compuestas de bases nitrogenadas: guanina (G), adenina (A), citosina (C) y timina (T) (o uracilo (U) en el ARN). Estas bases se concatenan dando lugar a cadenas que, a su vez, se unen entre ellas siguiendo la regla de apareamiento C-G o A-T (A-U en el ARN); formándose así la doble hélice de ADN o de ARN. Estas cadenas están unidas entre ellas por enlaces débiles como son los puentes de hidrógeno. Otras biomoléculas complejas que van a ser objeto de interés en este trabajo son las proteínas. Estas están formadas por aminoácidos, que se unen en una cadena y se pliegan en una forma determinada. La forma que adopta cada proteína es muy importante, ya que es esencial para el desarrollo de su función característica.

En las últimas décadas, gracias al desarrollo técnico de dispositivos que permiten medir fuerzas del orden del pN y longitudes del orden del nm, se han realizado múltiples experimentos con estas biomoléculas en los que se ha podido investigar con gran precisión su respuesta elástica al aplicar una fuerza sobre la misma [1–3]. En el caso de los ácidos nucleicos, en estos experimentos se aplica una fuerza en ambos extremos de lo que se denomina una horquilla de ADN o ARN, que es una doble hélice en forma de A, como se

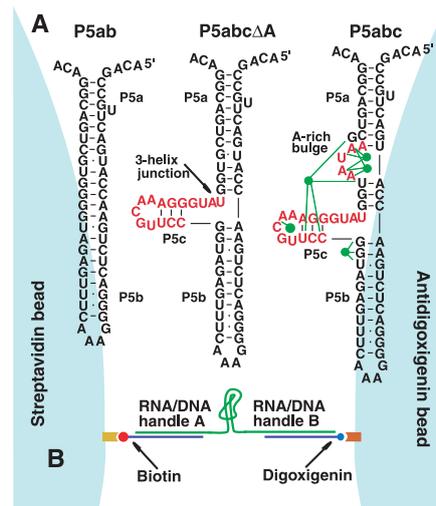


Figura 1.1: A. Estructura de distintos tipos de horquillas de ARN. B. Esquema del experimento realizado, sujetando las horquillas de ARN por sus extremos. Imagen tomada de la referencia [4].

ilustra en la figura 1.1. Para cada valor de fuerza se realizan medidas de la separación de las cadenas durante un tiempo determinado. Experimentos muy similares se han realizado con proteínas, en los que se aplica una fuerza que produce que la proteína se elongue e incluso se despliegue para pasar a ser una cadena monodimensional, obteniéndose resultados análogos.

Al medir la elongación de las biomoléculas se ha encontrado que, en un cierto rango de valores de la fuerza (rango que puede depender de la temperatura), la molécula fluctúa entre dos estados de elongaciones distintas. Es decir, se observa metaestabilidad. Por otro lado, realizando ciclos de extensión y compresión variando la fuerza se ha observado que se produce una histéresis que depende del ritmo de cambio de la fuerza: a mayor ritmo, mayor histéresis [4]. Ilustramos estos comportamientos con la figura 1.2, tomada de la referencia [4]. En el panel superior (A), se muestra la existencia de metaestabilidad, donde se comprueba que en un cierto rango de fuerzas (aquí entre aproximadamente 14 y 14.6 pN) existen dos estados estables y el sistema fluctúa entre ambos. En el panel inferior (B), se reportan dos ciclos de histéresis. A la izquierda el ciclo es menor porque el ritmo al que varía la fuerza es lento, mientras que a la derecha es mayor, ya que se ha aumentado el ritmo de cambio.

Por otro lado, algunos experimentos con materiales cuasi-bidimensionales como el grafeno dan lugar a resultados similares, en el sentido de la emergencia de biestabilidad de dos estados, denominados rizado y combado. Estos experimentos se realizan, en general, con el método de microscopía de efecto túnel (STM) [5], en el que la punta del microscopio se sitúa sobre la muestra y se aplica un voltaje entre estas dos. Este voltaje produce, por un lado, que la muestra se caliente y, por otro, una interacción electroestática entre

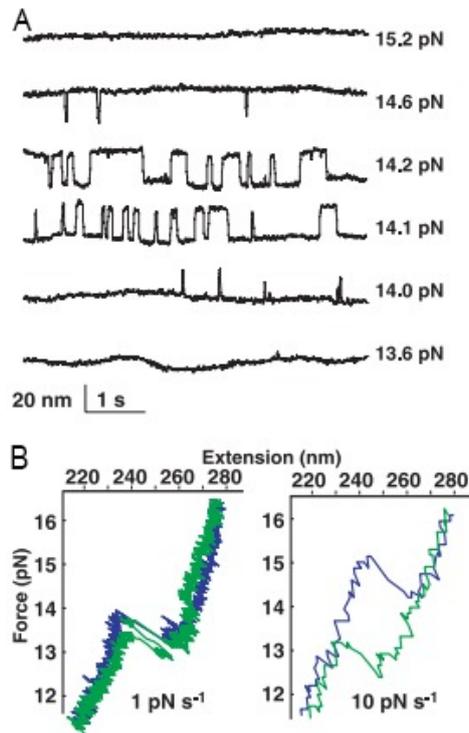


Figura 1.2: A. Elongación de una horquilla de ARN frente al tiempo para distintas fuerzas aplicadas. B. Ciclos de extensión (azul) y compresión (verde) de fuerzas de la molécula P5abc Δ A (triple hélice de ARN) para la fuerza cambiando a ritmo bajo (izquierda) y alto (derecha). Imagen tomada de la referencia [4].

la punta y la muestra. Los resultados muestran, como vemos en la figura 1.3, que al aumentar el voltaje se da una transición del estado rizado al combado, que es reversible para intensidades bajas de la corriente de efecto túnel. Sin embargo, para corrientes altas la transición no es reversible y, al disminuir el voltaje, el grafeno se mantiene en el estado combado.

En la figura 1.4 se representa el diagrama de fases que se obtiene en las referencias [6,7] al considerar un modelo con grados de libertad internos similar al que consideraremos en este trabajo. En las zonas I y II solo existe un estado estable (rizado y combado respectivamente), mientras que en las zonas IIIa y IIIb se da metaestabilidad entre los dos estados, siendo el combado el estable en IIIa y el metaestable en IIIb.

A lo largo de este trabajo vamos a intentar dar una explicación cualitativa a los resultados experimentales antes descritos. Propondremos un modelo general que sea aplicable a las biomoléculas anteriormente mencionadas, así como a materiales que tengan propiedades similares. En los experimentos con biomoléculas el parámetro que se mantiene fijo es la elongación o, mediante dispositivos más elaborados, la fuerza. Por simplicidad del tratamiento que involucra, consideraremos que el parámetro de control es la fuerza mientras que estudiamos su efecto en la elongación.

En el capítulo 2 introduciremos el modelo y analizaremos su estado de equilibrio, com-

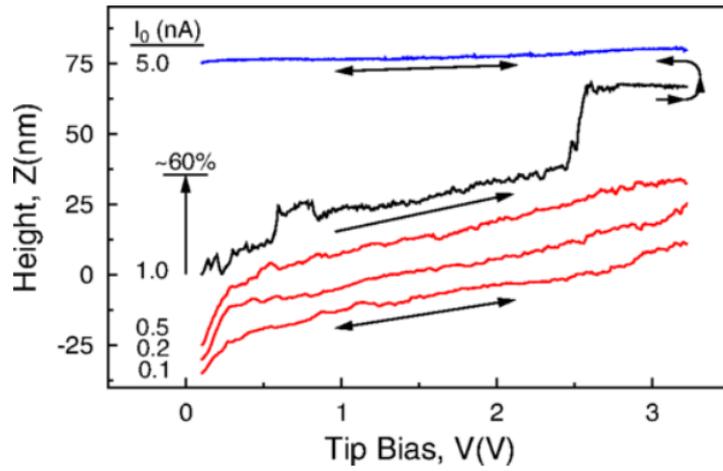


Figura 1.3: Altura de la punta del microscopio en la lámina de grafeno frente al voltaje aplicado para distintos valores de la corriente de efecto túnel. Las curvas están ligeramente desplazadas verticalmente por claridad. Imagen tomada de la referencia [5].

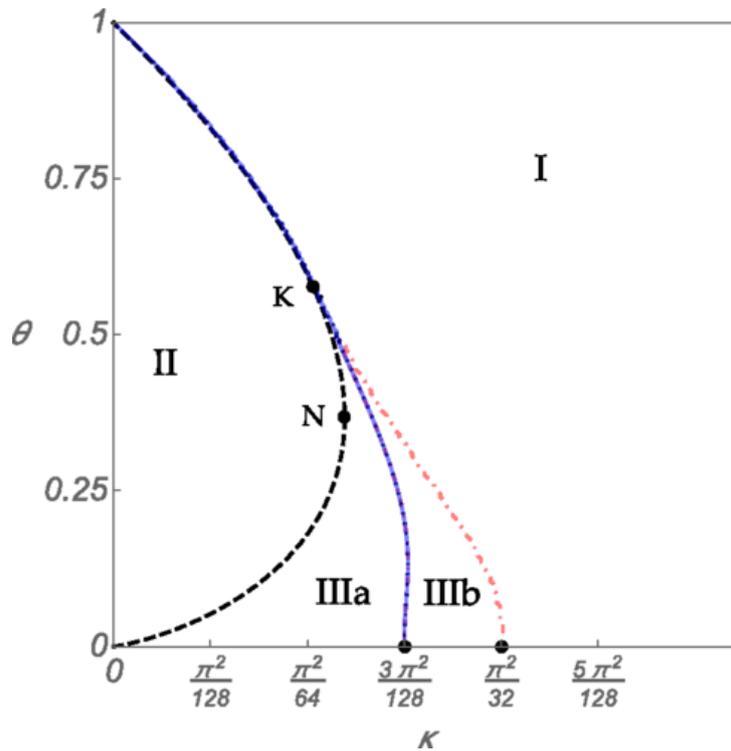


Figura 1.4: Diagrama de fases del modelo para la elasticidad de sistemas de baja dimensión analizado en las referencias [6, 7]. Se presentan las distintas fases del sistema en el plano (κ, θ) , donde κ es un parámetro que modela la interacción repulsiva entre electrones y θ es la temperatura (ambos convenientemente adimensionalizados). En la zona I solo existe la fase rizada, en la II solo la combada y en la IIIa y IIIb coexisten la rizada y la combada como estados estables. En la zona IIIa el estado estable es el combado y el metaestable, el rizado, y viceversa en la IIIb. Imagen tomada de la referencia [6].

probando que se da el fenómeno de metaestabilidad. En el capítulo 3, profundizaremos en la dinámica de este modelo, obteniendo ecuaciones que nos permitan calcular los tiempos de permanencia en cada estado estable. En el capítulo 4 estudiaremos también los ciclos de extensión de fuerzas y veremos que se produce, al igual que en los experimentos, un ciclo de histéresis. Además, variaremos las condiciones de fuerza y temperatura para observar cómo varía así la metaestabilidad, identificando una temperatura y una fuerza a la cual se da un cambio de fase y pasamos de tener un solo estado estable a tener uno estable y otro metaestable. Finalmente, resumiremos las conclusiones que hemos extraído de este trabajo en el capítulo 5.

1.2. Transiciones de fase

A lo largo de este trabajo vamos a encontrarnos con varias situaciones para las que se da un cambio de fase en el sistema. En consecuencia, introducimos aquí la teoría de transiciones de fase de Landau [8], para dotar esta memoria de mayor completitud. En un sistema termodinámico se define una fase como una región definida en el espacio de las variables termodinámicas donde las propiedades físicas son comunes. Consideramos que ocurre una transición de fase cuando el sistema pasa de una fase a otra, cambiando alguna de sus propiedades físicas de forma abrupta. La frontera entre dos fases, donde se da lugar la transición, se define por valores de las propiedades termodinámicas para los que el potencial termodinámico relevante (por ejemplo, volumen y temperatura si el potencial relevante es la energía libre de Helmholtz) no es analítico. Existe una clasificación de las transiciones de fase atendiendo a cuál es la primera derivada de la energía libre que se vuelve discontinua en la transición. Así, se denominan transiciones de primer orden o discontinuas si la discontinuidad sucede en la primera derivada, de segundo orden o continuas si sucede en la segunda, y así sucesivamente.

Para cada sistema físico, el parámetro de orden η es un parámetro que determina el macroestado del sistema, que es una propiedad a determinar en cada contexto, y se utiliza para describir el cambio en el sistema cuando atraviesa un cambio de fase. En particular, el parámetro de orden toma valores nulos en una de las fases, que denominamos simétrica, y no nulos en la fase no simétrica. A partir de este parámetro de orden, utilizando técnicas de análisis de la física estadística, podemos obtener el potencial relevante del sistema.

Supongamos que en un sistema en un baño térmico a temperatura T el parámetro de orden está definido como una cierta función de los microestados del sistema (es decir, para cada microestado i el parámetro de orden toma el valor η_i). Entonces, partiendo de la distribución canónica p_i , la distribución de probabilidad para el parámetro η viene dada

por

$$p(\eta) = \sum_i p_i \delta_{\eta_i, \eta} = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} \delta_{\eta_i, \eta} = \frac{Z(\eta)}{Z}, \quad (1.1)$$

donde Z es la función de partición

$$Z \equiv \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (1.2)$$

y

$$Z(\eta) \equiv \sum_i e^{-\beta E_i} \delta_{\eta_i, \eta} \quad (1.3)$$

es una función de partición restringida a los microestados compatibles con el macroestado caracterizado por η . Manipulando la ecuación (1.1) llegamos a que

$$p(\eta) = \exp \left\{ -\beta \left[-\frac{1}{\beta} \ln Z(\eta) + \frac{1}{\beta} \ln Z \right] \right\} = \exp \{ -\beta [\mathcal{F}(\eta) - \mathcal{F}_{\text{eq}}] \}, \quad (1.4)$$

donde

$$\mathcal{F}(\eta) \equiv -k_B T \ln Z(\eta) \quad (1.5)$$

y

$$\mathcal{F}_{\text{eq}} \equiv -k_B T \ln Z. \quad (1.6)$$

La función $\mathcal{F}(\eta)$ se puede identificar como una energía libre de Helmholtz restringida a las configuraciones compatibles con el macroestado determinado por η .

El valor de η en el equilibrio, η_{eq} vendrá dado por aquel que maximice la probabilidad, es decir

$$0 = \left. \frac{dp(\eta)}{d\eta} \right|_{\eta_{\text{eq}}} = -\beta \left. \frac{d\mathcal{F}(\eta)}{d\eta} \right|_{\eta_{\text{eq}}} p(\eta_{\text{eq}}) \quad (1.7a)$$

$$0 > \left. \frac{d^2 p(\eta)}{d\eta^2} \right|_{\eta_{\text{eq}}} = -\beta \left. \frac{d^2 \mathcal{F}(\eta)}{d\eta^2} \right|_{\eta_{\text{eq}}} p(\eta_{\text{eq}}). \quad (1.7b)$$

A partir de estas ecuaciones obtenemos que, en el equilibrio, η_{eq} minimiza $\mathcal{F}(\eta)$. Esto es compatible con el concepto de potencial termodinámico, ya que en termodinámica un sistema sometido a ciertas condiciones (de volumen, temperatura...) en equilibrio hará mínimo cierto potencial termodinámico.

Una vez comprobada la existencia de este potencial termodinámico en función de η , podemos realizar su desarrollo de Taylor en potencias del parámetro de orden. Supongamos que la energía libre es una función de la temperatura T , otros parámetros que podemos controlar externamente que denotaremos por K y del parámetro de orden η . Este parámetro se obtiene a partir de las condiciones de equilibrio termodinámico, esto es, el valor en el equilibrio del parámetro de orden se obtiene minimizando la energía libre $\mathcal{F}(T, K, \eta)$ como función de η para el resto de parámetros fijos.

El parámetro de orden toma valores pequeños en un entorno del punto de transición (ya que en la fase simétrica es nulo), así que podemos realizar un desarrollo de Taylor en torno al cero. Vamos a suponer que la energía libre es una función par de η , ya que es un caso que nos interesará especialmente más adelante. Por tanto, los términos que dependen de η con un exponente impar los tomaremos como nulos. Supondremos también que el coeficiente del término cuártico $b(T, K)$ es positivo para todos los posibles valores de T y de K . Realizaremos el análisis únicamente hasta el término de cuarto orden, ya que es el caso relevante en nuestros posteriores estudios. Esto se puede hacer gracias a la suposición $b > 0$. En caso contrario, habría que considerar términos de hasta sexto orden. De esta forma, llegamos a que la energía libre es aproximadamente:

$$\mathcal{F}(T, K, \eta) \simeq \mathcal{F}_0(T, K) + \frac{a(T, K)}{2}\eta^2 + \frac{b(T, K)}{4}\eta^4. \quad (1.8)$$

Buscamos ahora los posibles mínimos de \mathcal{F} ,

$$\left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \eta} \right|_{\text{eq}} = a\eta_{\text{eq}} + b\eta_{\text{eq}}^3 = 0, \quad (1.9a)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta^2} \right|_{\text{eq}} = a + 3b\eta_{\text{eq}}^2 > 0. \quad (1.9b)$$

A partir de la primera igualdad podemos llegar a que hay tres posibles valores de η ,

$$\eta_0 = 0, \quad (1.10a)$$

$$\eta_{\pm}^2 = -\frac{a}{b}. \quad (1.10b)$$

Los valores de η_{\pm} solo tienen sentido para $a < 0$. Si sustituimos estos valores en la ecuación (1.9b) obtenemos que, para $a > 0$ el único mínimo es η_0 , mientras que para $a < 0$ existen dos mínimos correspondientes a η_{\pm} . La estabilidad de cada fase depende pues del signo de a , que consideramos dependiente de la temperatura. De esta forma, si $a = \alpha(T - T_c)$, siendo T_c una cierta temperatura crítica y $\alpha > 0$ una constante de proporcionalidad, vemos que se da una transición de fase tipo *pitchfork* para $T = T_c$, como hemos representado en la figura 1.5. Llegamos a que el parámetro de orden en el equilibrio es

$$\eta_{\text{eq}} = \begin{cases} 0, & \text{si } T > T_c, \\ \pm \left(\frac{\alpha}{b}\right)^{1/2} (T_c - T)^{1/2}, & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (1.11)$$

Vamos a comprobar que, efectivamente, esta transición de fase es de segundo orden. Para ello, comenzamos demostrando que $\mathcal{F}_{\text{eq}}(T, K) = \mathcal{F}(\eta_{\text{eq}}, T, K)$ es continua como fun-

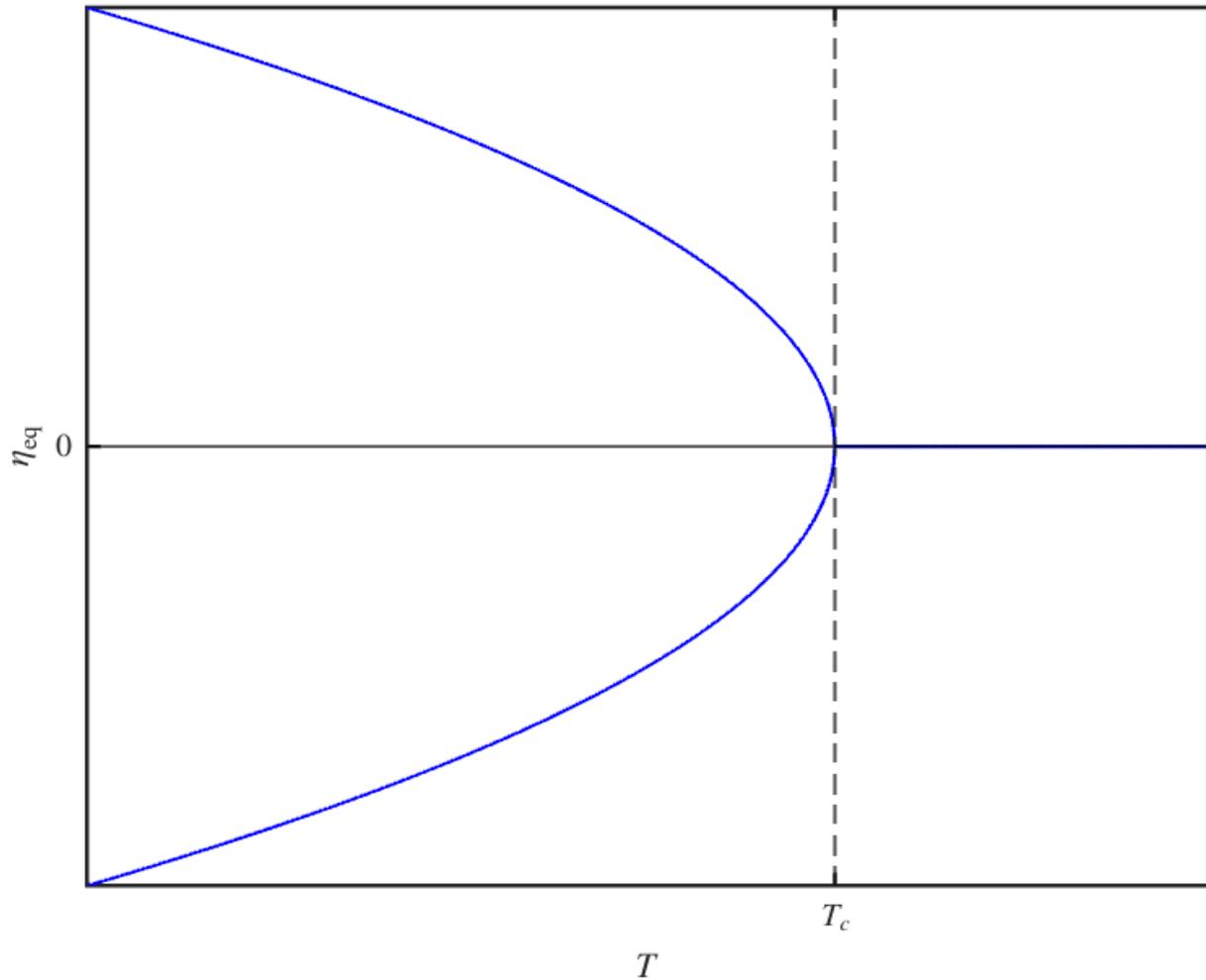


Figura 1.5: Representación del parámetro de orden en el equilibrio η_{eq} frente a la temperatura. Para temperaturas superiores a la temperatura crítica T_c se da que $a > 0$, de forma que hay una única solución para el estado de equilibrio, $\eta_{\text{eq}} = 0$. Para temperaturas por debajo de T_c , $a < 0$ y tenemos dos soluciones para el equilibrio, $\eta_{\text{eq}} = \eta_{\pm}$. En $T = T_c$ se da una transición de fase para la que $\mathcal{F}_{\text{eq}}(T, K) = \mathcal{F}(\eta_{\text{eq}}, T, K)$ es continua, al igual que su primera derivada, pero su segunda derivada es discontinua, de forma que es una transición de segundo orden.

ción de T . Evaluando $\mathcal{F}_{\text{eq}}(T, K)$ para $T > T_c$, utilizando (1.10), obtenemos

$$\mathcal{F}_{\text{eq}}(T, K) = \mathcal{F}_0(T, K), \quad (1.12)$$

y para $T < T_c$,

$$\mathcal{F}_{\text{eq}}(T, K) = \mathcal{F}_0(T, K) - \frac{a^2}{2b} = \mathcal{F}_0(T, K) - \frac{\alpha^2}{2b}(T - T_c)^2. \quad (1.13)$$

Si evaluamos estas funciones en el límite $T \rightarrow T_c$, llegamos a que $\mathcal{F}_{\text{eq}}(T_c^+, K) = \mathcal{F}_{\text{eq}}(T_c^-, K) = \mathcal{F}_0(T_c, K)$. Por tanto, $\mathcal{F}_{\text{eq}}(T, K)$ es continua en $T = T_c$.

Pasemos ahora a comprobar la continuidad de la derivada de $\mathcal{F}_{\text{eq}}(T, K)$, que es proporcional a la entropía del sistema. Para $T > T_c$, se tiene

$$-S_{\text{eq}}(T) = \frac{d\mathcal{F}_{\text{eq}}}{dT} = \frac{d\mathcal{F}_0(T, K)}{dT} \equiv \mathcal{F}'_0(T, K), \quad (1.14)$$

y para $T < T_c$,

$$-S_{\text{eq}}(T) = \frac{d\mathcal{F}_{\text{eq}}}{dT} = \mathcal{F}'_0(T, K) - \frac{\alpha^2}{b}(T - T_c). \quad (1.15)$$

Así, evaluándolo de nuevo en el límite $T \rightarrow T_c$, tenemos que $\mathcal{F}'_{\text{eq}}(T_c^+, K) = \mathcal{F}'_{\text{eq}}(T_c^-, K) = \mathcal{F}'_0(T_c, K)$ y se comprueba que la primera derivada de la energía libre es continua. Esto quiere decir que no hay calor latente en esta transición de fase.

Veamos ahora que la segunda derivada de la energía libre no es continua en $T = T_c$. Para $T > T_c$ tenemos que,

$$\frac{d^2\mathcal{F}_{\text{eq}}}{dT^2} = \frac{d^2\mathcal{F}_0(T, K)}{dT^2} \equiv \mathcal{F}''_0(T, K), \quad (1.16)$$

mientras que para $T < T_c$ obtenemos,

$$\frac{d^2\mathcal{F}_{\text{eq}}}{dT^2} = \mathcal{F}''_0(T, K) - \frac{\alpha^2}{b}. \quad (1.17)$$

Por lo tanto, tenemos una discontinuidad de salto, tal que

$$\mathcal{F}''_{\text{eq}}(T_c^+, K) = \mathcal{F}''_0(T_c, K) \neq \mathcal{F}''_0(T_c, K) - \frac{\alpha^2}{b} = \mathcal{F}''_{\text{eq}}(T_c^-, K). \quad (1.18)$$

En particular, esto implica una discontinuidad de salto finito en la capacidad calorífica del sistema, ya que

$$C = -T\mathcal{F}''_{\text{eq}}(T, K). \quad (1.19)$$

El valor del salto es

$$\Delta C = C(T_c^+) - C(T_c^-) = \frac{\alpha^2}{b}T_c. \quad (1.20)$$

Con esto, hemos demostrado que la transición de fase es de segundo orden.

1.3. Teoría de Kramers

En esta sección vamos a deducir una expresión aproximada para el tiempo de permanencia medio en un estado estable de un sistema sobreamortiguado inmerso en un potencial externo $U(x)$ biestable, que tendrá la forma cualitativa representada en la figura 1.6. Siguiendo el enfoque de la referencia [9], partimos de la ecuación de difusión para la distribución de probabilidades $P(x, t)$ en presencia de un campo externo $U(x)$, en el límite sobreamortiguado, dada por

$$\frac{\partial \mathcal{P}(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [U'(x)\mathcal{P}(x, t)] + \theta \frac{\partial^2 \mathcal{P}(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1.21)$$

donde t , x y θ son el tiempo, la posición y la temperatura adimensionales.¹ Para realizar este análisis vamos a tomar x_R como posición para la que se da el equilibrio estable, x_L para la que se da el metaestable y x_U para la que se da el inestable.²

El tiempo de tránsito de un punto en los alrededores de x_L a uno en los alrededores de x_R no depende de los puntos escogidos en particular, ya que el sistema fluctúa en torno a x_L (o x_R) en un tiempo mucho menor que el tiempo de transición. Por ello, vamos a considerar que partimos exactamente del punto x_L y llegamos a x_R . En estas condiciones, el tiempo de transición de x_L a x_R viene dado por (la justificación de esta expresión puede encontrarse en la referencia [9])

$$\tau_L = \frac{1}{\theta} \int_{x_L}^{x_R} e^{U(x')/\theta} dx' \int_{-\infty}^{x'} e^{-U(x'')/\theta} dx''. \quad (1.22)$$

En nuestro caso, podemos aproximar esta integral doble por una expresión más simple, ya que el factor $e^{U(x')/\theta}$ es máximo cuando x' se aproxima a x_U y exponencialmente más pequeño en otro caso. Esto nos lleva a que podemos aplicar una aproximación parabólica en el exponente en torno a $x = x_U$, de forma que este factor se reduce a

$$e^{-U(x')/\theta} \simeq \exp \left[-\frac{U(x_U)}{\theta} - \frac{|U''(x_U)|}{2\theta} (x' - x_U)^2 \right]. \quad (1.23)$$

Por otro lado, como $x' \simeq x_U$, la segunda integral recibe su mayor contribución en el entorno en que $x'' \simeq x_L$, de forma que, realizando la misma aproximación de antes y teniendo esto

¹No concretaremos la adimensionalización realizada, ya que no es necesaria para la discusión que vamos a realizar

²Tomamos esta notación ya que nos resultará útil más adelante.

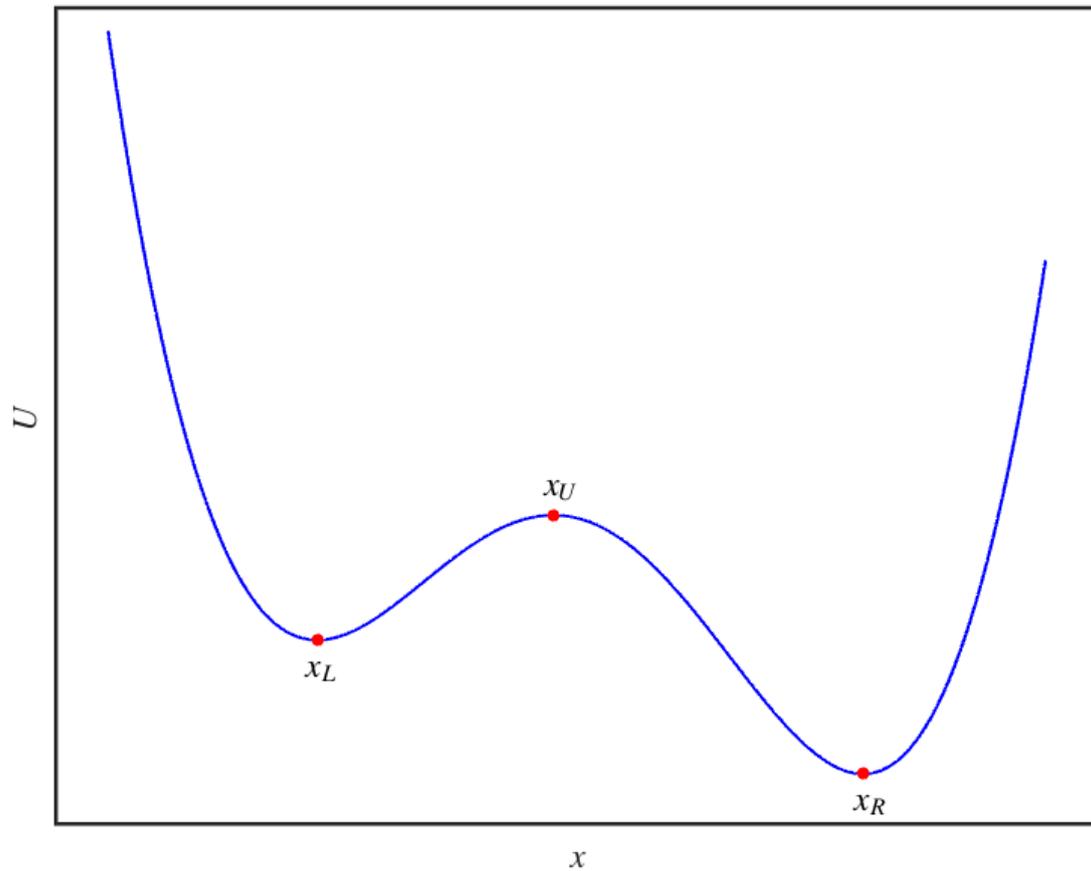


Figura 1.6: Forma cualitativa de un potencial biestable $U(x)$. Los puntos x_R y x_L corresponden a mínimos locales del potencial biestable, siendo x_R el punto de equilibrio estable—ya que es el mínimo absoluto de $U(x)$ —y x_L el punto de equilibrio metaestable. El punto x_U corresponde a un máximo local y es por tanto un punto de equilibrio inestable.

en cuenta, la podemos reemplazar por

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\frac{U(x_L)}{\theta} - \frac{|U''(x_L)|}{2\theta} (x'' - x_L)^2 \right] dx'' = \sqrt{\frac{2\pi\theta}{U''(x_L)}} \exp \left[-\frac{U(x_L)}{\theta} \right]. \quad (1.24)$$

Con estas aproximaciones, llegamos a que el tiempo medio de transición de x_L a x_R viene dado por

$$\tau_L = \frac{2\pi}{\sqrt{U''(x_L)|U''(x_U)|}} \exp \left[\frac{U(x_U) - U(x_L)}{\theta} \right]. \quad (1.25)$$

Vemos que esta expresión sigue la forma de Arrhenius, que constituye el resultado principal de la teoría de Kramers [10].

Observamos que la exponencial en la ecuación (1.25) depende de la diferencia entre el máximo y el mínimo de potencial, es decir, de la barrera de potencial. Esto se debe a que el sistema fluctúa en torno a uno de los puntos de equilibrio hasta que, para una fluctuación suficientemente grande, adquiere una energía lo suficientemente alta como para traspasar la barrera de potencial. Entonces, el sistema cambia de estado y pasa a fluctuar en torno al otro punto de equilibrio estable. El factor $|U''(x_U)|^{-1/2}$ indica que una barrera plana es más difícil de sobrepasar que una puntiaguda de la misma altura. Por otro lado, el factor $U''(x_L)^{-1/2}$ indica que en un pozo de fondo plano el sistema llega a los alrededores de la barrera menos veces, de forma que es más difícil de sobrepasar. Un análisis análogo se puede realizar para el tiempo de transición de x_R a x_L . De esta forma hemos obtenido una expresión para los tiempos de transición válida para sistemas sobreamortiguados.

Un análisis similar puede realizarse en sistemas subamortiguados, pero es más complejo matemáticamente y no lo presentamos aquí. El resultado para el tiempo de transición sigue teniendo un factor tipo Arrhenius, pero el prefactor depende del coeficiente de fricción y adquiere una estructura más complicada [10]. Para los objetivos de este trabajo, lo esencial es que el tiempo de transición tiene siempre un factor tipo Arrhenius, y es por ello que hemos presentado la deducción de su expresión en el caso más sencillo—el límite sobreamortiguado.

Capítulo 2

Modelo. Propiedades del equilibrio

El modelo que estudiamos en este trabajo fue introducido originalmente en el contexto de la biofísica para describir las curvas fuerza-extensión de biomoléculas [11]. En particular, consideraremos una cadena monodimensional de longitud L_0 con N sitios equiespaciados, cuyos estados se caracterizan por una variable que puede tomar dos valores. Por tanto, modelaremos estos espacios como pseudoespines de Ising con la variable $\sigma_i = \pm 1$, con condiciones de contorno periódicas (es decir, $\sigma_{N+1} = \sigma_1$), siendo $\boldsymbol{\sigma} = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$ la configuración de todos los espines.¹ Así, la distancia entre espines es $d_0 = L_0/(N-1)$. Consideraremos que los espines están en contacto con un baño térmico a temperatura T .

Supongamos que la cadena se deforma, de modo que su longitud pasa a ser $L = L_0 + \Delta$. Asumimos que los espines siguen estando equiespaciados y, por tanto, tendremos que ahora la distancia entre ellos será $d = d_0 + \Delta/(N-1)$. En estas condiciones, consideramos una energía potencial de la forma

$$V(\Delta, \boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{2}m\omega^2\Delta^2 + J(\Delta) \sum_{i=1}^N \sigma_i\sigma_{i+1}, \quad (2.1)$$

donde

$$J(\Delta) = J_0 - \mu\Delta \quad (2.2)$$

es una función de Δ , con J_0 y μ positivas. Este potencial tiene un término macroscópico correspondiente a un potencial elástico, $\frac{1}{2}m\omega^2\Delta^2$, y un término de energía procedente de los espines debido a la interacción a primeros vecinos. La constante de acoplamiento de los espines J depende linealmente de la elongación de la cadena y se iguala a J_0 para la longitud L_0 . Esta elección es razonable siempre que $\Delta \ll L_0$. Hemos tomado la interacción entre espines como una a primeros vecinos para modelar de forma sencilla la interacción

¹Hablamos de pseudoespines porque no son realmente momentos angulares intrínsecos, sino grados de libertad internos que supondremos por simplicidad descritos por una variable dicotómica. Para simplificar el lenguaje, de aquí en adelante emplearemos el término espín en lugar de pseudoespín.

de corto alcance entre los grados de libertad internos que se da en muchos sistemas físicos, por ejemplo en ciertas biomoléculas, como los ácidos nucleicos o proteínas descritos en la introducción.

Definimos ahora

$$x = \Delta - \frac{J_0}{\mu}, \quad (2.3)$$

de forma que $J(x=0) = 0$. De hecho, basándonos en esta variable x que acabamos de definir, somos capaces de clasificar la interacción entre espines fácilmente. Para $x < 0$ la interacción entre espines es ferromagnética, lo que favorece situaciones de menor elongación (estado plegado), y para $x > 0$ la interacción es antiferromagnética, por lo que se favorece situaciones de mayor elongación (estado desplegado). Por simplicidad, denominaremos, indistintamente, de ahora en adelante a x elongación reducida, simplemente elongación, o posición cuando no haya lugar a dudas. Escribiendo el potencial en función de x ,

$$V(x, \boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + F_c x - \mu x \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}, \quad F_c \equiv \frac{m\omega^2 J_0}{\mu}, \quad (2.4)$$

excepto por una constante aditiva irrelevante. El parámetro F_c tiene dimensiones de fuerza y lo denominaremos fuerza crítica, por razones que quedarán claras más adelante. El último término de $V(x, \boldsymbol{\sigma})$ se puede interpretar como una interacción a primeros vecinos con una constante de acoplamiento

$$J_{\text{eff}} = \mu x. \quad (2.5)$$

Si ahora aplicamos una fuerza externa F , el potencial se modificará como

$$V(x, \boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 - Hx - \mu x \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}, \quad H \equiv F - F_c. \quad (2.6)$$

La distribución de equilibrio para este sistema viene dada por la distribución canónica,

$$\mathcal{P}_{\text{eq}}(x, p, \boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(x, p, \boldsymbol{\sigma})}, \quad (2.7)$$

siendo $\beta = (k_B T)^{-1}$, con k_B la constante de Boltzmann, Z la función de partición

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dp \sum_{\boldsymbol{\sigma}} e^{-\beta \mathcal{H}(x, p, \boldsymbol{\sigma})} \quad (2.8)$$

y $\mathcal{H}(x, p, \boldsymbol{\sigma})$ el hamiltoniano del sistema. Podemos considerar que este hamiltoniano es

$$\mathcal{H}(x, p, \boldsymbol{\sigma}) = \mathcal{H}_0(x, p) + \mathcal{H}_{\text{int}}(x, \boldsymbol{\sigma}), \quad (2.9a)$$

$$H_0(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 - Hx, \quad (2.9b)$$

$$H_{\text{int}}(x, \boldsymbol{\sigma}) = -J_{\text{eff}}(x) \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}. \quad (2.9c)$$

Aquí, $\mathcal{H}_0(x, p)$ es el hamiltoniano del modo elástico sin acoplamiento de espines y $\mathcal{H}_{\text{int}}(x, \boldsymbol{\sigma})$ el de interacción entre el oscilador y los espines. Este último se corresponde a la interacción entre espines a primeros vecinos con la constante de acoplamiento J_{eff} definida en la ecuación (2.5).

A partir de la ecuación (2.7) podemos obtener la probabilidad marginal $\mathcal{P}_{\text{eq}}(x, p)$, que nos será útil para estudiar el comportamiento del modo elástico, lo que es nuestro objetivo principal. Esta probabilidad viene dada por

$$\mathcal{P}_{\text{eq}}(x, p) = \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \mathcal{P}_{\text{eq}}(x, p, \boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}_0(x, p)} Z_0(x), \quad (2.10)$$

donde

$$Z_0(x) = \sum_{\boldsymbol{\sigma}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{int}}(x, \boldsymbol{\sigma})} = \left[2 \cosh \left(\frac{J_{\text{eff}}}{k_B T} \right) \right]^N = \left[2 \cosh \left(\frac{\mu x}{k_B T} \right) \right]^N \quad (2.11)$$

es la función de partición del modelo de Ising en una dimensión con interacción a primeros vecinos, véanse por ejemplo las referencias [12, 13]. De esta forma, podemos escribir la probabilidad marginal $\mathcal{P}_{\text{eq}}(x, p)$ como

$$\mathcal{P}_{\text{eq}}(x, p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta [T(p) + V_{\text{eff}}(x)]}, \quad (2.12)$$

con $T(p)$ la energía cinética del sistema y

$$V_{\text{eff}}(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - Hx - k_B T \ln(Z_0) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - Hx - N k_B T \ln \cosh \left(\frac{J_{\text{eff}}}{k_B T} \right), \quad (2.13)$$

salvo una constante. $V_{\text{eff}}(x)$ es el potencial efectivo total que actúa sobre el oscilador, que incluye un término debido al acoplamiento del grado de libertad elástico con los espines.

A continuación vamos a redefinir las variables de forma que nuestras ecuaciones de movimiento sean adimensionales. Así podemos tratarlas de forma más fácil y cómoda, además de identificar los parámetros adimensionales que controlan el comportamiento del sistema. A partir de la ecuación (2.6), teniendo en cuenta que los σ_i pueden tomar los valores ± 1 , vemos que el último término de la derecha de la ecuación (2.6) puede ser, a lo sumo, $\mu N/m$. Si tomamos este valor como un indicativo de la dimensión de este término, para que todos los términos de esta ecuación sean comparables, llegamos a que

$$m \omega^2 [x]^2 = m \frac{[x]}{[t]^2} [x] = \mu N [x], \quad (2.14)$$

de donde podemos deducir que las escalas características de x y de t son

$$[x] = \frac{\mu N}{m\omega^2}, \quad (2.15a)$$

$$[t] = \omega^{-1}. \quad (2.15b)$$

Con estas escalas características podemos deducir que

$$[p] = \frac{m[x]}{[t]} = \frac{\mu N}{\omega}. \quad (2.16)$$

Podemos obtener también la escala característica de la energía, a partir de la energía cinética:

$$[E] = \frac{[p]^2}{m} = \frac{\mu^2 N^2}{m\omega^2}. \quad (2.17)$$

Ahora, sabiendo que $[E] = Nk_B[T]$ como podemos deducir de la ecuación (2.13), llegamos a que la unidad natural de temperatura del sistema es

$$[T] = \frac{\mu^2 N}{m\omega^2 k_B} \equiv T_c, \quad (2.18)$$

que de ahora en adelante llamaremos temperatura crítica.

A partir de esta temperatura definimos la temperatura adimensional del sistema como $\theta = T/T_c$. Este será un parámetro muy importante en futuros análisis porque, en el caso $H = 0$, para $\theta > 1$ (o $T > T_c$) tendremos que el único punto de equilibrio del sistema es $x = 0$, mientras que para $\theta < 1$ (o $T < T_c$) tendremos dos puntos de equilibrio igualmente probables, $x = \pm x_0$, con $x_0 > 0$. De esta forma, para $\theta = 1$ se dará una transición de fase y, por ello, hemos llamado a T_c temperatura crítica. Por otro lado, como $[F] = [E]/[x]$, llegamos a que la escala característica de la fuerza es

$$[F] = \mu N. \quad (2.19)$$

Ahora, redefiniremos las variables para llegar a las ecuaciones adimensionales, de forma que para cualquier magnitud M , definimos $M^* = M/[M]$. Vemos que la fuerza crítica adimensional tiene una expresión sencilla en función de la temperatura crítica,

$$F_c^* = \frac{F_c}{N\mu} = \frac{m\omega^2 J_0}{N\mu^2} = \frac{J_0}{k_B T_c}. \quad (2.20)$$

Con las nuevas variables definidas de esta forma, sustituyendo en (2.6), llegamos a que el

potencial adimensional sigue la expresión

$$V^*(x^*, \boldsymbol{\sigma}) = \frac{x^{*2}}{2} - H^* x^* - \frac{x^*}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}. \quad (2.21)$$

Sustituyendo estas mismas variables en (2.13) vemos que el potencial efectivo adimensional se puede escribir como

$$V_{\text{eff}}^*(x^*) = \frac{1}{2} x^{*2} - H^* x^* - \theta \ln \cosh \left(\frac{x^*}{\theta} \right). \quad (2.22)$$

De la misma forma, sustituyendo en la ecuación (2.12) podemos obtener la probabilidad marginal adimensional. Teniendo en cuenta que la energía cinética adimensional es

$$T^*(p^*) = \frac{p^{*2}}{2}, \quad (2.23)$$

llegamos a que la probabilidad marginal es

$$\mathcal{P}_{\text{eq}}^*(x^*, p^*) = \frac{1}{Z^*} \exp \left\{ -\frac{N}{\theta} \left[\frac{1}{2} p^{*2} + V_{\text{eff}}^*(x^*) \right] \right\}. \quad (2.24)$$

En posteriores análisis prescindiremos de los asteriscos para facilitar la notación, aunque, salvo que se explicita lo contrario, en todo caso estaremos haciendo alusión a las variables adimensionales.

Con esto hemos sentado las bases del modelo con el que vamos a trabajar a partir de ahora. Analizaremos la situación de equilibrio y la dinámica de este sistema y comprobaremos que el comportamiento del mismo es consistente con el observado en las biomoléculas y los materiales de baja dimensionalidad que presentamos en la introducción. De esta manera, habremos conseguido describir, de modo cualitativo, con un modelo efectivo y sencillo el comportamiento de estos sistemas físicos.

Vamos a comenzar por estudiar el estado de equilibrio del modelo que acabamos de describir. La situación de equilibrio es aquella que maximiza la probabilidad marginal $\mathcal{P}_{\text{eq}}(x, p)$. Es decir, teniendo en cuenta la ecuación (2.24), el equilibrio sucede cuando $V_{\text{eff}}(x)$ alcance un mínimo, ya que este potencial efectivo corresponde a una especie de energía libre, como vimos anteriormente en la sección 1.3, y x aquí hace el papel de parámetro de orden. Así, derivando la ecuación (2.22), llegamos a que la x en el equilibrio debe verificar que

$$x_{\text{eq}} = H + \tanh \left(\frac{x_{\text{eq}}}{\theta} \right), \quad (2.25)$$

que es una ecuación para la posición de equilibrio del oscilador x_{eq} en función de H y de θ . La figura 2.1 presenta H como función de x_{eq} para una temperatura $\theta < 1$, en la que aparece metaestabilidad. En los próximos párrafos analizaremos la ecuación (2.25) de

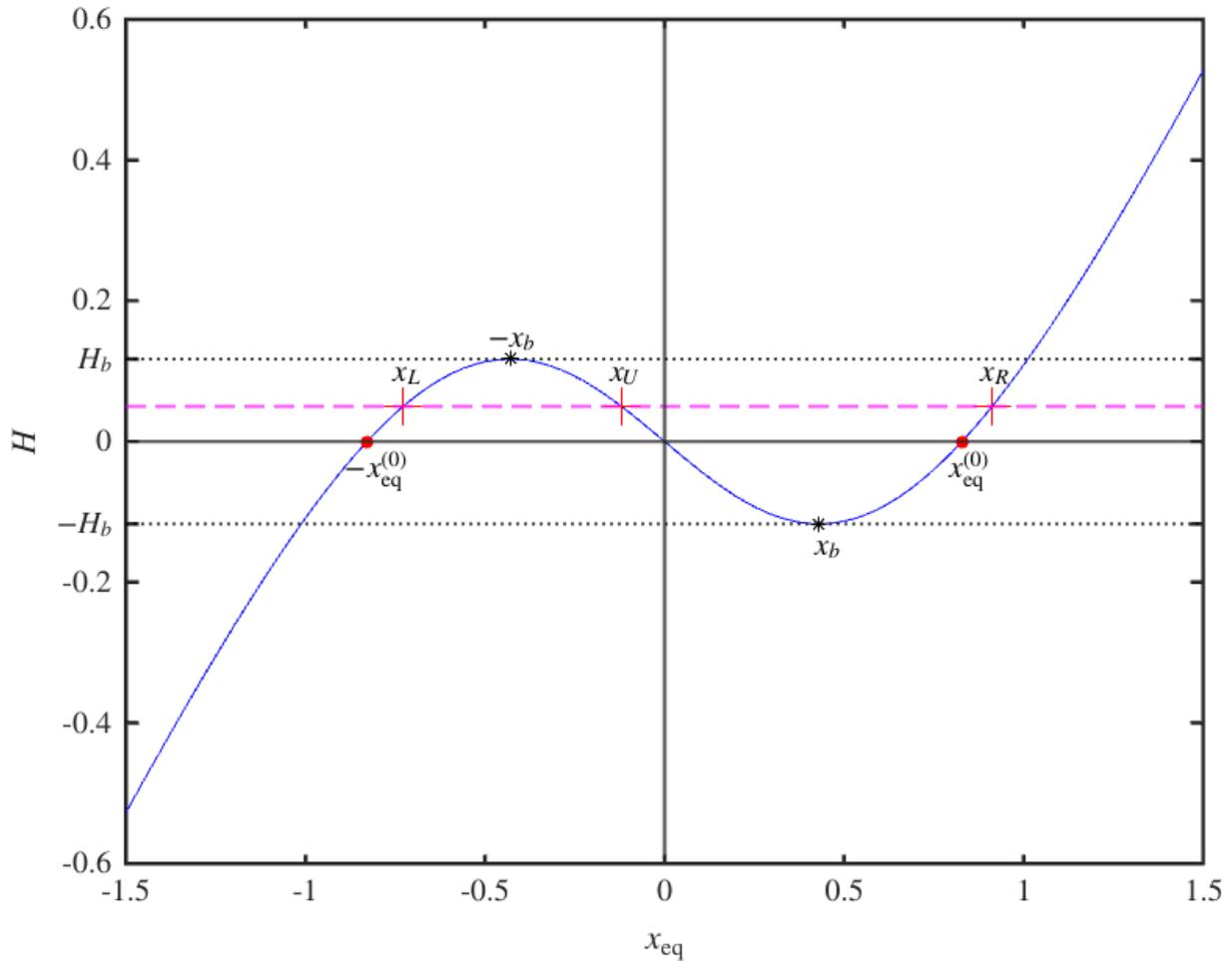


Figura 2.1: H frente a x_{eq} para $\theta = 0.7$. La línea continua azul e ha obtenido a partir de la ecuación (2.25). Para valores de H comprendidos entre $-H_b$ y H_b hay tres valores para x_{eq} , que están representados en la figura como x_R , x_U y x_L en la línea discontinua. Tanto x_R como x_L representan un mínimo del potencial, mientras que x_U representa un máximo y es, por tanto, inestable. Como el valor de H destacado por una línea discontinua rosa verifica que $H > 0$, el estado estable es $x_R > 0$ y el metaestable, $x_L < 0$. Para $H = 0$ los estados de equilibrio $\pm x_{\text{eq}}^{(0)}$ son simétricos. Para valores de $|H|$ por encima de H_b hay un único punto de equilibrio. Este análisis cualitativo es el mismo para cualquier $\theta < 1$.

modo exhaustivo, para entender el comportamiento que se observa en la figura.

Si consideramos la situación $H = 0$ estaremos en las condiciones del modelo utilizado en la referencia [14]. Para este caso, tenemos que

$$x_{\text{eq}} - \tanh\left(\frac{x_{\text{eq}}}{\theta}\right) = 0, \quad (2.26)$$

donde vemos que $x_{\text{eq}} = 0$ es siempre una solución para cualquier valor de θ . Para cualquier $\theta > 1$ esta es la única solución, que corresponde a un mínimo de V_{eff} , por lo que es un equilibrio estable. Sin embargo, para $\theta \leq 1$ aparecen dos nuevas soluciones y $x_{\text{eq}} = 0$ pasa a ser un máximo de V_{eff} , es decir, un equilibrio inestable. Las dos nuevas soluciones que aparecen para $\theta \leq 1$ son simétricas y las denotamos por $\pm x_{\text{eq}}^{(0)}$, tomando $x_{\text{eq}}^{(0)} > 0$. Así

vemos que $\theta = 1$ (o $T = T_c$) define un punto crítico, donde se da un cambio de fase en el que pasamos de tener un único estado de equilibrio, $x_{\text{eq}} = 0$ a tener 3 posibles estados de equilibrio.

Tomando el límite $\theta \rightarrow 1^-$ podemos aproximar

$$\tanh\left(\frac{x_{\text{eq}}}{\theta}\right) \simeq \frac{x_{\text{eq}}}{\theta} - \frac{x_{\text{eq}}^3}{3\theta^3}, \quad (2.27)$$

y obtenemos, utilizando la ecuación (2.26), que

$$x_{\text{eq}}^{(0)} \simeq \sqrt{3(1-\theta)}. \quad (2.28)$$

Vemos que la posición es el parámetro de orden de una transición de fase de tipo *pitchfork*, de forma similar a lo que vimos en la sección 1.2, concretamente en la figura 1.5. Por otro lado, tomando el límite $\theta \rightarrow 0^+$, llegamos a que $\tanh\left(\frac{x_{\text{eq}}}{\theta}\right) \simeq 1$ y obtenemos que $x_{\text{eq}}^{(0)} \simeq 1$, que es el valor máximo para x_{eq} cuando $H = 0$. En ese caso, para $H = 0$, el potencial visto en (2.22) es una función simétrica de x , de forma que las dos posiciones de equilibrio estable $\pm x_{\text{eq}}^{(0)}$ son equiprobables, ya que corresponden a dos mínimos del potencial igualmente profundos.

Si consideramos ahora el caso $H \neq 0$ y $\theta < 1$, tenemos de nuevo que pueden existir (dependiendo del valor de H) tres extremos de $V_{\text{eff}}(x)$, uno de ellos máximo ($x_{\text{eq}} = 0$) y los otros dos mínimos. Sin embargo, ahora el término $-Hx$ en la ecuación (2.22) rompe la simetría entre $x > 0$ y $x < 0$, de forma que el potencial ya no es una función par de x . Esto hace que los mínimos de potencial no sean equiprobables y, por tanto, uno de ellos será estable mientras que el otro será metaestable. Viendo cómo afecta el término Hx a la ecuación (2.22) deducimos que se verán favorecidos los estados en los que $Hx > 0$, ya que esto se traduce en una contribución negativa al potencial. De esta forma, para $H > 0$, es decir, $F > F_c$ esperamos encontrar el sistema en el estado desplegado $x > 0$ y si $H < 0$ (o equivalentemente $F < F_c$), esperaremos encontrar el sistema en el estado plegado $x < 0$. Es por esto que consideramos F_c la fuerza crítica, ya que marca la diferencia entre que se favorezca el estado plegado o desplegado.

A partir de la ecuación (2.25) podemos obtener $\partial_H x_{\text{eq}}$. Teniendo en cuenta que $\partial_H x_{\text{eq}} = (\partial_{x_{\text{eq}}} H)^{-1}$, se llega a

$$\partial_H x_{\text{eq}} = \left[1 - \frac{1}{\theta} \operatorname{sech}^2\left(\frac{x_{\text{eq}}}{\theta}\right)\right]^{-1}. \quad (2.29)$$

Por otro lado, si derivamos dos veces $V_{\text{eff}}(x)$ con respecto a x utilizando la ecuación (2.22), obtenemos

$$\partial_x^2 V_{\text{eff}}|_{x=x_{\text{eq}}} \partial_H x_{\text{eq}} = 1. \quad (2.30)$$

El potencial efectivo tiene un mínimo local, es decir, la posición de equilibrio correspon-

diente es estable, cuando $\partial_H x_{\text{eq}} > 0$, mientras que para $\partial_H x_{\text{eq}} < 0$ tenemos un máximo del potencial efectivo. Para $x_{\text{eq}} = 0$, utilizando la ecuación (2.29), se tiene que $\partial_H x_{\text{eq}} = \theta/(\theta-1)$. Así podemos comprobar que para temperaturas por encima de la crítica ($\theta > 1$) $x_{\text{eq}} = 0$ es un equilibrio estable, mientras que para temperaturas por debajo de la crítica ($\theta < 1$), es inestable.

A partir de la ecuación (2.29) podemos estudiar la monotonía de x_{eq} frente a H . Vemos que, para $\theta > 1$, x_{eq} es creciente como función de H . Sin embargo, para $\theta < 1$, tenemos que H no es monótona con respecto a x_{eq} . De hecho, podemos ver dónde se dan máximos y mínimos de H en función de x_{eq} teniendo en cuenta la ecuación (2.29) y que $\partial_H x_{\text{eq}} = (\partial_{x_{\text{eq}}} H)^{-1}$. De esta forma, obtenemos que

$$\partial_{x_{\text{eq}}} H = 1 - \frac{1}{\theta} \operatorname{sech}^2\left(\frac{x_{\text{eq}}}{\theta}\right), \quad (2.31)$$

de modo que podemos hallar los mínimos y los máximos de $H(x_{\text{eq}})$ igualando la ecuación (2.31) a cero. Así, obtenemos que los extremos se dan, respectivamente, en los puntos $\pm x_b$ que siguen la expresión

$$\cosh^2\left(\frac{x_b}{\theta}\right) = \frac{1}{\theta}, \quad (2.32)$$

donde tomamos $x_b > 0$. El máximo y el mínimo de H se dan, respectivamente, en $\pm H_b$, con H_b cumpliendo

$$H_b = x_b - \tanh\left(\frac{x_b}{\theta}\right). \quad (2.33)$$

En la figura 2.1 vemos representada la función $H(x_{\text{eq}})$. Como podemos observar, para $H > H_b$ y $H < -H_b$ se tiene que H es una función creciente de x_{eq} . Sin embargo, para valores de H entre $-H_b$ y H_b encontramos que x_{eq} es una función multivaluada de H con tres posibles valores, uno de ellos entre $-x_b$ y x_b , que es inestable. Los otros dos valores que obtenemos son estables. El mínimo absoluto del potencial se da cuando $H x_{\text{eq}} > 0$ y para el valor de x_{eq} hay un mínimo relativo del potencial, de forma que el sistema en esta posición se encuentra un estado metaestable. Así, vemos que encontramos una región de metaestabilidad o coexistencia cuando se cumple que $\theta < 1$ y $|H| < H_b$, como se ha ilustrado en el diagrama de fases en la figura 2.2. Para estos valores, si $H > 0$ (zona CD) el estado estable es el desplegado y el metaestable, el plegado (mínimos global y local de V_{eff} respectivamente). En el caso $H < 0$ (zona CP), la estabilidad relativa de dichos estados se invierte. Si $\theta > 1$ (zona U) encontramos que hay un solo estado estable para el sistema, que verifica que $H x_{\text{eq}} > 0$ y varía de forma continua con (θ, H) . En las zonas D y P ($\theta < 1$, $H > H_b$ o $H < -H_b$ respectivamente) solo hay un estado estable, correspondiente al desplegado y al plegado respectivamente. La línea continua en la figura 2.2 define una transición de primer orden porque el estado de equilibrio global cambia discontinuamente

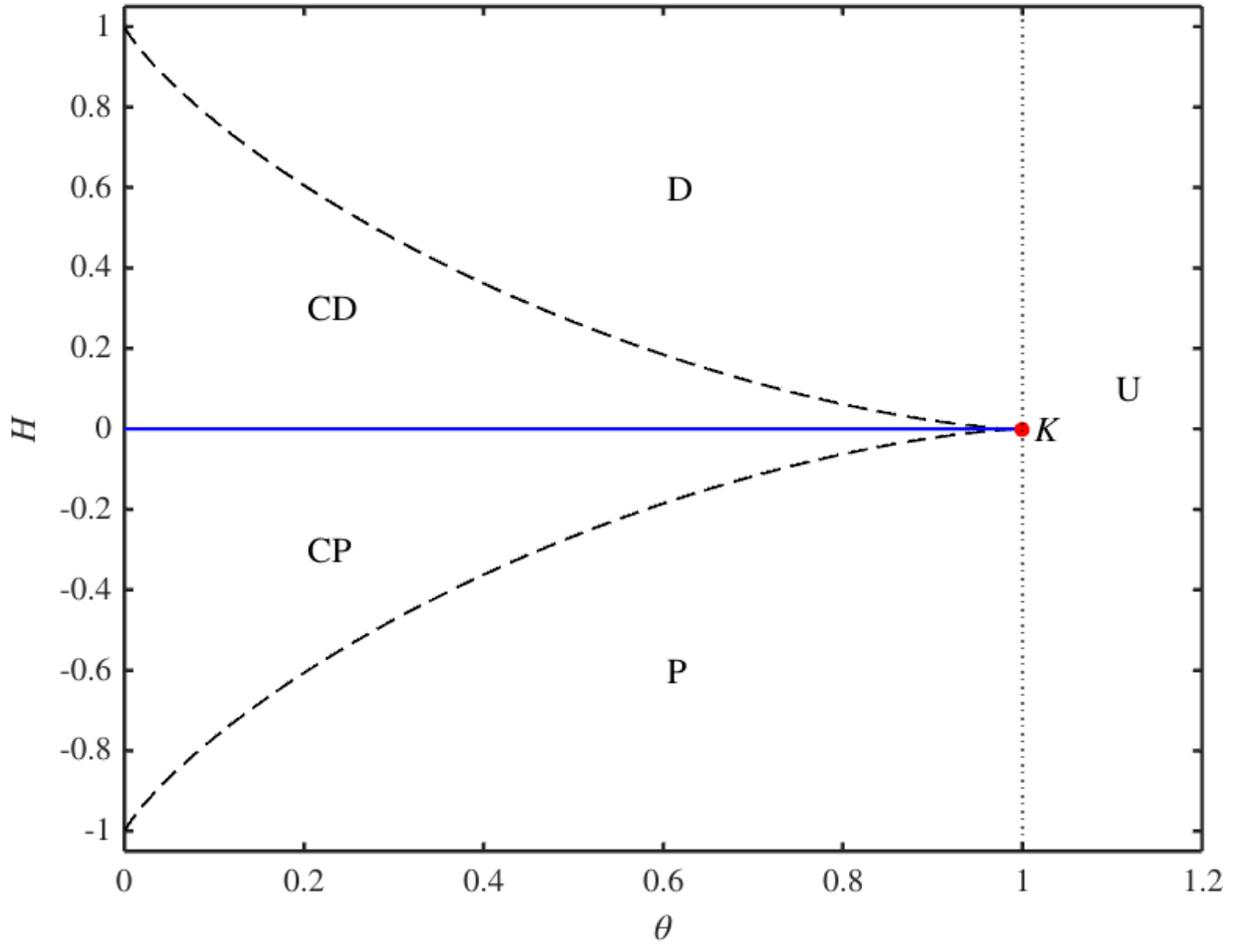


Figura 2.2: Diagrama de fases del modelo propuesto. Las líneas discontinuas se corresponden con el límite de la zona de metaestabilidad $H = \pm H_b$, donde H_b está dado por la ecuación (2.33). En la zona U hay un único estado de equilibrio (estable), con $Hx_{\text{eq}} > 0$. En dicha región, no hay transición de fase que separe los estados plegado y desplegado. En la zona D (respectivamente, zona P) existe un único estado de equilibrio estable, el desplegado (respectivamente, el plegado). En las zonas CP y CD (para $|H| < H_b$) aparece metaestabilidad o coexistencia. En la zona CD el estado desplegado es estable ($x_{\text{eq}} > 0$ es el mínimo global de V_{eff}) y coexiste con el plegado, que es el metaestable ($x_{\text{eq}} < 0$ es el mínimo local de V_{eff}). En la zona CP la estabilidad relativa de dichos estados se invierte. El segmento continuo $H = 0$, con $0 \leq \theta \leq 1$ define una línea de transición de primer orden, en que el valor del mínimo global x_{eq} cambia discontinuamente. Las diferentes líneas críticas se unen en el punto K , correspondiente a $(\theta = 1, H = 0)$, que es un punto de transición de segundo orden sobre la línea $H = 0$, debido a que las soluciones de plegado y desplegado se bifurcan de manera continua desde $x_{\text{eq}} = 0$.

al atravesar la línea de transición, mientras que el punto K define una transición de segundo orden para $H = 0$.

Hemos descrito el comportamiento del sistema en el equilibrio y hemos llegado a las expresiones que siguen los distintos puntos de equilibrio estable e inestable que existen en función de los parámetros que definen el sistema. En el próximo capítulo vamos a estudiar la dinámica del modelo que hemos descrito y a hallar expresiones para los tiempos medios de permanencia en cada estado.

Capítulo 3

Dinámica del modelo

En este capítulo vamos a estudiar la dinámica del modelo anteriormente descrito. Por claridad, partimos de las variables originales y realizaremos el proceso de adimensionalización de nuevo sobre las ecuaciones dinámicas. Admitimos que el modo elástico obedece las ecuaciones de Hamilton que se derivan del hamiltoniano $H(x, p, \boldsymbol{\sigma})$ introducido en la ecuación (2.6),

$$\dot{x} = \frac{p}{m}, \quad (3.1a)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial V}{\partial x} = -m\omega^2 x + H + \mu \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}, \quad (3.1b)$$

o, lo que es lo mismo,

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \frac{H}{m} + \frac{\mu}{m} \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}. \quad (3.2)$$

Por otro lado, siguiendo el enfoque introducido en la referencia [14], admitimos que los espines siguen una dinámica estocástica. En concreto, supondremos que la dinámica de los espines sigue una ecuación maestra con probabilidades de transición tipo Glauber [15]. Así, si consideramos que $R_i \boldsymbol{\sigma}$ es la configuración que se obtiene de $\boldsymbol{\sigma}$ al rotar el i -ésimo espín, la probabilidad de transición por unidad de tiempo del estado $(x, p, \boldsymbol{\sigma})$ al estado $(x, p, R_i \boldsymbol{\sigma})$ para cualquier tiempo t viene dada por

$$W_i(\boldsymbol{\sigma}|x, p) = \frac{\alpha}{2} \left[1 - \frac{\gamma}{2} \sigma_i (\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) \right], \quad (3.3)$$

donde

$$\gamma = \tanh\left(\frac{2J_{\text{eff}}}{k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{2\mu x}{k_B T}\right). \quad (3.4)$$

La constante α , que tiene unidades de $[t]^{-1}$, determina el ritmo característico para las transiciones en el sistema de Ising. Vemos que la probabilidad de transición por unidad de tiempo $W_i(\boldsymbol{\sigma}|x, p)$ puede tomar tres posibles valores para un mismo x , dependiendo de los valores de σ_i , σ_{i-1} y σ_{i+1} . Para $x > 0$, observamos que cuando se tiene que $\sigma_{i+1} = \sigma_{i-1} = -\sigma_i$

la probabilidad es máxima, mientras que cuando todas son iguales, es mínima y para el caso en el que $\sigma_{i+1} \neq \sigma_{i-1}$ tenemos una probabilidad intermedia. Esto tiene sentido, ya que para elongaciones positivas la dinámica favorece que los espines estén alineados, de forma que si el espín i -ésimo se encuentra entre dos espines con orientación contraria a la suya tendrá una mayor probabilidad de girar para alinearse con ellos. Nótese que la constante γ regula esta tendencia a alinearse, que es mayor cuanto mayor sea γ . En el caso $x < 0$ sucede todo lo contrario, los espines tienden a estar no alineados y la probabilidad máxima de transición por unidad de tiempo se da cuando los tres espines están alineados.

La probabilidad conjunta $\mathcal{P}(x, p, \boldsymbol{\sigma}, t)$ de encontrar el oscilador en una posición x con un momento p y con una configuración de espines $\boldsymbol{\sigma}$ en un tiempo t sigue una ecuación de Liouville-maestra. Utilizando las ecuaciones (3.1) para el modo elástico y las probabilidades de transición (3.3) para los espines, llegamos a que esta probabilidad evoluciona de acuerdo con la ecuación

$$\begin{aligned} \partial_t \mathcal{P}(x, p, \boldsymbol{\sigma}, t) + \frac{p}{m} \partial_x \mathcal{P}(x, p, \boldsymbol{\sigma}, t) + \left(-m\omega^2 x + H + \mu \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} \right) \partial_p \mathcal{P}(x, p, \boldsymbol{\sigma}, t) \\ = \sum_{i=1}^N [W_i(R_i \boldsymbol{\sigma} | x, p) \mathcal{P}(x, p, R_i \boldsymbol{\sigma}, t) - W_i(\boldsymbol{\sigma}) \mathcal{P}(x, p, \boldsymbol{\sigma}, t)]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

El primer miembro tiene la estructura propia de la ecuación de Liouville, mientras que el segundo miembro tiene la estructura de una ecuación maestra, de ahí el nombre que hemos usado para la ecuación (3.5). La solución estacionaria de esta ecuación se corresponde, como cabía esperar, con la distribución de equilibrio (2.7), que es globalmente estable (véase la referencia [14]).

Con esto hemos determinado las ecuaciones que rigen la dinámica del sistema. A continuación, al igual que en el capítulo anterior, vamos a adimensionalizarlas, utilizando las mismas escalas características para todas las variables y la misma unidad de tiempo. Prescindiremos de los asteriscos de nuevo, aunque a partir de ahora volvemos a trabajar con las variables adimensionales. De esta forma, adimensionalizando, la ecuación (3.2) pasa a ser

$$\ddot{x} + x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}. \quad (3.6)$$

Obtenemos también que la probabilidad de transición por unidad de tiempo (3.3) es ahora

$$W_i(\boldsymbol{\sigma} | x, p) = \alpha \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \gamma(x) \sigma_i (\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) \right], \quad (3.7)$$

donde

$$\gamma(x) = \tanh\left(\frac{2x}{\theta}\right). \quad (3.8)$$

Nótese que el α de la ecuación (3.7) es ahora un ritmo adimensional, definido a partir

de las variables con dimensiones como α/ω . Utilizando esta expresión, la ecuación de Liouville-maestra (3.5) pasa a ser

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N [W_i(R_i \boldsymbol{\sigma} | x, p) \mathcal{P}(x, p, R_i \boldsymbol{\sigma}, t) - W_i(\boldsymbol{\sigma} | x, p) \mathcal{P}(x, p, \boldsymbol{\sigma}, t)] \\ & = \left[\partial_t + p \partial_x + \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + H - x \right) \partial_p \right] \mathcal{P}(x, p, \boldsymbol{\sigma}, t). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Así, hemos obtenido las ecuaciones adimensionalizadas que describen la dinámica del sistema.

Vamos a analizar el tiempo de permanencia medio del sistema en los estados estable y metaestable en función de H , para los casos en los que se da el fenómeno de metaestabilidad, utilizando el desarrollo realizado en 1.3. Utilizaremos la ecuación (1.22), con $U(x) = NV_{\text{eff}}$ (según la ecuación (2.24)), que es válida en el límite sobreamortiguado. Sin embargo, en nuestro caso esta aproximación no es válida, lo que nos lleva a un error en el prefactor de la exponencial. Puesto que el factor exponencial de Arrhenius sobrevive y es el esencial, no vamos a entrar en la complicación adicional que conlleva abandonar este límite. En nuestro caso, la predicción para el tiempo de transición seguirá la expresión

$$\tau_{R,L} = \frac{2\pi}{N \sqrt{V''_{\text{eff}}(x_{R,L}) |V''_{\text{eff}}(x_U)|}} \exp \left\{ \frac{N [V_{\text{eff}}(x_U) - V_{\text{eff}}(x_{R,L})]}{\theta} \right\}. \quad (3.10)$$

Comprobamos que la exponencial depende de la diferencia entre el máximo y el mínimo del potencial. Es más, como podemos ver en la figura 3.1, se tiene que la barrera de potencial es mayor para el estado estable que para el metaestable (ya que el primero es un mínimo local del potencial mientras que el segundo es un mínimo global). Esto hace que el tiempo de permanencia medio en el estado estable sea mayor que en el metaestable. Además, vemos que este tiempo incrementa de forma exponencial con N , de forma que para observar saltos entre los dos mínimos en un tiempo razonable conviene considerar un sistema de tamaño moderado.

Denotaremos de ahora en adelante la barrera de potencial como

$$B_{R,L} \equiv N [V_{\text{eff}}(x_U) - V_{\text{eff}}(x_{R,L})]. \quad (3.11)$$

Para $H = 0$, como $x_U = 0$, se tiene por la ecuación (2.22) y como consecuencia de que $x_R(H = 0) = -x_L(H = 0) = x_{\text{eq}}^{(0)}$, que la barrera es la misma para ambas transiciones, como podemos ver la figura 3.1, y viene dada por:

$$B^{(0)} = -NV_{\text{eff}}(x_{\text{eq}}^{(0)}) > 0. \quad (3.12)$$

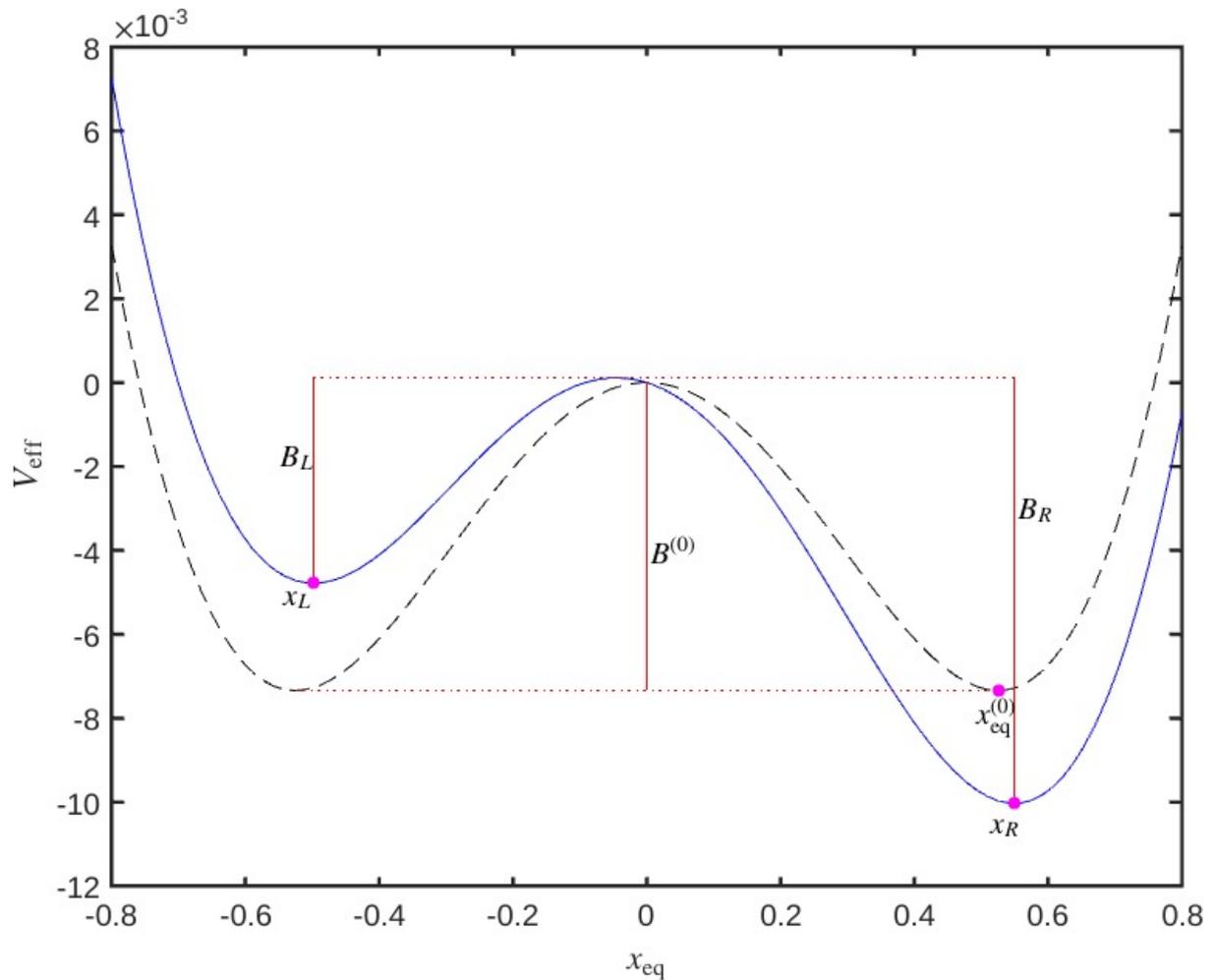


Figura 3.1: Representación del potencial efectivo V_{eff} frente a x para $\theta = 0.9$. La línea continua representa el potencial efectivo frente a x para $H = 5 \times 10^{-3}$, mientras que la línea discontinua representa el caso $H = 0$. En el segundo caso se tiene que el potencial es una función simétrica de x y que la barrera de potencial es la misma para el estado plegado y para el desplegado. Sin embargo, para $H \neq 0$, vemos que se rompe la simetría y existen un mínimo local y uno global del potencial, lo que se traduce en la aparición de un estado metaestable (x_L) y uno estable (x_R), respectivamente. La barrera de potencial para el estado estable es mayor que para el metaestable.

Recordemos que el potencial V_{eff} viene definido por la ecuación (2.22). Observamos que la dependencia explícita con H es lineal. Sin embargo, la posición de los puntos de equilibrio depende de H como vemos en (2.25). Por tanto, el potencial efectivo tiene una dependencia no lineal con H . A continuación, realizaremos una serie de aproximaciones de forma que transformemos esta dependencia en una lineal y veremos en qué condiciones esta aproximación es razonable.

Consideremos $H = F - F_c \ll 1$ y hagamos el desarrollo de Taylor de $x_{\text{eq}}(H)$, utilizando la ecuación (2.25). Llegamos a que

$$x_{R,L} = \pm x_{\text{eq}}^{(0)} + \chi H + O(H^2), \quad (3.13)$$

donde $x_{\text{eq}}^{(0)}$ viene dada por la ecuación (2.26) (es decir, es la solución de equilibrio para $H = 0$) y χ es la “susceptibilidad” para $H = 0$:

$$\chi = \left. \partial_H x_{\text{eq}}^{(0)} \right|_{H=0} = \left(1 - \frac{1}{\theta} + \frac{x_{\text{eq}}^{(0)2}}{\theta} \right)^{-1}. \quad (3.14)$$

De esta forma, despreciando los términos cuadráticos en H , obtenemos que $x_R - x_L = 2x_{\text{eq}}^{(0)}$. Por otro lado, la posición inestable varía como

$$x_U = -\left(\frac{1}{\theta} - 1\right)H + O(H^2). \quad (3.15)$$

Aplicando las ecuaciones (2.22) y (3.13) podemos aproximar el potencial efectivo en x_R y en x_L , despreciando los términos de orden cuadrático en H , por

$$V_{\text{eff}}(x_{R,L}) \simeq V_{\text{eff}}(x_{\text{eq}}^{(0)}) \mp H x_{\text{eq}}^{(0)}. \quad (3.16)$$

Por otro lado, aplicando la ecuación (3.15) llegamos a que

$$V_{\text{eff}}(x_U) = O(H^2), \quad (3.17)$$

por lo que de ahora en adelante despreciaremos este término. Con estas aproximaciones, llegamos a que la barrera es

$$B_{R,L} \simeq B^{(0)} \pm N H x_{\text{eq}}^{(0)}. \quad (3.18)$$

Sustituyendo esto en la ecuación (3.10) llegamos a que

$$\tau_{R,L} \simeq \frac{2\pi}{N \sqrt{V_{\text{eff}}''(x_{R,L}) |V_{\text{eff}}''(x_U)|}} \exp \left\{ \pm \frac{B^{(0)} + N H x_{\text{eq}}^{(0)}}{\theta} \right\} = \tau_c \exp \left\{ \pm \frac{N x_{\text{eq}}^{(0)}}{\theta} H \right\}, \quad (3.19)$$

donde

$$\tau_c = \frac{2\pi}{N\sqrt{V''_{\text{eff}}(x_{R,L})|V''_{\text{eff}}(x_U)|}} \exp\left\{\pm \frac{B^{(0)}}{\theta}\right\}. \quad (3.20)$$

Con esto, hemos llegado a una aproximación del tiempo de permanencia medio, que sigue una exponencial que depende linealmente de H . Recordemos que esta aproximación es válida únicamente cuando $H \ll 1$. Comprobaremos en el siguiente capítulo que esta aproximación es adecuada en un cierto rango de H pequeño, viendo que los tiempos de permanencia medios en los pozos derecho e izquierdo en función de H siguen, aproximadamente, la ecuación (3.19).

Capítulo 4

Resultados numéricos

Hemos realizado una serie de simulaciones con el programa MATLAB para el modelo que hemos introducido. Los resultados de estas simulaciones nos permitirán comprobar que el sistema se comporta de modo consistente con los análisis que hemos realizado en los capítulos anteriores. Hemos tomado un número de espines $N = 500$, $\alpha = 4$ y una temperatura adimensional $\theta = 0.9$ en todos los casos.¹ Para esta temperatura, según las ecuaciones (2.32) y (2.33), tenemos que $x_b = 0.2947$, $H_b = 0.0215$ y $x_{\text{eq}}^{(0)} = 0.5254$. Esperamos que para valores de $|H|$ por debajo de H_b haya un estado estable y otro metaestable para el sistema, mientras que para valores por encima de H_b haya un único estado estable.

Comenzamos estudiando el sistema en el equilibrio, comprobando que se da el fenómeno de metaestabilidad para $|H| < H_b$ y que se sigue la curva de equilibrio dada por la ecuación (2.25). Después pasamos a estudiar la dinámica del sistema, centrándonos primero en investigar el comportamiento del sistema cuando variamos H de forma cuasi-estática. A continuación, comprobamos cómo varían los tiempos de permanencia medios con H y constatamos que conforman un proceso poissoniano, siguiendo una distribución exponencial a H fijo. Por último, exploramos el diagrama de fases del sistema, realizando dos tipos de simulaciones: variando H para un $\theta < 1$ fijo (en este caso, $\theta = 0.9$) y variando θ para un H fijo. Esta última es la única de las simulaciones en la que tomaremos $\theta \neq 0.9$.

4.1. Equilibrio

En este apartado comenzamos estudiando la aparición de metaestabilidad en nuestro sistema. Para ver este comportamiento hemos tomado $H = 3 \times 10^{-3} < H_b$, de forma que el estado estable será, según la ecuación (2.25), $x_R = 0.5402$ y el metaestable, $x_L = -0.5095$. Como podemos comprobar en la figura 4.1, el sistema en equilibrio fluctúa entre el estado

¹Hay un único caso en el que hemos variado θ , como detallamos más adelante en la sección 4.2.3.

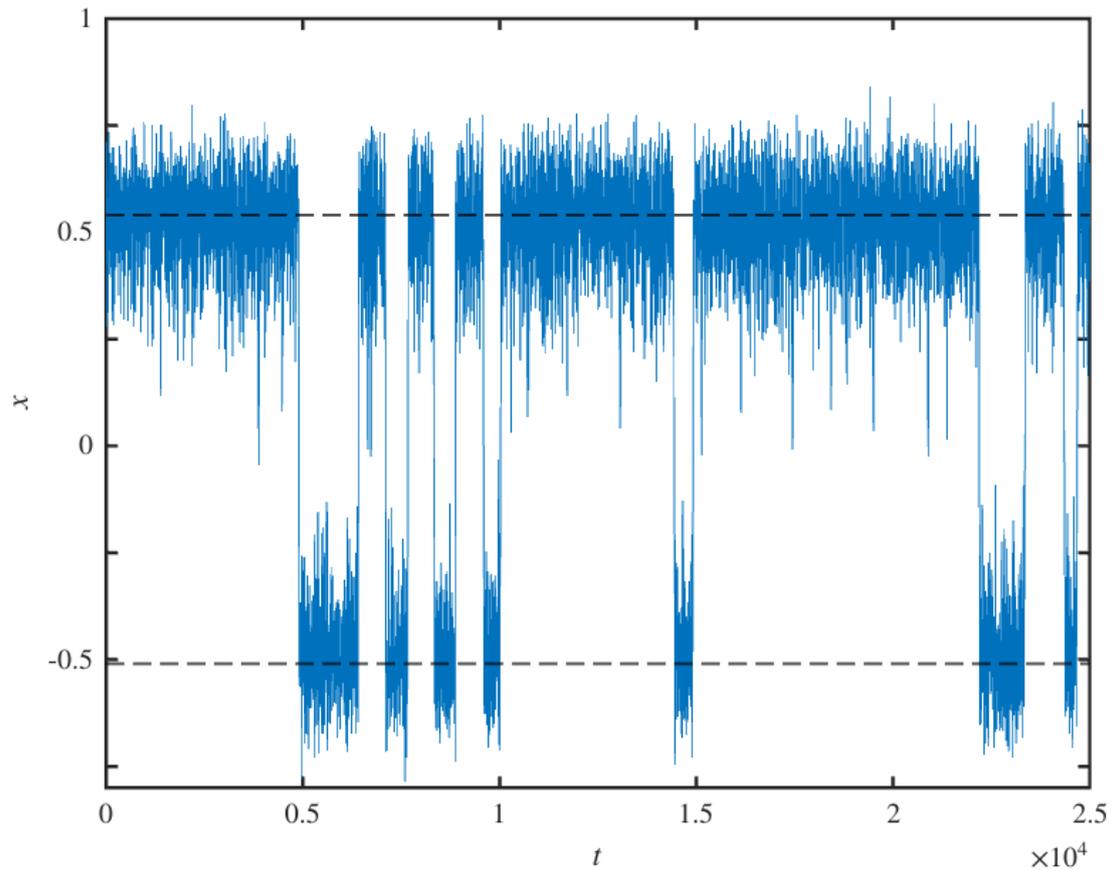


Figura 4.1: Evolución de la posición del sistema en equilibrio frente al tiempo para $H = 3 \times 10^{-3}$. Las líneas discontinuas señalan la posición de los mínimos del potencial. Se observa la situación de metaestabilidad, ya que x oscila entre la posición de equilibrio estable y la metaestable. Como $H > 0$, en el estado de equilibrio estable se da que $x > 0$. Se comprueba que el tiempo de permanencia es mayor en el estado estable que en el metaestable.

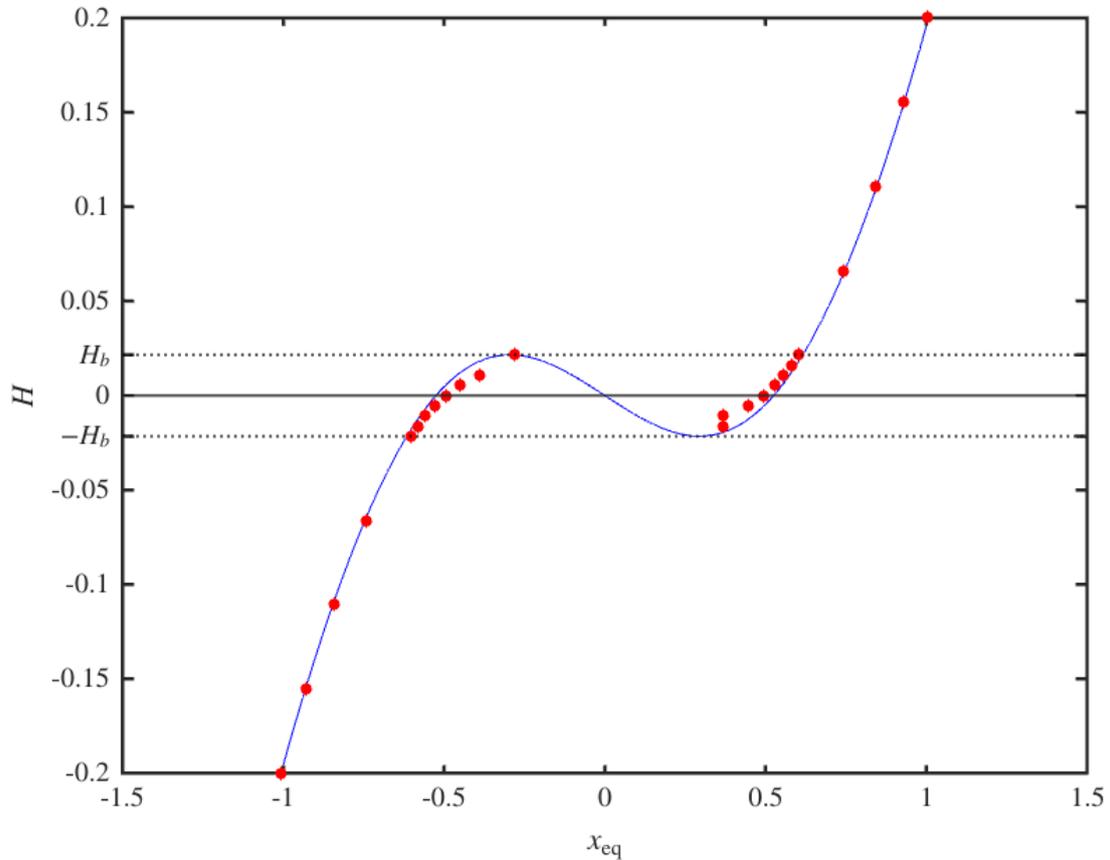


Figura 4.2: Valores medios de x para cada H . Los puntos rojos son los valores que hemos obtenido en la simulación y la línea continua es la función teórica $H(x_{\text{eq}})$ que sigue la expresión dada por (2.25). Los puntos siguen en buena aproximación la curva teórica, aunque los que corresponden a equilibrios metaestables se alejan ligeramente debido a que el tiempo de permanencia medio en el estado metaestable es menor, de modo que la muestra a partir de la que hacemos la media tiene poca estadística. Aún así, la desviación con respecto a la curva teórica es razonable.

estable y el metaestable, de acuerdo con nuestras predicciones teóricas. Vemos también que el tiempo de permanencia en el estado desplegado es mayor que en el estado plegado, lo que coincide con lo que esperábamos a partir de la ecuación (3.19).

Hemos repetido esta simulación para distintos valores de H variando desde $H = -0.2$ hasta $H = 0.2$, tomando más valores en el intervalo en que $|H| < H_b$, ya que es el intervalo de mayor interés. De esta forma, hemos tomado los valores medios de la posición en equilibrio para cada valor de H y, en caso de haber un estado metaestable, hemos medido también la posición media para el estado metaestable.

En la figura 4.2 podemos ver que los valores que hemos obtenido siguen en buena aproximación la curva que esperábamos para H en función de x_{eq} . Observamos que existe una cierta desviación de la curva teórica en los valores de x que son metaestables. Esto puede deberse a que, al no ser el estado estable, el tiempo de permanencia medio del sistema en esos estados es muy corto, de forma que al realizar la media no tenemos una muestra lo suficientemente significativa de puntos. Una posible solución a esto es dejar al

sistema evolucionar durante más tiempo, de forma que tengamos más puntos y podamos realizar una mejor medida. A pesar de la limitación de tiempo, vemos que los puntos medidos se ajustan razonablemente a la curva teórica. Por tanto, el sistema en equilibrio se comporta de acuerdo a lo que habíamos predicho en la ecuación (2.25).

4.2. Dinámica

En esta sección pasamos a realizar simulaciones para estudiar la dinámica del sistema. En primer lugar observamos un fenómeno que podemos interpretar como un ciclo de histéresis, que ocurre debido a la existencia de un estado metaestable. A continuación, presentamos simulaciones que nos permiten obtener los tiempos de permanencia en el estado estable y el metaestable. De esta forma, podemos comparar estos resultados con nuestra predicción teórica y comprobar que las aproximaciones que hemos hecho en el anterior capítulo son adecuadas, para un cierto rango de H . Por último realizamos una exploración del diagrama de fases del sistema, comprobando cómo aparece y desaparece el fenómeno de metaestabilidad tanto en función de H como de θ .

4.2.1. Ciclo de histéresis

Vamos a comenzar por estudiar la curva de fuerza-extensión de este sistema, es decir, vamos a comenzar desde el equilibrio para un $H_{\min} < 0$, que en nuestro caso es $H_{\min} = -0.2 < -H_b$, de forma que comenzamos con un único estado estable, el plegado. En cada paso de tiempo Δt vamos a ir aumentando H una cantidad ΔH hasta alcanzar $H_{\max} = -H_{\min} = 0.2$. Tomaremos el ritmo de cambio $\Delta H/\Delta t$ de tal forma que H varíe tan lentamente como para que el sistema no se separe de la curva de equilibrio. Tras cada uno de estos pasos medimos la posición x y, a continuación, volvemos a variar H . Tras alcanzar H_{\max} realizaremos este mismo proceso a la inversa, disminuyendo H en una cantidad ΔH cada intervalo de tiempo Δt .

Hemos realizado dos procesos como los descritos anteriormente, tomando dos valores distintos para el ritmo al que variamos H , mostrando los resultados en la figura 4.3. En ambos casos el intervalo de tiempo ha sido $\Delta t = \frac{1}{N\alpha} = 5 \times 10^{-4}$. En primer lugar, hemos tomado un ritmo de cambio rápido (dentro de las restricciones que nos hacen mantenernos en el equilibrio), en el que $\Delta H = 1.33 \times 10^{-7}$, de forma que el ritmo es $\Delta H/\Delta t = 2.67 \times 10^{-4}$. Con este ritmo nos mantenemos en la curva de equilibrio y a medida que vamos aumentando H nos acercamos a la zona de metaestabilidad. Cuando alcanzamos $H = -H_b$ entramos en la zona de metaestabilidad, pero el equilibrio estable sigue siendo el negativo siempre que $H < 0$. En el momento en que H cambia de signo, el estado estable pasa a ser aquel en el que $x > 0$, pero partimos de un equilibrio metaestable.

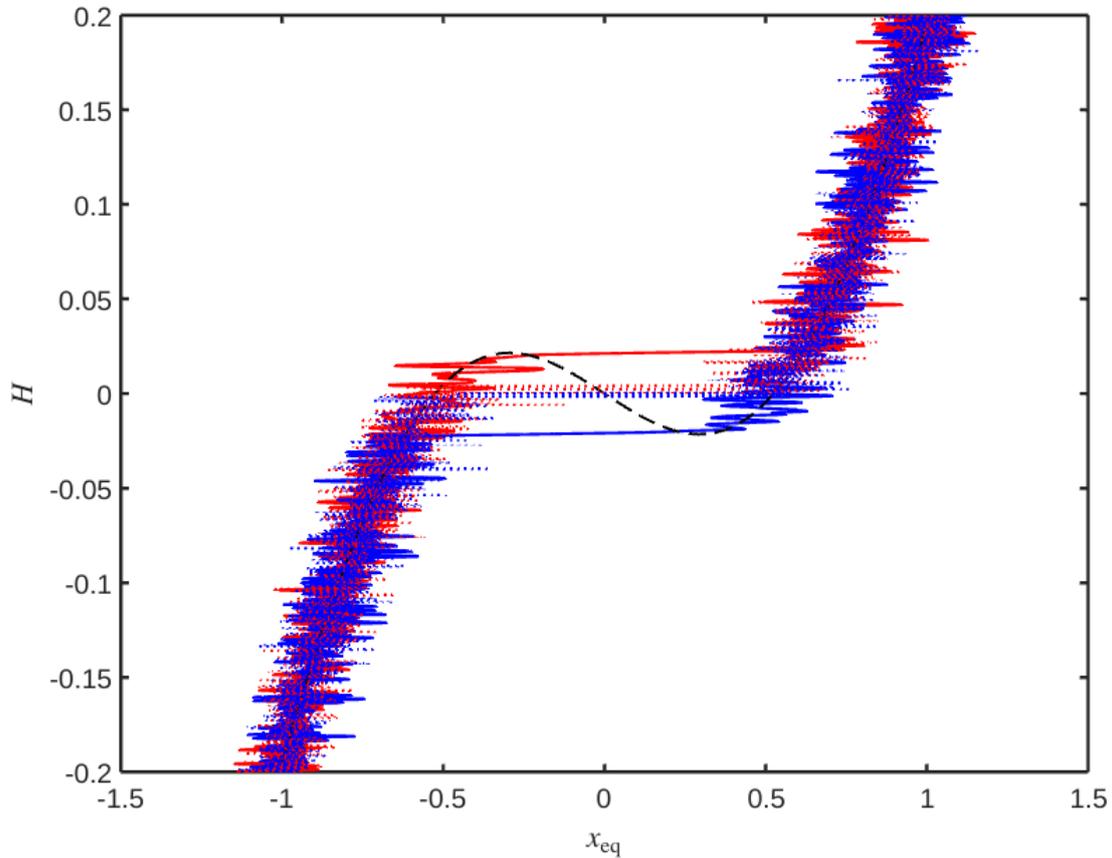


Figura 4.3: Variación de la posición de equilibrio del sistema al variar H de forma cuasiestática. Las curvas rojas representan curvas en las que hemos aumentado H un valor ΔH cada intervalo $\Delta t = 5 \times 10^{-4}$, mientras que las azules punteadas representan curvas en las que hemos disminuido H al mismo ritmo. Las curvas continuas se han realizado con un ritmo de cambio mayor, $\Delta H = 1.33 \times 10^{-7}$, de forma que al sistema no le da tiempo a adquirir suficiente energía térmica para saltar la barrera cuando el estado estable pasa de ser el plegado al desplegado (o viceversa). En ambos casos, se recorre toda la curva de metaestabilidad antes de pasar al estado estable. Las curvas punteadas se han obtenido variando H a un ritmo más lento $\Delta H = 2.67 \times 10^{-9}$, de forma que el sistema puede evolucionar hacia el estado estable cuando este pasa de ser el plegado al desplegado (o viceversa). El salto en este caso se produce muy cerca de $H = 0$.

Esto hace que el sistema tenga que superar una barrera de potencial para poder pasar al equilibrio estable, como vimos en el capítulo 3.

Si el ritmo de cambio es suficientemente rápido, como es este primer caso, el sistema no tiene tiempo para acumular suficiente energía térmica como para saltar la barrera de potencial, de forma que permanece en el equilibrio metaestable hasta que la barrera es lo suficientemente pequeña o hasta que $H > H_b$ y desaparece la metaestabilidad. De la misma forma, al realizar el proceso inverso, vemos el mismo fenómeno, aunque esta vez el sistema se mantiene en el estado desplegado hasta que desaparece y el único estado estable es el plegado. Este fenómeno puede observarse con claridad en la figura 4.3. Las líneas rojas son en las que hemos ido aumentando H , mientras que las líneas azules son en las que hemos ido disminuyéndolo. Al aumentar H observamos como el sistema se

mantiene en el equilibrio metaestable hasta que este desaparece (línea roja continua), al igual que al disminuirlo (línea azul continua).

Hemos realizado una segunda simulación, esta vez para un ritmo más lento, en el que $\Delta H = 2.67 \times 10^{-9}$, de forma que el ritmo de cambio es $\Delta H/\Delta t = 5.33 \times 10^{-6}$. Para este ritmo, el sistema tiene suficiente tiempo para llegar al estado de equilibrio estable para cada valor de H . Este fenómeno podemos observarlo de nuevo en la figura 4.3, en las líneas punteadas roja y azul. En ambos casos el sistema pasa del estado plegado al desplegado (o viceversa) prácticamente inmediatamente después de alcanzar $H = 0$. Si tomáramos un ritmo de cambio aún más lento podríamos observar varios saltos entre un estado y otro antes de que el sistema se mantuviera únicamente en el estado estable, como vimos en la sección anterior.

4.2.2. Tiempos de permanencia medios

Procedemos ahora a comprobar que la linealización del potencial efectivo en función de H que realizamos en el capítulo anterior es válida cuando $H \ll 1$. Para ello, hemos realizado simulaciones en las que hemos medido el tiempo de permanencia medio tanto en el estado plegado como en el desplegado, para distintos valores de H , con $|H| < 3 \times 10^{-3} \ll 1$. Si aplicamos logaritmo a los resultados que obtenemos, debemos observar que estos siguen aproximadamente una recta en función de H . Además, si tenemos en cuenta la ecuación (3.19), comprobaremos que las rectas de mejor ajuste deben tener como pendientes $\pm N x_{\text{eq}}^{(0)}/\theta \simeq \pm 292$.

En la figura 4.4 hemos representado los logaritmos de los tiempos de permanencia medios en función de H (puntos para el τ_L y asteriscos para el τ_R) junto a sus rectas de mejor ajuste y al logaritmo del tiempo medio que obtenemos de la ecuación (3.10) antes de realizar la linealización. Hemos tomado todos estos datos sin tener en cuenta la ordenada en el origen, normalizando con el valor para $H = 0$, ya que por otras aproximaciones realizadas (por ejemplo tomar el límite sobreamortiguado para llegar a la ecuación (1.22)) no coinciden perfectamente y nos centramos en estudiar las pendientes de las rectas y la validez de la aproximación lineal.

Como podemos comprobar, la aproximación lineal es válida en estas escalas de H , ya que la curva teórica se asemeja mucho al ajuste lineal de los resultados obtenidos. Además, como podíamos esperar, las pendientes de las rectas son aproximadamente las mismas en valor absoluto. Como comprobación, en la tabla 4.1 comparamos estas pendientes con la pendiente predicha por la aproximación lineal, dada por la ecuación (3.19). Confirmamos que, tanto en el caso plegado como en el desplegado, las pendientes están muy cercanas a las esperadas teóricamente, con un error relativo menor del 10%.

Pasamos ahora a estudiar la distribución de tiempos de permanencia del sistema, ya

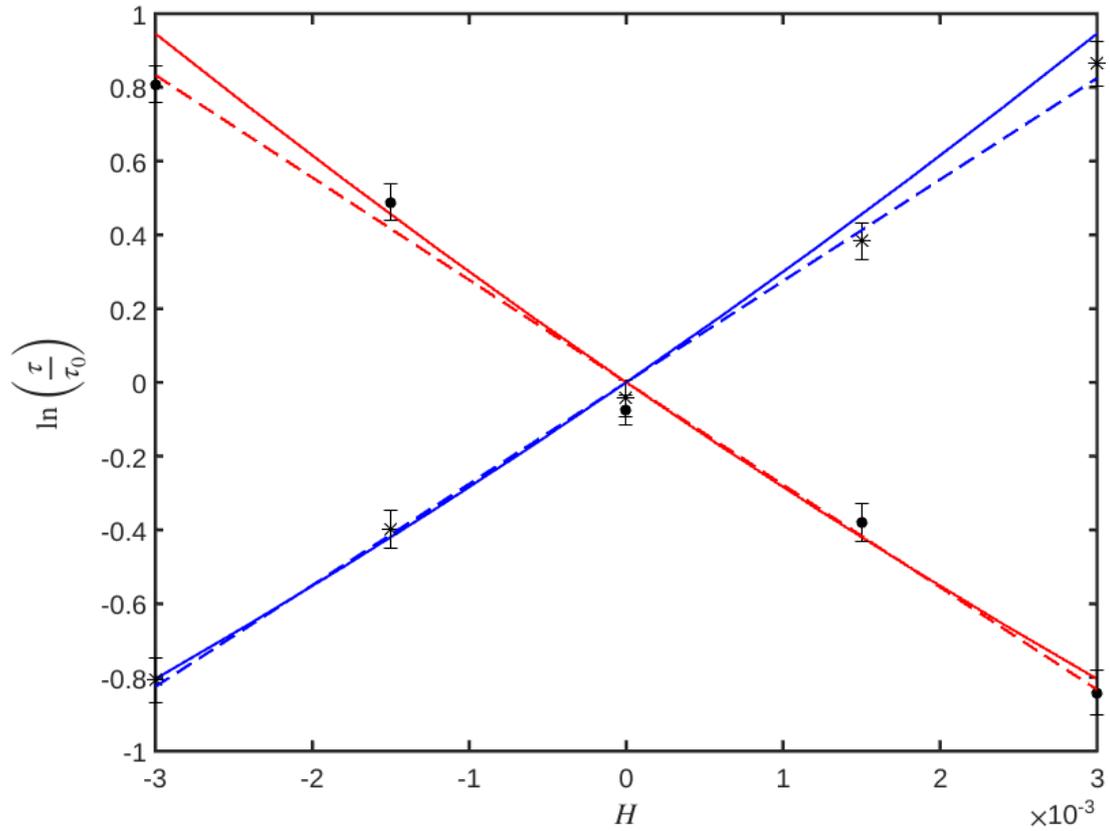


Figura 4.4: Logaritmo de los tiempos de permanencia medios frente a H . Las líneas continuas corresponden al logaritmo de los tiempos de permanencia medios que siguen la ecuación (3.10). Las líneas discontinuas son las rectas de mejor ajuste a los logaritmos de los tiempos de permanencia medios obtenidos en la simulación. El tiempo de permanencia en el estado plegado está representado por puntos y el del estado desplegado, por asteriscos. En todos los casos hemos omitido la ordenada en el origen. La linealización para estas escalas de H es válida a la vista de esta comparación y hay un buen acuerdo entre la pendiente esperada y la que hemos obtenido con la recta de mejor ajuste. Las pendientes de ambas rectas son aproximadamente iguales y de signo contrario, como predice la ecuación (3.19).

Tabla 4.1: Comparación entre las pendientes de las rectas de mejor ajuste y la obtenida en la aproximación lineal.

	Pendientes	$\pm Nx_{\text{eq}}^{(0)}/\theta$	ϵ_r
Plegado	-278 ± 14	-292	5 %
Desplegado	275 ± 8	$+292$	6 %

que al ser un proceso estocástico el sistema no permanecerá siempre el mismo tiempo en cada estado. Vamos a comprobar a través de una simulación que la distribución de tiempos de permanencia sigue una distribución exponencial de la forma

$$f_{R,L}(t) = \frac{1}{\tau_{R,L}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{R,L}}\right), \quad (4.1)$$

donde $\tau_{R,L}$ es el tiempo de permanencia medio en el estado desplegado o plegado, respectivamente. La forma exponencial es consecuencia de que, como estamos en el estado de equilibrio, la probabilidad de transición por unidad de tiempo no depende del instante de tiempo. Para hacer esta comprobación, hemos realizado una simulación en la que hemos tomado $H = 3 \times 10^{-3}$ y hemos dejado el sistema evolucionar un tiempo $t = 2 \times 10^6$, coleccionando los datos de instantes de tiempo para los que se daba una transición. Para estos valores de los parámetros del sistema, como el estado estable es el desplegado, sabemos que el tiempo de permanencia medio es mayor para el estado desplegado x_R que para el plegado x_L .

De esta forma, conseguimos una muestra de tiempos de permanencia de longitud $N_T = 849$ y, a partir de esta muestra, hemos realizado un histograma con los datos obtenidos. A partir de los datos de estos histogramas podemos obtener algunos valores $f_{R,L}(t)$ para ciertos valores de t . En la figura 4.5 hemos representado $\ln f_{R,L}(t)$ frente a los valores de tiempo correspondientes y hemos calculado la recta de mejor ajuste. Comprobamos que, efectivamente, los puntos se adaptan en buena aproximación a una recta, de forma que confirmamos que la distribución de tiempos de permanencia es exponencial, conformando un proceso de Poisson. Además, observando las escalas de los ejes de abscisas en la figura 4.5, comprobamos que el tiempo de permanencia medio es menor en el estado plegado (gráfica inferior) que en el desplegado (gráfica superior) para nuestro caso, ya que hemos tomado $H > 0$.

Podemos ahora comparar las pendientes de estas rectas con las predichas por la ecuación (4.1), utilizando la medida del tiempo medio que hemos obtenido a partir de las simulaciones. La comparación de los valores obtenidos la tenemos en la tabla 4.2, donde comprobamos que las pendientes de las rectas de mejor ajuste y $-1/\tau_{R,L}$ son muy similares, con un error relativo que ronda el 10%, así que podemos concluir que los resultados son satisfactorios.

4.2.3. Exploración del diagrama de fases

En esta sección vamos a presentar resultados numéricos para explorar el diagrama de fases del sistema, realizando simulaciones para distintos valores de H y de θ . En la figura 4.6 hemos representado con una línea continua azul la variable $\pm H_b$ como función

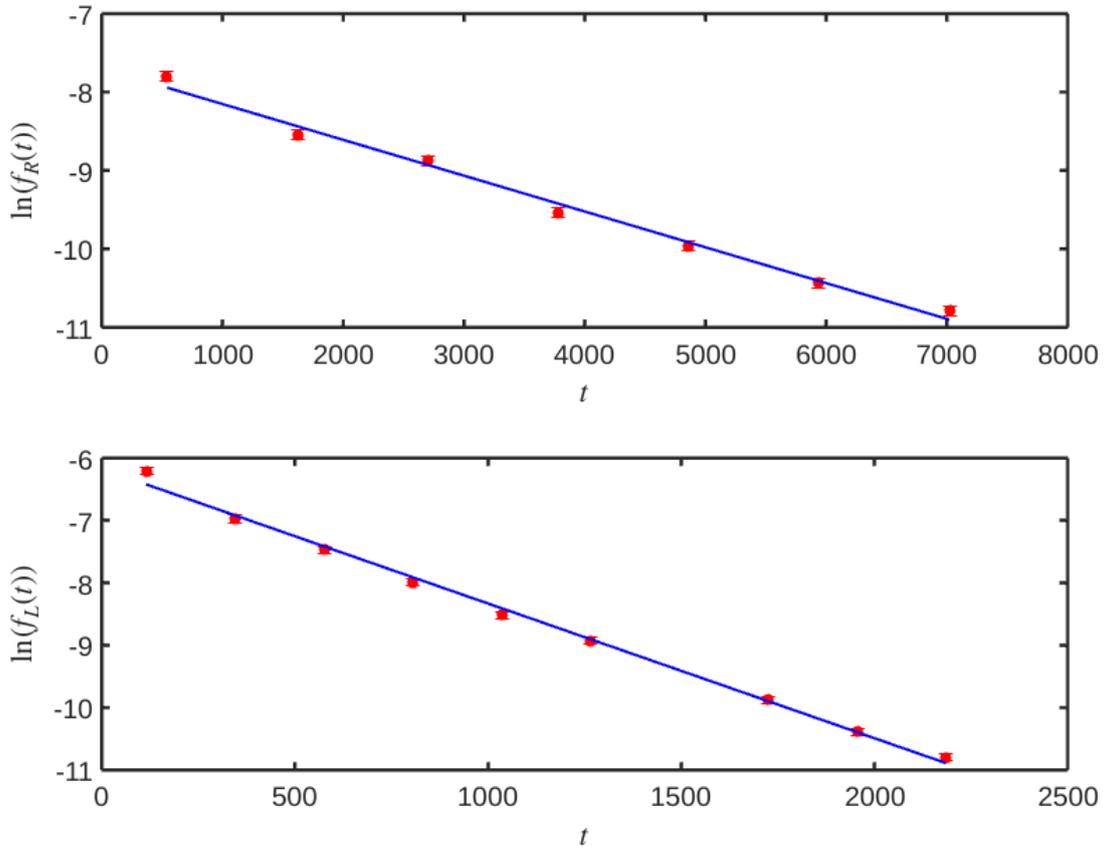


Figura 4.5: Logaritmo de la distribución de tiempos de permanencia frente al tiempo. Los puntos son los valores obtenidos mediante una simulación para $H = 3 \times 10^{-3}$ y las líneas continuas son las rectas de mejor ajuste a estos puntos. En ambos casos se confirma que los puntos siguen en buena aproximación un ajuste lineal, así que podemos afirmar que la distribución de los tiempos de permanencia es exponencial. También confirmamos que el tiempo de permanencia medio en el estado plegado (gráfica inferior) es menor que el del estado desplegado (gráfica superior) para un valor de H positivo, como es nuestro caso.

Tabla 4.2: Comparación entre las pendientes de las rectas de mejor ajuste y los tiempos medios.

	Pendientes	$-1/\tau_{R,L}$	ϵ_r
Plegado	$(-4.56 \pm 0.20) \times 10^{-4}$	$(-5.12 \pm 0.18) \times 10^{-4}$	11 %
Desplegado	$(-2.16 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$(-2.49 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	13 %

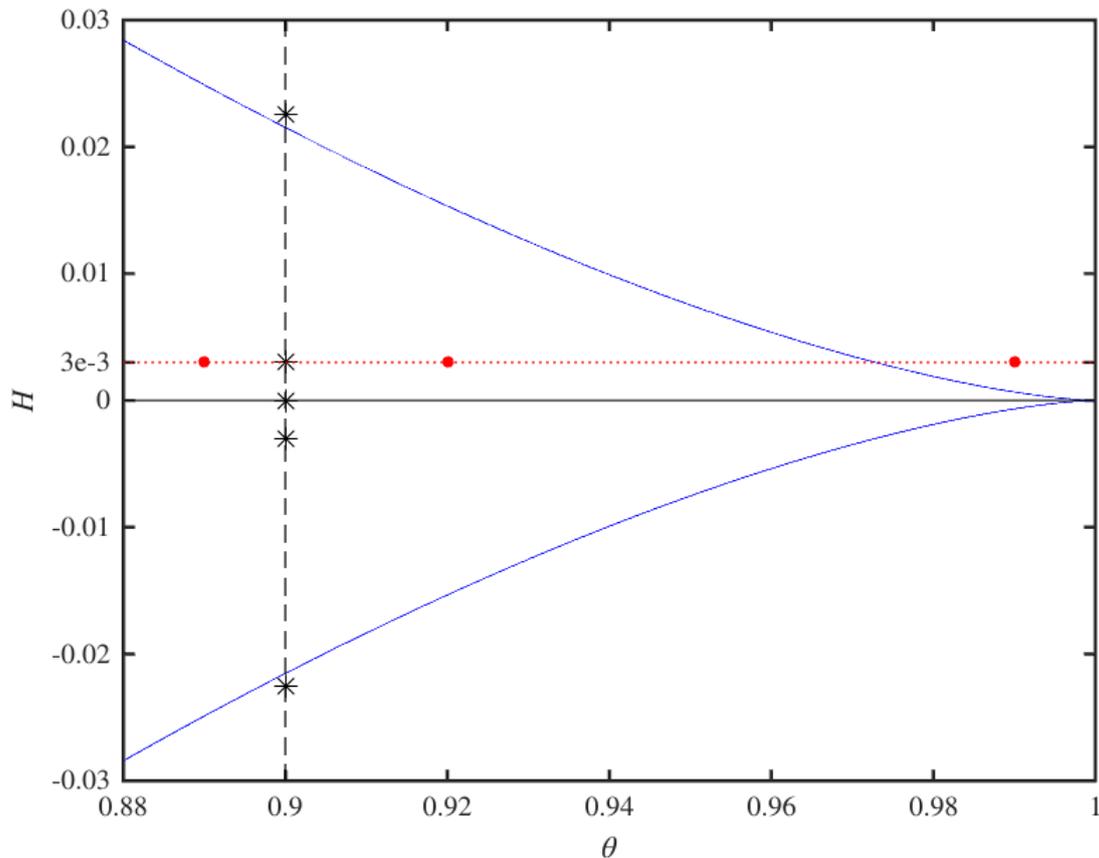


Figura 4.6: Diagrama de fases del sistema. Las líneas continuas azules representan los valores $\pm H_b$ en función de θ . Para valores de θ a la derecha de la línea continua el sistema tiene un solo estado de equilibrio, mientras que para valores a la izquierda aparece el fenómeno de metaestabilidad. De igual forma, para valores de H por encima de la línea continua superior o por debajo de la inferior solo hay un estado de equilibrio, mientras que para el resto de valores existen el equilibrio estable y el metaestable. Así, la línea continua corresponde a puntos en los que se da una transición de fase. La línea discontinua vertical indica cómo hemos variado H para $\theta = 0.9$ constante, tomando los valores indicados por asteriscos. La línea punteada horizontal indica cómo hemos variado θ para $H = 3 \times 10^{-3}$ constante, tomando los valores indicados por puntos rojos.

de θ , utilizando las ecuaciones (2.32) y (2.33). Así, para valores de θ a la derecha de las líneas continuas hay un sólo equilibrio estable, mientras que a la izquierda de estas hay uno estable y uno metaestable. De la misma forma, para valores de H por encima de la línea continua superior o por debajo de la inferior hay un único equilibrio estable, y para el resto de valores aparece el fenómeno de metaestabilidad. Estas líneas representan, por tanto, puntos en los que se produce un cambio de fase. La línea discontinua vertical representa la primera exploración que vamos a realizar, en la que variaremos H , tomando $\theta = 0.9$, y estudiaremos cómo evoluciona el sistema para los distintos valores que hemos tomado, marcados con asteriscos. Después, pasaremos a variar el valor de θ (línea punteada horizontal), tomando los valores marcados por los puntos rojos, y manteniendo $H = 3 \times 10^{-3}$ para todos estos puntos.

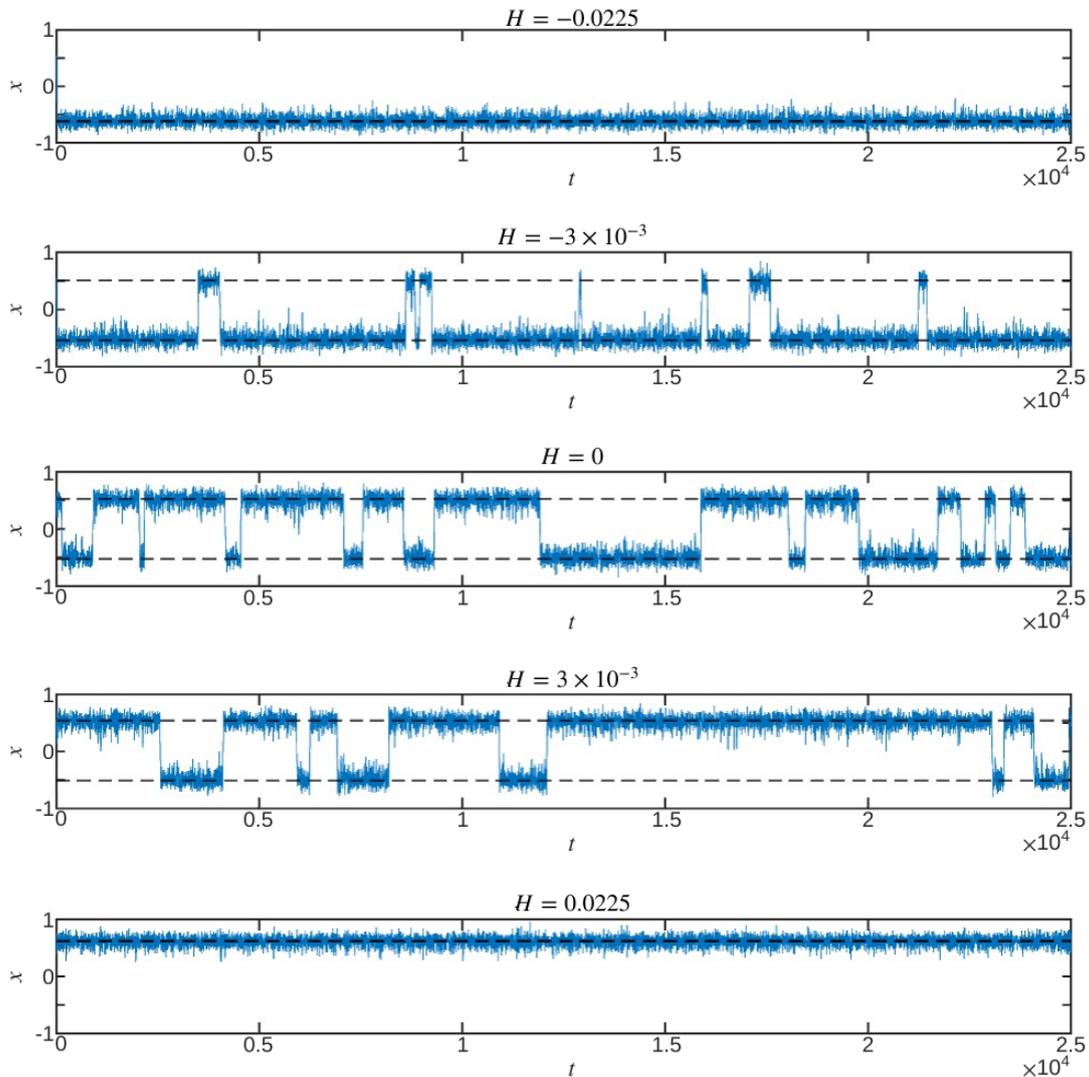


Figura 4.7: Variación de la posición en función del tiempo para diferentes valores de H para $\theta = 0.9$. Las líneas discontinuas señalan la posición de los mínimos del potencial. De arriba a abajo cada gráfica representa la posición del sistema para diferentes H , en las que vamos disminuyéndolo desde $H = 0.0225 > H_b$ hasta $H = -0.0225 < -H_b$. Para ambos casos límite hay un único estado de equilibrio y el sistema fluctúa en torno a esta posición, positiva cuando $H > 0$ y negativa cuando $H < 0$. En los casos intermedios aparece la metaestabilidad y el sistema fluctúa en torno al equilibrio estable y al metaestable. Para los casos $H = 3 \times 10^{-3}$ y $H = -3 \times 10^{-3}$ se favorece un estado frente al otro, ya que uno es estable y el otro metaestable. Así, si $H > 0$ el sistema permanecerá en media mas tiempo en el estado desplegado y al contrario si $H < 0$. Para $H = 0$ el potencial efectivo es simétrico y el tiempo de permanencia medio en cada estado es aproximadamente el mismo.

Comenzamos por las simulaciones en las que mantenemos θ constante y variamos H , esperamos que para los puntos $H = 0.0225 > H_b$ y $H = -0.0225 < -H_b$ (los asteriscos superior e inferior en la figura 4.6) el sistema permanezca fluctuando alrededor de una misma posición, el único equilibrio estable. Para el caso de $H > 0$, la posición de equilibrio estable será positiva, mientras que para el caso de $H < 0$ será negativa. En la figura 4.7 se muestran los resultados de las simulaciones, en los que se confirma que se cumple nuestra previsión. Vemos también que, al variar H de forma que $|H| < H_b$ aparece metaestabilidad, aunque si $H \neq 0$ podemos diferenciar claramente entre el equilibrio estable y el inestable debido a la diferencia entre el tiempo de permanencia medio en uno y en otro. Además, para $H = 0$ comprobamos que los tiempos de permanencia medios en cada estado son aproximadamente iguales, ya que para este caso el potencial efectivo es simétrico con respecto a x y ambos estados de equilibrio serán equiprobables. De este modo, confirmamos que se cumplen todas las predicciones realizadas en los capítulos anteriores.

Pasamos ahora al caso en el que mantenemos $H = 3 \times 10^{-3}$ constante y variamos θ . El primer valor que tomamos es $\theta = 0.99$, que se encuentra fuera de la zona de metaestabilidad para este H (véase la figura 4.6). En este caso, el sistema tiene un único equilibrio estable y fluctuará en torno a su posición de equilibrio, que es ligeramente mayor que 0, ya que $H > 0$. Comprobamos en la figura 4.8 que se cumple de nuevo nuestra previsión. Cuando disminuimos θ a un valor a la izquierda de la línea continua en la figura 4.6 como es $\theta = 0.92$, comenzamos a observar el fenómeno de metaestabilidad. Si seguimos disminuyendo θ , según la ecuación (3.19), el tiempo de permanencia medio en el estado estable aumentará mientras que el del estado metaestable disminuirá. Esto se debe a que, para menor temperatura, el sistema tarda más tiempo en alcanzar la energía térmica suficiente como para saltar la barrera de potencial. Esto se traduce en que se observan menos saltos entre un estado y otro, aunque no podemos hacer desaparecer la metaestabilidad disminuyendo θ , al contrario de lo que vimos anteriormente al variar H . Comprobamos en la figura 4.8 que para $\theta = 0.89$ disminuye en gran medida el número de saltos entre un estado y el otro, como cabía esperar.

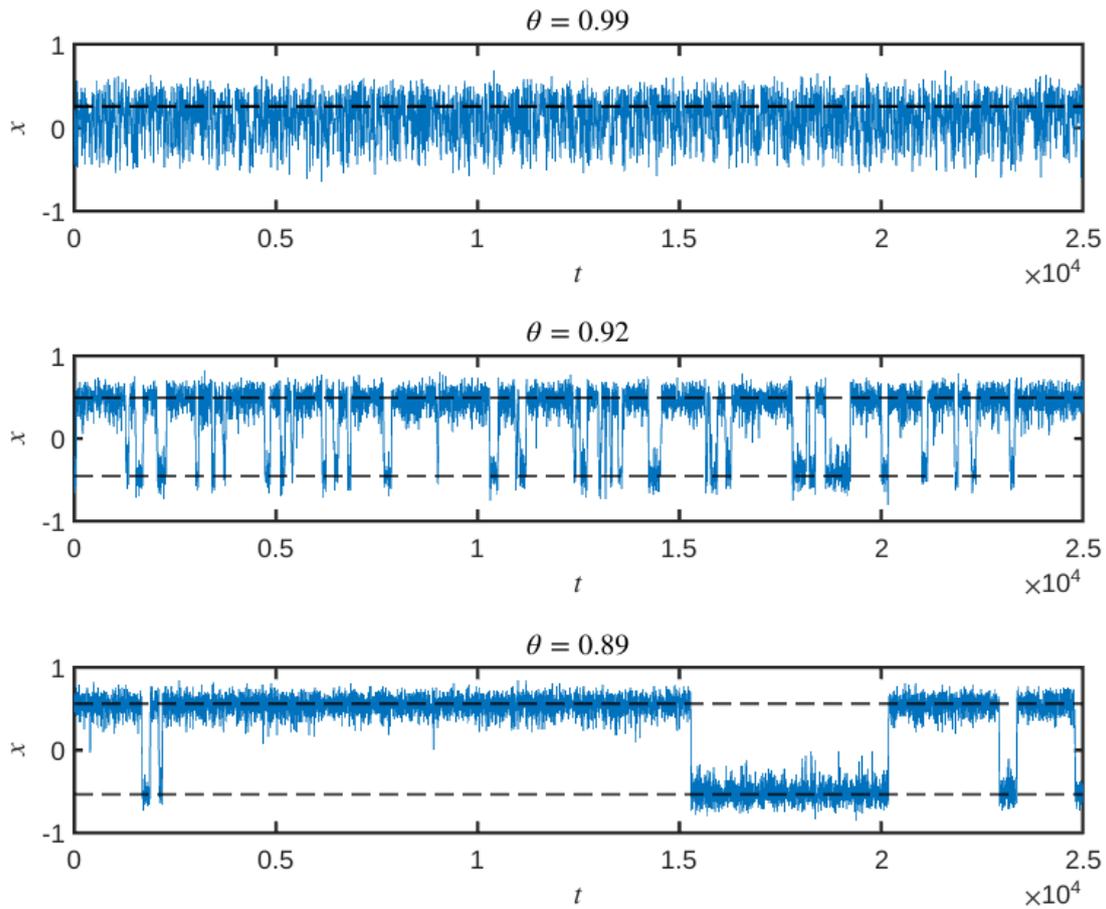


Figura 4.8: Posición del sistema frente al tiempo para diferentes valores de θ para $H = 3 \times 10^{-3}$. Las líneas discontinuas señalan la posición de los mínimos del potencial. En la primera gráfica, $\theta = 0.99$, valor para el cual hay un único estado estable, de forma que el sistema fluctúa en torno a la posición de equilibrio. En la segunda gráfica tenemos $\theta = 0.92$, para este valor de θ existen un estado estable y uno metaestable. El sistema salta del estado estable al metaestable, permaneciendo en media más tiempo en el estable (positivo, ya que $H > 0$). En la última gráfica, $\theta = 0.89$, el sistema fluctúa menos entre el estado estable y el metaestable, ya que para una temperatura más baja es más difícil que la partícula extraiga del baño la energía térmica necesaria para saltar la barrera de potencial.

Capítulo 5

Conclusiones

A lo largo de este trabajo hemos intentado modelar de forma simple y efectiva el comportamiento elástico que se ha observado en distintos materiales de baja dimensionalidad y biomoléculas [3]. Con una gran simplificación, hemos interpretado estos materiales como una cadena monodimensional, con N sitios equiespaciados que tienen dos posibles estados, en consecuencia caracterizados por una variable dicotómica que hemos denominado pseudoespín. Asumiendo que la energía de este sistema al deformarse es armónica, y que existe un acoplamiento lineal entre este modo elástico y los grados de libertad internos modelados por los pseudoespines, hemos podido estudiar el estado de equilibrio de este sistema.

Utilizando los elementos anteriores hemos obtenido un comportamiento que, cualitativamente, reproduce el observado experimentalmente. Analizando las ecuaciones que describen este sistema hemos demostrado que, en función de la fuerza externa aplicada y la temperatura del sistema, existe o bien un único estado termodinámicamente estable, o bien uno metaestable y uno estable. De esta forma, hemos conseguido hallar un modelo simple y general que describe cualitativamente el comportamiento de los distintos sistemas físicos descritos en la introducción y que han motivado este trabajo.

Gracias a las simplificaciones introducidas hemos podido estudiar, además del equilibrio del sistema, las ecuaciones dinámicas que rigen su evolución temporal. Para ello, hemos introducido una descripción mesoscópica del sistema, en la que la distribución de probabilidad conjunta del modo elástico y los pseudoespines obedecen la ecuación de Liouville-maestra (3.5). En particular, los pseudoespines siguen una dinámica de Glauber, con una constante de acoplo que depende del modo elástico. Con esta descripción, hemos analizado el comportamiento del sistema al variar la temperatura o la fuerza externa. Además, hemos deducido una expresión para los tiempos de permanencia medios en el estado estable y en el estado metaestable (cuando hay metaestabilidad). También hemos obtenido una expresión aproximada para estos tiempos de permanencia medios, válida en

las cercanías de la transición plegado-desplegado, $H \ll 1$.

En el capítulo de resultados numéricos hemos comprobado que las predicciones teóricas deducidas en los capítulos anteriores se verifican con bastante buena aproximación en las simulaciones realizadas. En todos los casos y propiedades medidas hemos obtenido un resultado satisfactorio, que concuerda con la teoría anteriormente desarrollada. En particular, hemos verificado que se da metaestabilidad con el modelo propuesto, en el rango de valores de H y θ que habíamos predicho. También hemos hecho un estudio de los tiempos medios de permanencia en los estados de equilibrio en las simulaciones, encontrando un acuerdo razonable con la teoría, a pesar de las aproximaciones realizadas. Además, hemos reproducido el ciclo de histéresis experimental al subir y bajar la fuerza aplicada en nuestro sistema, en completa analogía con lo observado en la referencia [4].

Finalmente, podemos concluir que el modelo propuesto es satisfactorio, ya que explica de forma sencilla y cualitativa el comportamiento que queríamos describir. Posibles formas de mejorar el modelo serían considerar más grados de libertad en los espines o múltiples estados entre desplegado y plegado (como una cadena que se despliega poco a poco). Sería interesante analizar estos modelos más complejos en el futuro, para tratar de conseguir una descripción no solo cualitativa, sino también cuantitativa, de los resultados observados en los experimentos.

Anexos: Códigos de simulación

En este anexo incluimos el código de la simulación que da lugar a la figura 4.1. A partir de este código se pueden realizar modificaciones sencillas para realizar las otras simulaciones que hemos llevado a cabo en el capítulo 4.

```
1
2 % Fijamos primero los parametros del sistema: N espines, H la
   fuerza (constante), alfa la unidad de tiempo, theta la
   temperatura adimensional, tmax el tiempo de simulacion,
   delta el tiempo de un salto entre una medida de x y otra y
   x0 el valor de x para tiempo 0, alrededor del x de
   equilibrio para estos datos.
3
4 N = 500;
5 H = 3e-3;
6 theta = 0.9;
7 alfa = 4;
8 delta = 1/(alfa*N);
9 tmax = 25000;
10 M = tmax/delta;
11 x0 = 0.56;
12 gamma = @(y) tanh(2*y/theta);
13
14 % Definimos un vector de valores para x, desde x0 hasta el
   valor de x en t = tmax, que iremos modificando a medida
   que obtenemos valores para x resolviendo la ecuacion
   diferencial, pero que comienza siendo nulo.
15
16 x = zeros (1,M+2);
17 x(1) = x0;
18 x(2) = x0;
```

```
19
20 % A continuacion, generamos un vector de pseudoespines
    aleatorios sigma:
21
22 sigma = randi ([0 1], 1, N);
23
24 for k = 1:length(sigma)
25     if sigma (k) == 1
26         sigma (k) = 1;
27     else
28         sigma (k) = -1;
29     end
30 end
31
32 % Creamos un bucle for en el que iremos modificando sigma de
    forma aleatoria, siguiendo la probabilidad de transicion
    por unidad de tiempo, a la vez que x para ver como varia.
33 % Para la resolucion de la ecuacion diferencial hemos
    utilizado el metodo de Verlet.
34 % Los pasos que daremos en este bucle for son M y damos pasos
    de tiempo de intervalo delta.
35
36 % Definimos la parte del hamiltoniano que depende de los
    pseudoespines como E0:
37 E0 = 1/N*[sigma(N) sigma]*[sigma 0]';
38
39 % Como hemos tomado una distribucion aleatoria para los
    pseudoespines y hemos tomado un valor inicial de x cercano
    al equilibrio pero no exactamente en el equilibrio,
    dejamos el sistema evolucionar durante un tiempo
    suficiente como para que alcance el equilibrio. En este
    caso, basta con dejar evolucionar al sistema 10 unidades
    de tiempo, tomando pasos de tiempo de delta:
40
41 for k = (1:(10/delta))
42     i = randi(N,1);
43     r = rand(1,1);
```

```

44     if i == 1
45         p1 = 0.5*(1 - 0.5*gamma(x(2))*sigma(1)*(sigma(2) +
           sigma(N)));
46         if r <= p1
47             sigma(1) = - sigma(1);
48             E0 = 1/N*[sigma(N) sigma]*[sigma 0]';
49         end
50     elseif i == N
51         pN = 0.5*(1 - 0.5*gamma(x(2))*sigma(N)*(sigma(N-1) +
           sigma(1)));
52         if r <= pN
53             sigma(N) = - sigma(N);
54             E0 = 1/N*[sigma(N) sigma]*[sigma 0]';
55         end
56     else
57         pi = 0.5*(1 - 0.5*gamma(x(2))*sigma(i)*(sigma(i-1) +
           sigma(i+1)));
58         if r <= pi
59             sigma(i) = - sigma(i);
60             E0 = 1/N*[sigma(N) sigma]*[sigma 0]';
61         end
62     end
63     x(3) = 2*x(2) - x(1) + delta^2*(-x(2) + H + E0);
64     x(1) = x(2);
65     x(2) = x(3);
66 end
67
68 % Ahora tenemos tanto los pseudoespines como los dos valores
        iniciales de x en el equilibrio, asi que podemos comenzar
        a guardar los valores de x que obtenemos para ver la
        evolucion del sistema:
69
70 for k = 1:M
71     i = randi(N,1);
72     r = rand(1,1);
73     if i == 1
74         p1 = 0.5*(1 - 0.5*gamma(x(k+1))*sigma(1)*(sigma(2) +

```

```

        sigma(N));
75     if r <= p1
76         sigma(1) = - sigma(1);
77         E0 = 1/N*[sigma(N) sigma]*[sigma 0]';
78     end
79     elseif i == N
80         pN = 0.5*(1 - 0.5*gamma(x(k+1))*sigma(N)*(sigma(N-1)
            + sigma(1)));
81         if r <= pN
82             sigma(N) = - sigma(N);
83             E0 = 1/N*[sigma(N) sigma]*[sigma 0]';
84         end
85     else
86         pi = 0.5*(1 - 0.5*gamma(x(k+1))*sigma(i)*(sigma(i-1)
            + sigma(i+1)));
87         if r <= pi
88             sigma(i) = - sigma(i);
89             E0 = 1/N*[sigma(N) sigma]*[sigma 0]';
90         end
91     end
92     x(k+2) = 2*x(k+1) - x(k) + delta^2*(-x(k+1) + H + E0);
93 end
94
95 % Definimos la variable t para poder representar una grafica
    de x frente a t y dibujamos esta grafica:
96
97 t = (0:delta:tmax);
98
99 figure (1)
100 plot (t, x(2:M+2))
101 ax=gca;
102 ax.FontSize=15;
103 yticks((-1:0.25:1))
104 yticklabels({'-1', '', '-0.5', '', '0', '', '0.5', '', '1'})
105 xlabel('$t$', 'interpreter', 'latex')
106 ylabel('$x$', 'interpreter', 'latex')

```

Bibliografía

- [1] C. Danilowicz, V. W. Coljee, C. Bouzigues, D. K. Lubensky, D. R. Nelson, and M. Prentiss, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**, 1694 (2003).
- [2] G. Hummer and A. Szabo, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 21441 (2010).
- [3] F. Ritort, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, R531 (2006).
- [4] J. Liphardt, B. Onoa, S. B. Smith, I. Tinoco, and C. Bustamante, *Science* **292**, 733 (2001).
- [5] J. K. Schoelz, P. Xu, V. Meunier, P. Kumar, M. Neek-Amal, P. M. Thibado, and F. M. Peeters, *Physical Review B* **91**, 045413 (2015).
- [6] M. Ruiz-García, L. L. Bonilla, and A. Prados, *Physical Review E* **96**, 062147 (2017).
- [7] M. Ruiz-García, L. L. Bonilla, and A. Prados, *Physical Review B* **94**, 205404 (2016).
- [8] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics Part I*, (Elsevier, Amsterdam, 1980), 3rd edition.
- [9] N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, (Elsevier, Amsterdam, 2007), 3rd edition.
- [10] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, *Review of Modern Physics* **62**, 251 (1990).
- [11] A. Prados, A. Carpio, and L. L. Bonilla, *Physical Review E* **86**, 021919 (2012).
- [12] H. A. Kramers and G. H. Wannier, *Physical Review* **60**, 252 (1941).
- [13] R. P. Feynman, *Statistical Mechanics: A Set Of Lectures*, (CRC Press, New York, 1998).
- [14] A. Prados, L. L. Bonilla, and A. Carpio, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* P06016 (2010).
- [15] R. J. Glauber, *Journal of Mathematical Physics* **4**, 294 (2004).