

D. 9978

T.S-152

Fenómenos dinámicos en modelos sencillos controlados por barreras entrópicas

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARÍA GENERAL

OPD. FÍSICA TEÓRICA N. 7 N.

FACULTAD DE FÍSICA

Desde el día 09. 9. 97

16-10-97

SECRETARÍA DE FÍSICA

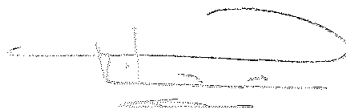
EL DIRECTOR DE OPD. FÍSICA

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al tomo 226 número 110 del libro
correspondiente.

Sevilla,

El Jefe del Negociado de Tesis,

Pepe de la Torre



Memoria presentada por Bernardo Sánchez Rey
para optar al grado de Doctor en Física.

Bernardo Sánchez Rey

Director: Dr. J. Javier Brey Abalo,
Catedrático de Física Teórica de la Universidad de Sevilla.
Codirector: Dr. Antonio Prados Montaña.

J. Javier Brey Abalo

Antonio Prados Montaña

Sevilla, Septiembre de 1997



285

Índice General

1	Introducción	1
2	Fenomenología de los sistemas vítreos	5
2.1	Introducción	5
2.2	Fenomenología de los vidrios estructurales	6
2.2.1	El estado vítreo	6
2.2.2	Relajación en los vidrios estructurales	10
2.2.3	Ciclos térmicos	12
2.2.4	Algunos modelos sencillos con comportamiento vítreo	16
2.3	Aging en vidrios de espín	25
2.3.1	Introducción	25
2.3.2	Experimentos de aging	27
2.3.3	Teorías fenomenológicas	29
2.3.4	Aging en algunos modelos sin desorden	36
3	Relajación e histéresis en un modelo con barreras puramente entrópicas	39
3.1	Introducción	39
3.2	El modelo. Propiedades de equilibrio.	41
3.3	Dinámica del modelo	44
3.4	Propiedades de relajación	50
3.4.1	La función de autocorrelación temporal de la energía en equilibrio	50
3.4.2	Relajación lineal de la energía	57
3.5	Ciclos térmicos	62
3.5.1	Procesos de enfriamiento y transición vítrea de laboratorio	62
3.5.2	Procesos de calentamiento y ciclos de histéresis	68
4	Aging en dos modelos sencillos sin desorden	73
4.1	Introducción	73

4.2	Aging en el modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber	74
4.2.1	Introducción	74
4.2.2	Correlaciones temporales espín-espín	75
4.2.3	El límite continuo	78
4.2.4	Resolución de las ecuaciones de evolución de las correlaciones espín-espín	80
4.2.5	Envejecimiento del sistema	83
4.3	Aging en un modelo con barreras puramente entrópicas	85
4.3.1	Introducción	85
4.3.2	La función de autocorrelación temporal de la energía a temperatura cero	86
5	Conclusiones	93
A	Propiedades de equilibrio del modelo Backgammon con partículas indistinguibles	95
B	Cálculo de la constante de normalización de los autovectores de la ecuación maestra (3.17)	101
C	Relación de cierre de los autovectores de la ecuación maestra (3.17)	105
D	Velocidad media de relajación de la función de autocorrelación temporal de la energía (3.70)	109
E	Análisis asintótico de la función de autocorrelación de equilibrio de la energía (3.70) en el límite de bajas temperaturas	111
F	Demostración de la ecuación (3.116)	115
G	Algoritmo de Monte Carlo para ecuaciones maestras con probabilidades de transición dependientes del tiempo	117
G.1	Introducción	117
G.2	La distribución de probabilidad de los tiempos de espera	120
G.3	Algoritmo de Monte Carlo	123
G.4	Un método eficiente para el cálculo de tiempos de espera	125
G.5	Aplicación al modelo de Ising monodimensional	130
G.6	Justificación teórica del algoritmo GWT	137

Capítulo 1

Introducción

En el estudio de fenómenos dinámicos en sistemas alejados del equilibrio es habitual encontrarse con la presencia de barreras energéticas. Este tipo de barreras suelen ser las responsables de que, cuando a un sistema se le separa de su estado equilibrio termodinámico, quede atrapado durante su evolución posterior en algún estado de no equilibrio, durante un período de tiempo más o menos largo. Sin embargo, en el título de esta Memoria no aparece el concepto de barrera energética. Se hace referencia al concepto de barrera entrópica. ¿Qué es una barrera entrópica? Con este concepto pretendemos describir una situación en la que un sistema se encuentra atrapado en una cierta región del espacio fásico, de la que sólo puede escapar a través de muy pocos caminos, o puertas de salida, difíciles de encontrar. Es decir, una barrera entrópica representa una situación física en la cual existe un número muy pequeño de direcciones en el espacio fásico a lo largo de las cuales la energía del sistema decrece.

¿Cuál es la forma más fácil de visualizar una barrera entrópica? Si un potencial biestable representa la forma más sencilla de barrera energética que separa dos pozos de energía, podemos representar una barrera entrópica elemental como un cuello de botella estrecho que conecta dos regiones determinadas del espacio de configuración [1]. En la figura 1.1 podemos ver una realización sencilla de esta idea. Cuando la dinámica de un sistema está obstaculizada por una barrera energética de altura ΔE , figura 1.1a, el tiempo característico que el sistema emplea en sobrepasarla es $\tau \sim \exp[\Delta E/(k_B T)]$. La dificultad del proceso aumenta, por tanto, al disminuir la temperatura T . En el caso de una barrera entrópica, figura 1.1b, si denominamos Ω_i al volumen inicial accesible del espacio fásico y Ω_f al volumen final accesible, el tiempo característico de relajación va a ser del orden

$$\tau \sim \Omega_i/\Omega_f = \exp[\Delta S/k_B], \quad (1.1)$$

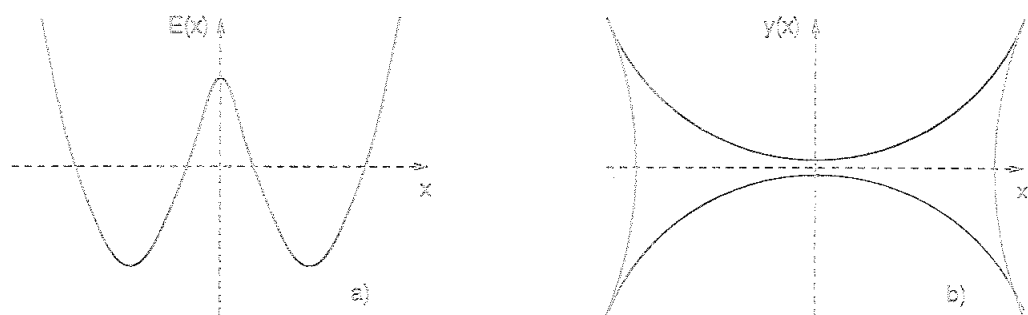


Figura 1.1: Comparación entre una barrera energética y una barrera entrópica separando dos estados simétricos.

siendo ΔS la altura de la barrera entrópica. Este tiempo de relajación diverge en el límite de que el número de configuraciones accesibles al sistema en la región final del espacio fásico tienda a cero.

En un sistema real, los efectos de las barreras energéticas y de las barreras entrópicas van a aparecer entremezclados, como contribuciones a las diferencias de energía libre entre los diferentes estados accesibles al sistema. Ahora bien, el estudio de modelos realistas de sistemas complejos es muy complicado desde un punto de vista teórico. Por otra parte, parece cierto que la entropía es una de las variables termodinámicas que controla la relajación de sistemas complejos con desorden estructural, tales como los vidrios estructurales o las dispersiones coloidales. De hecho, la idea de una "crisis" entrópica como un aspecto relevante de la transición vítrea es bastante antigua [2]. Todo esto ha llevado al planteamiento de modelos sencillos en los que sea posible identificar los efectos dinámicos que introducen la presencia de barreras de tipo entrópico. Estos modelos sencillos tienen la ventaja de que poseen propiedades estáticas y dinámicas bien definidas, que pueden obtenerse analíticamente en muchos casos de forma exacta o mediante aproximaciones. También se pueden resolver mediante simulación de Monte Carlo, pudiéndose así verificar y controlar la validez de las aproximaciones utilizadas en los cálculos analíticos. Por consiguiente, aunque presentan una visión del problema muy abstracta y simplificada, el estudio de modelos sencillos con barreras entrópicas resulta de gran utilidad para arrojar luz sobre el papel que éstas juegan en el comportamiento dinámico de los sistemas reales. Este es el propósito que hemos perseguido a lo largo de esta Memoria. En particular, nuestro trabajo permite determinar con certeza que las barreras de carácter entrópico constituyen un mecanismo relevante en la relajación anómala de los vidrios estructurales y en su comportamiento no lineal cuando se los somete a ciclos térmicos. Aún más, pueden inducir incluso efectos de "aging" (véase para su definición el capítulo siguiente) en la respuesta del sistema, sin que

sea necesaria la presencia de desorden estructural o dinámico.

La organización de esta Memoria es la siguiente. En el capítulo 2 presentamos una revisión somera de las principales propiedades que se utilizan para caracterizar un vidrio estructural a nivel macroscópico. Asimismo introducimos una descripción breve del fenómeno de aging en vidrios de espín: los experimentos más relevantes, algunas de las teorías fenomenológicas más fundamentales y algunos modelos sin desorden desarrollados recientemente. Este capítulo nos permite, de este modo, introducir una serie de conceptos tales como temperatura ficticia, propiedades residuales, etc..., así como toda una fenomenología a la que posteriormente aludiremos en la Memoria.

En el capítulo 3 estudiamos las propiedades generales de un modelo sencillo con barreras puramente entrópicas, cuya dinámica formulamos en términos de una ecuación maestra. Analizaremos la relajación de la energía tras una perturbación de la temperatura, y su comportamiento al ser sometido el sistema a procesos de enfriamiento y calentamiento. Mostraremos que la congelación del sistema durante el proceso de enfriamiento, así como el fenómeno de histéresis que aparece al calentar desde el estado vítreo, presentan una gran semejanza con lo observado en vidrios estructurales reales. Aunque el estudio de los ciclos térmicos lo hemos realizado mediante simulación de Monte Carlo, es posible, empleando razonamientos sencillos, efectuar algunas estimaciones analíticas que concuerdan bastante bien con los resultados numéricos. Queremos resaltar también que hemos desarrollado un algoritmo nuevo, más eficiente que el algoritmo convencional de Metrópolis, para tratar con este tipo de problemas dinámicos descritos por ecuaciones maestras con probabilidades de transición dependientes del tiempo. Por coherencia en el desarrollo de la exposición, los detalles de este algoritmo se presentan en un Apéndice.

En el capítulo 4 analizamos el fenómeno de aging en dos modelos sencillos sin desorden: el modelo de Ising modimensional con dinámica de Glauber y el modelo con barreras puramente entrópicas estudiado en el capítulo anterior. Mediante una técnica de paso a una descripción continua en el espacio, obtenemos expresiones analíticas exactas para las funciones de correlación entre dos instantes de tiempo en ambos modelos. Estas expresiones se simplifican en el límite en el que la "edad" del sistema es grande, permitiéndonos identificar el fenómeno de aging.

Las principales conclusiones de esta Memoria se resumen en el capítulo 5. Finalmente, en los Apéndices se recogen algunos cálculos y aspectos de interés no detallados en el texto.

Capítulo 2

Fenomenología de los sistemas vítreos

2.1 Introducción

La fenomenología de los sistemas que presentan comportamiento vítreo es muy rica. El objetivo de este capítulo es revisar las principales características comunes a esta gran variedad de sistemas, con el fin de que esta Memoria sea autocontenida en la medida de lo posible.

Este capítulo se divide en dos grandes secciones. En la primera repasaremos la fenomenología de los vidrios estructurales. Un vidrio estructural se puede definir como un líquido que no fluye. Esta formulación paradójica quiere resaltar, por un lado, que un vidrio posee una viscosidad tan elevada que no fluye, que no relaja tras una perturbación sobre una escala de tiempo accesible experimentalmente. Por otro lado, pretende dar a entender que no se trata de un material ordenado a la manera de un sólido cristalino. Se trata de un material con un desorden estructural, como si los átomos o moléculas del líquido se hubieran detenido y se quedaran aproximadamente fijos en sus posiciones.

En la segunda sección, en cambio, nos centraremos en el estudio del fenómeno de "aging". Se trata de una propiedad típica de una serie de materiales conocidos como vidrios de espín. Conviene aclarar que un vidrio de espín no es lo mismo que un vidrio estructural. Básicamente un vidrio de espín es un sistema magnético desordenado. Pero la palabra desorden tiene en este contexto un significado distinto que en el contexto de los vidrios estructurales. Se trata ahora de un desorden intrínseco, en el sentido de que las interacciones entre las partículas magnéticas que componen el sistema poseen un carácter estocástico. Es decir, para una configuración dada del

sistema, las propiedades del mismo no quedan determinadas unívocamente. Es necesario promediar sobre diferentes realizaciones del desorden, esto es, sobre la distribución de probabilidad que caracteriza los acoplos estocásticos entre las partículas magnéticas. Este tipo de desorden está ausente en los vidrios estructurales.

2.2 Fenomenología de los vidrios estructurales

Esta sección está organizada del modo siguiente. Comenzaremos en la sección 2.2.1 precisando con un poco más de detalle en qué consiste el estado vítreo y cómo se forma. En la sección 2.2.2 repasaremos una de sus características más peculiares, concretamente sus propiedades de relajación. Estas propiedades sirven además para establecer una clasificación de los vidrios. También es de gran interés su comportamiento cuando se los somete a un ciclo térmico. En la sección 2.2.3 analizaremos el proceso de vitrificación durante un programa de enfriamiento, y qué sucede cuando se vuelve a calentar el material desde el estado vítreo hasta temperaturas altas. Finalmente, en la sección 2.2.4, revisaremos algunos modelos sencillos que muestran comportamiento vítreo sin necesidad de introducir barreras energéticas, recurriendo únicamente a mecanismos de carácter puramente entrópico.

2.2.1 El estado vítreo

Como se sugirió en la Introducción a este capítulo, el estado vítreo es un estado de no equilibrio intermedio entre el estado líquido y el del sólido cristalino. Por una parte, las propiedades mecánicas de un vidrio son similares a las de un sólido cristalino. Por otro lado, sus estructura se asemeja más a la de un líquido [3]. Por tratarse de un estado muy alejado del equilibrio, el método habitual para su estudio se basa en seguir su proceso de formación desde el estado de equilibrio del que procede. Aunque existen diferentes formas de preparar un vidrio, la más usual consiste en enfriar un líquido por debajo de su punto de fusión, de manera suficientemente rápida como para evitar la cristalización. Las velocidades de enfriamiento requeridas varían mucho de unas sustancias a otras. Por ejemplo, los líquidos poliméricos, debido a su asimetría molecular, tienen grandes dificultades para cristalizar, de modo que vitrifican incluso a velocidades de enfriamiento arbitrariamente pequeñas. En cambio, la formación de un vidrio metálico requiere de velocidades de enfriamiento muy elevadas.

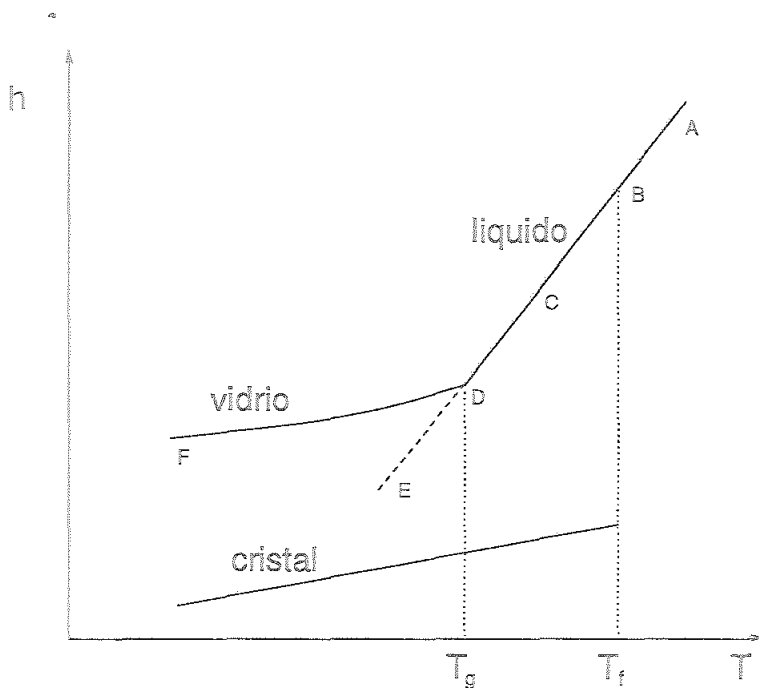


Figura 2.1: Representación esquemática del fenómeno de la transición vítrea discutido en el texto. La temperatura T_f es la temperatura de fusión, mientras que T_g corresponde a la transición del líquido sobreenfriado al vidrio.

El proceso por el que un líquido se transforma en vidrio al ser enfriado de forma suficientemente rápida se denomina transición vítrea. Con ayuda del esquema de la figura 2.1 vamos a tratar de describir con más detalle cómo tiene lugar este proceso. Para ello supongamos que partimos de un líquido en equilibrio a una temperatura superior a su temperatura de fusión (estado A). Vamos a seguir la evolución de una de sus propiedades, por ejemplo la entalpía, cuando lo sometemos a un proceso de enfriamiento. Si el enfriamiento es suficientemente rápido, el líquido puede alcanzar temperaturas inferiores a la temperatura de fusión T_f sin cristalizar. A lo largo de la línea B-D, el sistema es un fluido en equilibrio metaestable respecto del sólido cristalino, que se denomina líquido sobreenfriado. En este segmento sus propiedades pueden explicarse mediante prolongación analítica de las propiedades de equilibrio del líquido. A medida que enfriamos, el líquido se va volviendo más viscoso y el tiempo de relajación característico del sistema va aumentando. Llega un momento, en el punto D, en el que el líquido sobreenfriado se aparta de la línea de equilibrio metaestable D-E y sigue la trayectoria D-F. A partir de ese momento, el fluido se queda rápidamente congelado y se produce la transición vítrea de laboratorio. La temperatura a la que tiene lugar dicha transición se denomina temperatura de transición vítrea y la representaremos

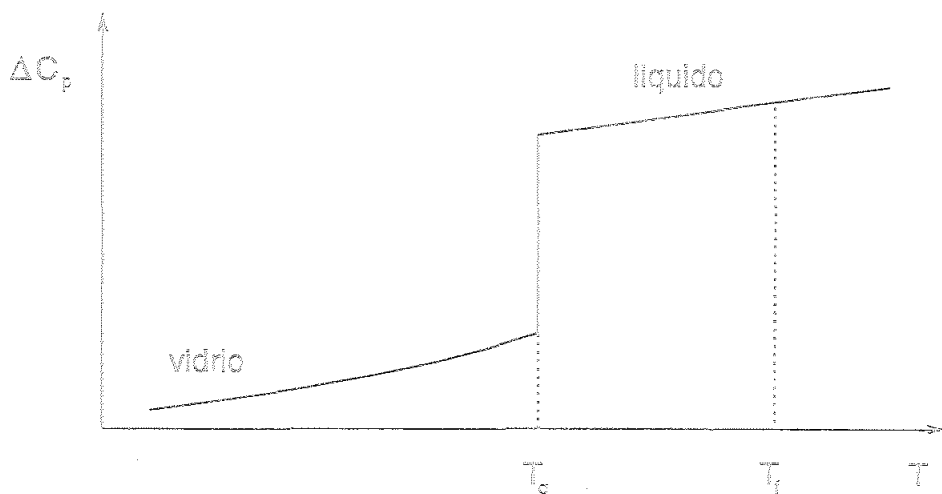


Figura 2.2: Calor específico de un líquido sobreenfriado y de un vidrio estructural relativo al calor específico del cristal frente a la temperatura.

por T_g .

Hay que destacar que la línea D-F es prácticamente paralela a la del cristal y de pendiente menor que la línea D-A. Esto parece ser una propiedad común a casi todos los materiales y se debe a que la estructura del líquido cambia en forma apreciable con la temperatura. Al calentar o enfriar un líquido cambian los números de coordinación, se rompen o forman enlaces, se alteran las orientaciones de los diversos grupos moleculares, etc... En un sólido, sin embargo, solo existen vibraciones alrededor de una estructura fija. Por consiguiente, que la línea D-F sea paralela a la del cristal significa que en el vidrio cesan los reordenamientos configuracionales. Los cambios en sus propiedades, como en el caso del sólido cristalino, están ligados únicamente a contribuciones puramente vibracionales, ya que la contribución configuracional es constante. Esto quiere decir que en la transición vítrea se produce una reducción importante en el número de regiones accesibles al sistema en su espacio de configuración [4]. La manifestación más relevante de esta reducción en el número de configuraciones accesibles es el cambio brusco que se produce en el calor específico, C_p , durante la transición vítrea. Es un hecho bien establecido [5] que no se produce cambio de volumen ni de calor latente en la transición vítrea. La entropía, pues, es una función continua en el punto de transición. Pero el cambio de pendiente en la entalpía en la figura 2.1 se traduce en una variación muy rápida de C_p en las proximidades de la transición. Este cambio brusco de C_p (ver figura 2.2) es una de las señales más características de la transición vítrea y un signo inequívoco de que la estructura del líquido sobreenfriado ha quedado congelada, presentando sólo

grados de libertad vibracionales. También muestran cambios muy rápidos en las proximidades de T_g , el coeficiente de dilatación y la compresibilidad isoterma.

Para algunos autores [6] esta rápida disminución en el número de estados accesibles al sistema es la clave explicativa del aumento de la viscosidad, del aumento de los tiempos de relajación y, en consecuencia, de la transición vítrea. La obstrucción de la dinámica producida por la imposibilidad de realizar reajustes configuracionales sería la responsable del comportamiento vítreo. Quizás la teoría entrópica de vidrios más conocida sea la teoría de Adam y Gibbs (AG) [7]. Esta teoría se basa en el concepto de región de reordenamiento, definida como aquella región del fluido que puede experimentar un cambio configuracional independientemente de su entorno. Si llamamos z^* al tamaño mínimo o crítico de la región de reordenamiento a una temperatura T , la probabilidad media de que se produzca un reordenamiento en el sistema vendría dada por

$$\langle W(T) \rangle = A \exp \left[-\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T} \right], \quad (2.1)$$

donde A es una constante independiente de la temperatura, $\Delta\mu$ la barrera energética que debe salvar la región de reordenamiento en una transición y k_B la constante de Boltzmann. La teoría de AG considera que el tamaño crítico de la región de reordenamiento es inversamente proporcional a la entropía configuracional del sistema, S_c , que se define como la diferencia entre la entropía del líquido sobreenfriado y la del cristal. Teniendo en cuenta, entonces, que el tiempo medio de relajación es aproximadamente el inverso de la probabilidad de que se produzca una transición en el sistema, se obtiene

$$\langle \tau(T) \rangle \simeq \tau_0 \exp \left[\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T} \right] = \tau_0 \exp \left[\frac{C}{T S_c} \right], \quad (2.2)$$

siendo C una constante ya que $\Delta\mu$ depende muy débilmente de la temperatura. Obsérvese que si la entropía configuracional se anulase a una cierta temperatura T_k , eso produciría una divergencia en el tiempo de relajación. Algunos modelos [6] predicen justo una transición de fase de segundo orden a esa temperatura. La transición vítrea sería así una manifestación cinética de la transición de fase de equilibrio subyacente. Lo que sucede es que dicha transición de fase es inobservable experimentalmente ya que al acercarnos a ella el tiempo de relajación diverge, con lo que el sistema se sale inevitablemente de la curva de equilibrio antes de llegar a T_k .

La validez de la teoría de AG es un poco confusa. Fundamentalmente porque se basa en argumentos semicuantitativos poco rigurosos desde el

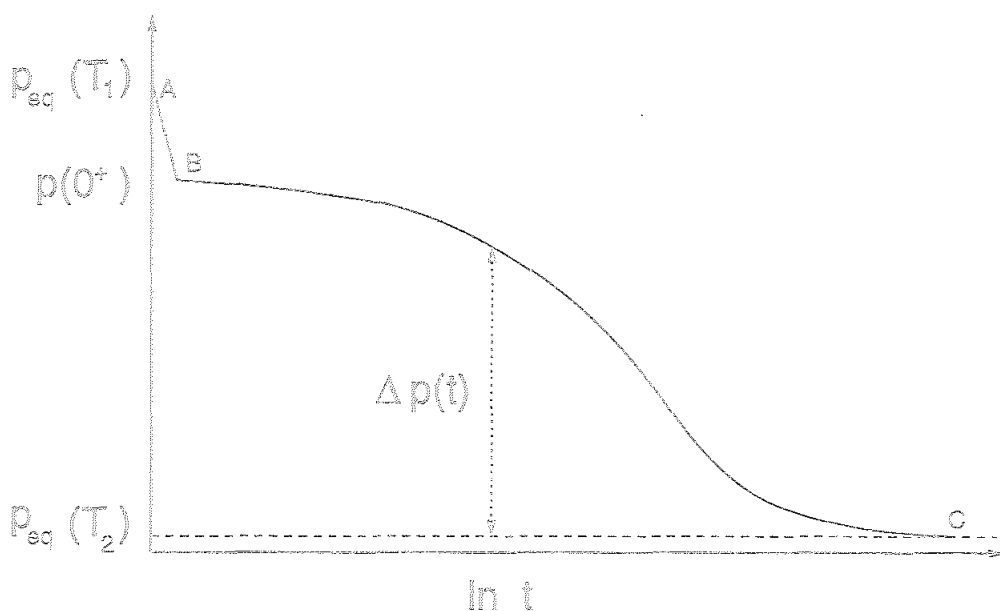


Figura 2.3: Imagen cualitativa de la relajación de una propiedad termodinámica p tras un salto de temperatura.

punto de vista de la Mecánica Estadística, pero también porque resulta difícil identificar o medir la entropía configuracional de un sistema dado. En este sentido, los resultados experimentales que se encuentran en la bibliografía son escasos y contradictorios [5, 8].

2.2.2 Relajación en los vidrios estructurales

Una aspecto muy característico de los vidrios estructurales es su comportamiento tras una perturbación. A fin de concretar, nos vamos a ceñir al caso en que la perturbación consiste en un salto de temperatura, teniendo en cuenta que en otro tipo de experimentos de relajación los resultados son cualitativamente similares. Nos interesa, de modo particular, el estudio de la respuesta lineal del sistema, esto es, su respuesta tras un salto infinitesimal de temperatura. Se supone que el sistema es perturbado uniformemente en su temperatura, manteniéndose homogéneo.

Cuando un líquido viscoso es sometido a un cambio brusco de temperatura, sus propiedades experimentan un cambio repentino, que es seguido por una evolución mucho más gradual y lenta hacia el valor de equilibrio final. El cambio inicial casi instantáneo, curva AB de la figura 2.3, se debe a la rápida relajación de la parte vibracional de las propiedades del sistema, mientras que la parte lenta de la relajación, curva BC de la figura 2.3, está asociada a

reordenamientos estructurales que se producen en el material hasta que alcanza el equilibrio. Esta parte lenta de la relajación o relajación estructural puede describirse mediante la función de relajación $\phi(t)$, que se define como

$$\phi(t) = \frac{\Delta p(t)}{\Delta p(0^+)} = \frac{p(t) - p(\infty)}{p(0^+) - p(\infty)}, \quad (2.3)$$

donde $p(t)$ es el valor de una propiedad termodinámica en el instante t , $p(\infty)$ el valor de equilibrio correspondiente a la temperatura final, y $p(0^+)$ el valor de p tras la variación instantánea, esto es, el valor de p en el punto B de la figura 2.3. La función $\phi(t)$ tiene un comportamiento no lineal en el caso general de un ΔT arbitrario, en el sentido de que depende tanto de la magnitud como del signo del salto. Pero, en el límite en que $\Delta T \rightarrow 0$, $\phi(t)$ solo va a depender del tiempo y de la temperatura final.

En las proximidades de la temperatura de la transición vítrea T_g , la función de respuesta lineal se caracteriza por ser no exponencial. Los datos experimentales suelen ajustarse bastante bien a una función KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) [9]

$$\phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad (2.4)$$

siendo β y τ dos parámetros ajustables, que en general toman valores distintos para las diferentes propiedades de un material.

Los parámetros β y τ se emplean para clasificar los líquidos sobreenfriados en dos categorías: líquidos fuertes y líquidos frágiles [10]. Los líquidos fuertes son materiales que poseen una estructura rígida y resistente frente a los cambios de temperatura y presión. Su tiempo medio de relajación $\langle \tau \rangle$, definido como

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty dt \phi(t), \quad (2.5)$$

presenta una dependencia tipo Arrhenius de la temperatura

$$\langle \tau(T) \rangle \propto \exp \left(\frac{E}{k_B T} \right) \quad (2.6)$$

con una energía de activación E constante y grande. El exponente β varía en el intervalo 0.8 – 1, lo que supone que en estos materiales la relajación es prácticamente exponencial. Por tanto, los líquidos sobreenfriados fuertes tienen propiedades de respuesta lineal bastante similares a las de los líquidos simples por encima de la temperatura de fusión.

Los líquidos frágiles, por el contrario, presentan estructuras que pueden cambiar fácilmente ante una perturbación. Precisamente por ello, la caída del calor específico al producirse la transición vítrea es mucho más fuerte

en este tipo de líquidos que en los líquidos fuertes. En los líquidos frágiles la dependencia del tiempo medio de relajación respecto de la temperatura se desvía de un comportamiento Arrhenius, pudiéndose ajustar en general a una función VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) [10, 11]

$$\langle \tau(T) \rangle = \tau_0 \exp \left(\frac{A}{T - T_0} \right) \quad (2.7)$$

en la que τ_0 , A y T_0 son parámetros ajustables independientes de la temperatura. Esta ecuación predice una energía de activación efectiva

$$E(T) = -k_B T^2 \frac{d}{dT} \ln \langle \tau(T) \rangle, \quad (2.8)$$

que crece al decrecer la temperatura y que diverge a la temperatura T_0 , donde $\langle \tau(T) \rangle$ se vuelve infinito. En este sentido, si comparamos la ecuación VTF con la predicción de Adams y Gibbs, ecuación (2.2), podemos identificar T_0 con T_k siempre que la entropía configuracional dependa de la temperatura de la forma

$$S_c \propto 1 - \frac{T_k}{T}, \quad (2.9)$$

en cuyo caso las expresiones VTF (2.7) y AG (2.2) se vuelven equivalentes.

Estos cambios en la dependencia respecto de la temperatura del tiempo de relajación en los líquidos frágiles, van unidos a variaciones en el exponente β . Coincidiendo con la separación de la ley Arrhenius del tiempo de relajación, β decrece hasta caer a un valor del orden 0.3 – 0.5. Este comportamiento de β es una manifestación de la pérdida de la simplicidad termorreológica de los líquidos frágiles, es decir, la dependencia con la temperatura de la función respuesta lineal ϕ no puede ser suprimida escalando el tiempo t con τ .

Un modo habitual de analizar la relajación de una propiedad es mediante la introducción del espectro de relajación $\rho(\lambda)$, tal que

$$\phi(t) = \int_0^\infty d\lambda \rho(\lambda) e^{-\lambda t}, \quad (2.10)$$

o sea, $\phi(t)$ se expresa como superposición de exponenciales con distintos tiempos de relajación $\tau = \lambda^{-1}$. La disminución del exponente β en los líquidos frágiles puede interpretarse en términos del espectro de relajación, como que éste se vuelve más ancho al bajar la temperatura. Obsérvese que en el caso $\beta = 1$, $\rho(\lambda) = \delta(\lambda - \tau^{-1})$.

2.2.3 Ciclos térmicos

La transición vítrea, como transición desde un estado de equilibrio metaestable a un estado de no equilibrio, es un fenómeno puramente cinético. Esta

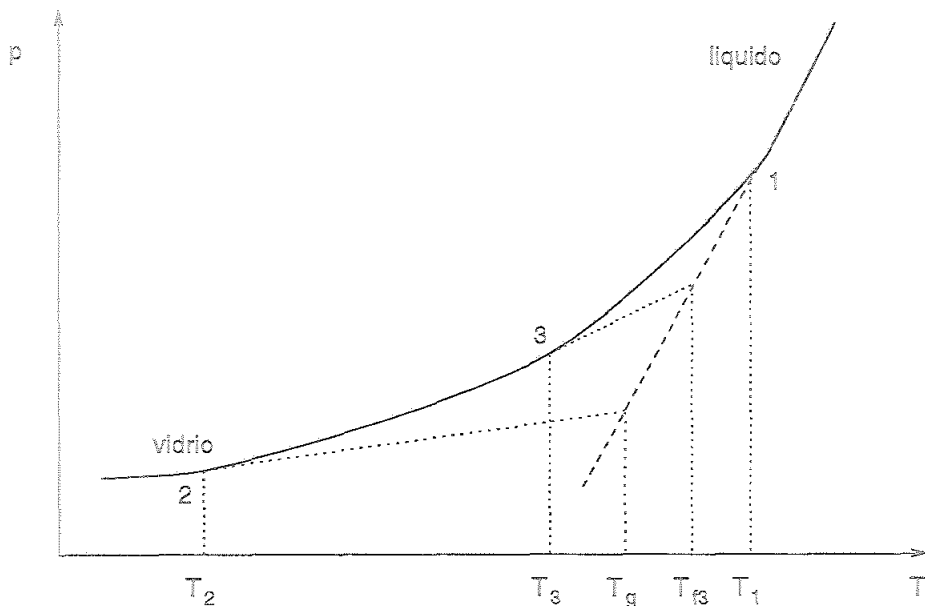


Figura 2.4: Proceso de enfriamiento en el que tiene lugar el congelamiento de una propiedad p para una velocidad de enfriamiento dada. La transición vítrea empieza a la temperatura T_1 y finaliza a la temperatura T_2 . La temperatura de la transición vítrea es T_g , mientras que T_{f3} es la temperatura ficticia correspondiente a la propiedad p a la temperatura T_3 .

idea se ve confirmada por el hecho de que la temperatura de la transición T_g es menor cuanto menor es la velocidad de enfriamiento, y también porque, además, depende de la propiedad termodinámica que se considere. Esto puede entenderse fácilmente si se tiene en cuenta que T_g es básicamente aquella temperatura a la que el tiempo medio de relajación del sistema se hace igual al tiempo característico de observación, que en un proceso de enfriamiento es del orden del inverso de la velocidad de enfriamiento. Así si enfriamos una misma muestra con diferentes velocidades de enfriamiento, los vidrios resultantes pueden tener propiedades muy diferentes, lo cual es de gran utilidad desde un punto de vista tecnológico.

Por otra parte, el concepto de temperatura de transición vítrea, tal como lo hemos introducido, es impreciso ya que lo que realmente se produce no es una transición puntual sino una zona de transición. Esto se puede ver con detalle en el esquema de la figura 2.4. La transición comienza a la temperatura T_1 en la que el sistema se sale de la curva de equilibrio, y finaliza en la temperatura T_2 cuando han cesado definitivamente los reordenamientos configuracionales en el sistema. Tiene sentido, pues, hablar de una anchura de la transición vítrea $\Delta T = T_2 - T_1$. Se observa experimentalmente que ΔT

es mayor cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, es decir, mientras más lentamente se enfría más abrupta es la transición, más brusco el cambio en la pendiente de la magnitud de interés. Concretamente, se ha encontrado que [11]

$$\Delta T \propto \frac{1}{|\ln r|}, \quad (2.11)$$

siendo $r = -\dot{T}$, una velocidad de enfriamiento constante, que suele ser lo más habitual en los experimentos.

Sin embargo, resulta útil conservar el concepto de temperatura de transición vítrea, reformulado de modo que contenga información sobre el estado en que queda atrapada la sustancia en cuestión. El modo de hacerlo se basa en la idea de temperatura ficticia, T_f . Sea $p(T)$ el valor de una magnitud termodinámica p a la temperatura T en la curva real de evolución del sistema, y $p_{eq}(T)$ su valor de equilibrio en el líquido sobreenfriado. Entonces,

$$p(T) = p_{eq}(T_f) + \alpha_{ps}(T - T_f), \quad (2.12)$$

donde α_{ps} es el valor en el vidrio del coeficiente α_p , que mide la variación de la magnitud p con la temperatura,

$$\alpha_p = \frac{\delta p}{\delta T}. \quad (2.13)$$

En la figura 2.4, hemos representado a modo de ejemplo la temperatura ficticia correspondiente a la propiedad p a la temperatura T_3 . La ecuación (2.12) puede reescribirse en la forma

$$\frac{dT_f}{dT} = \frac{\alpha_p - \alpha_{ps}}{\alpha_{p0} - \alpha_{ps}}, \quad (2.14)$$

siendo α_{p0} el valor de equilibrio del coeficiente α_p . En equilibrio por lo tanto, $T_f = T$. Mientras que en el estado vítreo $\alpha_p = \alpha_{ps}$ con lo que T_f se mantiene constante, ya que $dT_f/dT = 0$. A este valor constante al que tiende la temperatura ficticia es al que habitualmente se denomina temperatura de la transición vítrea T_g .

Otra magnitud de interés en los procesos de enfriamiento es el valor residual p_r de una propiedad termodinámica p . Este se define como la diferencia extrapolada a $T = 0$ K, entre el valor de la propiedad p sobre la curva real de evolución del sistema y su valor en el líquido sobreenfriado en equilibrio metaestable,

$$p_r = \lim_{T \rightarrow 0} [p(T) - p_{eq}(T)]. \quad (2.15)$$

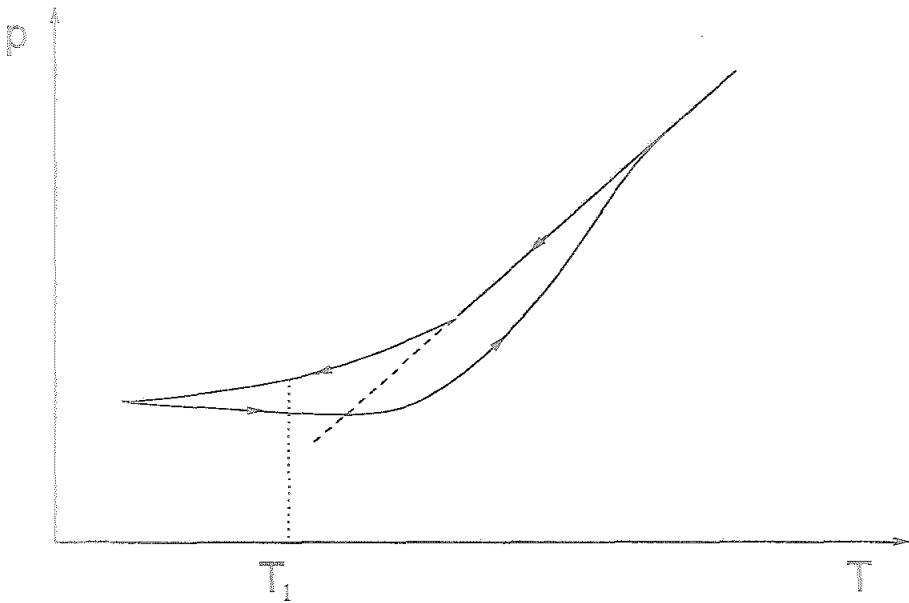


Figura 2.5: Representación esquemática de la evolución de una propiedad termodinámica p en un ciclo térmico.

El mayor interés del estudio de las propiedades residuales se encuentra en su dependencia con respecto a la velocidad de enfriamiento, habiéndose encontrado [12, 13, 14] tanto dependencias de tipo potencial como dependencias de tipo logarítmico.

¿Qué sucede cuando el vidrio que se ha obtenido mediante un proceso de enfriamiento se vuelve a calentar?. En la figura 2.5 se aprecia que en la curva $p(T)$ frente a T aparece un fenómeno de histéresis. Esto es debido a que el tiempo de relajación depende de la estructura del sistema y, por tanto, de su historia. Por ejemplo, durante el enfriamiento, a la temperatura T_1 , todavía se producen reordenamientos estructurales aunque no con la suficiente rapidez como para poder seguir la curva de equilibrio. En cambio, cuando se alcanza la temperatura T_1 en el proceso de calentamiento, debido a que se ha partido de un estado vítreo, la estructura del sistema es mucho más compacta que antes. En consecuencia, relaja más lentamente que durante el enfriamiento. Posteriormente, el sistema cruza la curva de equilibrio del líquido sobreenfriado para relajar hacia ella a una temperatura superior.

La histéresis se manifiesta de forma aún más evidente cuando representamos la evolución del coeficiente α_p , definido en la ecuación 2.13, en un ciclo térmico. En la figura 2.6 se aprecia que, en el proceso de enfriamiento, α_p decrece monótonamente desde su valor en la curva de equilibrio α_{p0} hasta su valor en la región vítrea α_{pg} . Sin embargo, durante el proceso de calen-

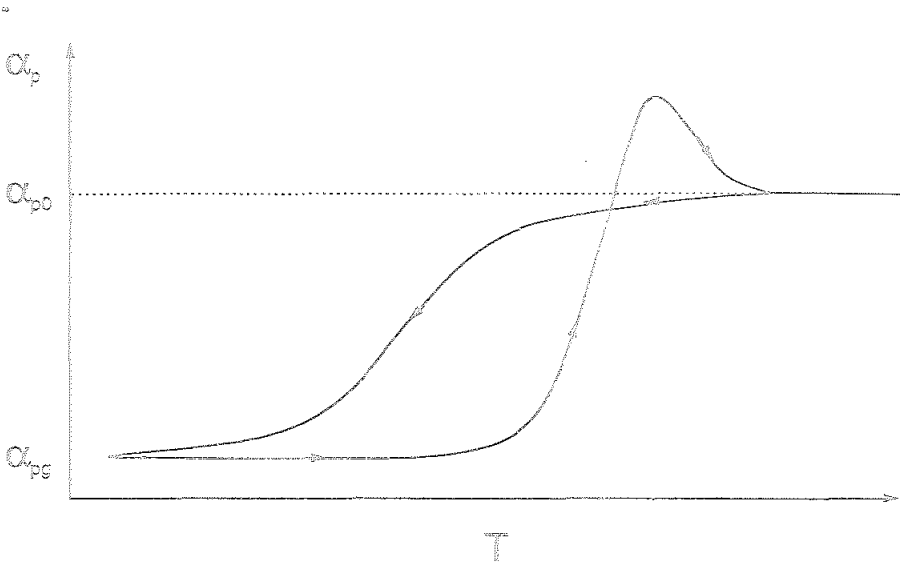


Figura 2.6: Comportamiento cualitativo del coeficiente α_p , ecuación 2.13, durante un ciclo térmico. El valor de equilibrio es α_{p0} , mientras que α_{pg} es su valor en el estado vítreo. Nótese el carácter no monótono de α_p durante el proceso de calentamiento y, en particular, el máximo que presenta a altas temperaturas.

tamiento, α_p no es una función monótona de la temperatura. Inicialmente $\alpha_p < \alpha_{pg}$, presentando un mínimo a cierta temperatura. Posteriormente, α_p crece hasta sobrepasar el valor de equilibrio, α_{p0} , alcanzar un máximo y decaer de nuevo al valor estático α_{p0} .

Si se realizan gráficas a velocidad de enfriamiento r_c constante y variando la velocidad de calentamiento r_h se observa que la histéresis crece con el cociente r_h/r_c [11]. En particular, se aprecia que el máximo de α_p crece al aumentar r_h/r_c . En cambio, el mínimo correspondiente al proceso de calentamiento se hace tanto más relevante cuanto menor es r_h/r_c . Un comportamiento similar se obtiene si mantenemos r_h fijo y variamos r_c .

Un efecto de histéresis semejante se encuentra si en lugar de representar la propiedad p y el coeficiente α_p , se representa la evolución en un ciclo térmico de la temperatura ficticia T_f asociada a la propiedad p y su derivada dT_f/dT .

2.2.4 Algunos modelos sencillos con comportamiento vítreo

Vamos a finalizar esta sección dedicada a los vidrios estructurales revisando algunos modelos sencillos que reproducen, al menos cualitativamente, una gran parte de la fenomenología que hemos descrito en las páginas anteriores. Dentro de la gran variedad de modelos que puede encontrarse en la

bibliografía sobre vidrios estructurales, hemos seleccionado tres. En primer lugar, analizaremos el modelo Backgammon. El interés de este modelo estriba sobre todo en que carece de barreras puramente energéticas. Su comportamiento está exclusivamente gobernado por barreras de carácter entrópico. Este modelo, además, guarda estrecha relación con el trabajo contenido en esta Memoria, ya que ha inspirado el modelo sencillo que estudiaremos en el capítulo 3.

En segundo lugar, consideraremos el modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber. Este sistema se ha utilizado para el estudio de la relajación dieléctrica en polímeros [16]. En experimentos de respuesta lineal a bajas temperaturas su relajación es no exponencial, y presenta bajo ciclos térmicos un fenómeno completamente análogo a la transición vítrea de laboratorio así como histéresis [17, 18]. Por otra parte, su dinámica está formulada en términos de una ecuación maestra lo suficientemente sencilla como para permitir un tratamiento analítico exacto de muchas situaciones. De hecho, muchas de las técnicas matemáticas empleadas con el modelo de Ising, serán utilizadas en esta Memoria, ya que los modelos con los que vamos a trabajar también están basados en ecuaciones maestras. Nos interesa, pues, tener de trasfondo, como referencia con la que comparar, los resultados para el modelo de Ising. Comprobaremos así que muchas de sus propiedades como la relajación KWW en una región de tiempos intermedios o el efecto de histéresis, no dependen de detalles específicos de un modelo dado, sino que son propiedades generales de cualquier modelo sensato descrito por una ecuación maestra [19].

Por último, abordaremos brevemente los modelos de "tiling" [20]. Se trata de un ejemplo entre todo un gran número de modelos que contienen restricciones dinámicas de corto alcance. La justificación física para imponer estas restricciones es que en los líquidos sobreenfriados, como consecuencia de su densidad, existen fuertes limitaciones en el movimiento de sus moléculas o átomos individuales. La presencia de estas limitaciones conduce a un comportamiento muy cooperativo, lo que se traduce, a su vez, en una relajación muy lenta.

El modelo backgammon

Tal como fue formulado inicialmente por Ritort [15], el modelo Backgammon consta de N partículas distinguibles que pueden ocupar N cajas o ábacos diferentes. El hamiltoniano del sistema se define como

$$H = - \sum_{r=1}^N \delta_{r,r,0} , \quad (2.16)$$

es decir, la energía de una configuración viene dada por el número de ábacos vacíos, siendo n_r el número de ocupación del ábaco r -ésimo. Puesto que el número total de partículas N es constante, se tiene que cumplir que

$$\sum_{r=1}^N n_r = N. \quad (2.17)$$

Una simple ojeada al hamiltoniano del sistema basta para caer en la cuenta de que el estado fundamental consiste en que todas las partículas ocupen un único ábaco. Por consiguiente, la degeneración del estado fundamental es N y su energía por partícula $-\frac{N-1}{N} \simeq -1$, en el límite de N muy grande.

La estática del modelo a una temperatura T se puede calcular a partir de la función de partición

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\{n_r\}} \exp \left(\frac{1}{k_B T} \sum_{r=1}^N \delta_{n_r, 0} \right), \quad (2.18)$$

donde el sumatorio está extendido sobre todas las configuraciones posibles y el factor $N!$ se ha introducido con objeto de que la energía del sistema sea extensiva con N . En particular, utilizando el método del punto de silla, se obtiene para la energía interna en el límite termodinámico

$$u = - \frac{e^{1/(k_B T)}}{y^* e^{y^*}}, \quad (2.19)$$

siendo y^* la solución de la ecuación

$$e^{1/(k_B T)} - 1 = (y^* - 1)e^{y^*}. \quad (2.20)$$

La energía de equilibrio por partícula vale -1 a temperatura cero, mientras que a temperaturas altas tiende a $-1/e$. Por otra parte, la entropía del modelo presenta un comportamiento patológico ya que se vuelve negativa para temperaturas inferiores a $T \simeq 0.345$, divergiendo a temperatura cero como $\ln T$. Este comportamiento no va asociado a ninguna transición de fase.

La dinámica del modelo es una dinámica de Metrópolis. En cada paso de tiempo $\Delta t = 1/N$, se eligen al azar una partícula y un ábaco. La partícula se traslada al ábaco con probabilidad 1 si la energía no aumenta y con probabilidad $e^{-1/(k_B T)}$ si la energía aumenta en una unidad. El único proceso en el que disminuye la energía es aquél en el que una partícula procedente de un ábaco con número de ocupación 1, recalca en otro ábaco con número de ocupación mayor que cero. En el modelo no existen barreras energéticas. El paisaje de la energía libre en el espacio fásico recuerda el de un campo de

golf. Consiste en "planos" de energía constante con un número muy pequeño de "canales" a través de los cuales la energía decrece. Aunque el estado fundamental es accesible a cualquier temperatura sin necesidad de colocar una partícula en un ábaco vacío (proceso que aumenta la energía), la relajación de la energía se vuelve extremadamente lenta a bajas temperaturas. Esto es debido a que a medida que decrece el número de ábacos ocupados, aumenta el número medio de partículas en los ábacos que permanecen ocupados y, por tanto, aumenta el tiempo medio que el sistema necesita para vaciar un nuevo ábaco.

La relajación de la energía en el modelo BG se puede estudiar utilizando una hipótesis adiabática [21, 22]. La aproximación se basa en que los movimientos que contribuyen a la relajación de la energía, es decir, aquellos en los que un ábaco se vacía, son sucesos muy poco frecuentes pues a bajas temperaturas vamos a tener pocos ábacos ocupados pero con muchas partículas. Por tanto, sobre la escala de tiempos en la que varía la energía, la distribución de los números de ocupación ha alcanzado el equilibrio. En concreto, para N grande, la distribución de equilibrio de los números de ocupación factoriza y la probabilidad de encontrar k partículas en un ábaco sigue una ley de Poisson. Se obtiene entonces una ecuación cerrada para la relajación de la energía, particularmente simple a temperatura cero, donde la energía decae logarítmicamente hacia el valor de equilibrio desde una configuración inicial aleatoria dada.

Mediante simulación de Monte Carlo se puede estudiar también otras propiedades. La función de autocorrelación temporal de la energía a temperatura $T > 0$ tiene un comportamiento exponencial pero con un tiempo medio de relajación que se ajusta mejor con una ley VTF que con una ley Arrhenius. En un ciclo térmico, el sistema se comporta de manera semejante a un vidrio estructural. Abandona la curva de equilibrio durante el proceso de enfriamiento a una temperatura dependiente de la velocidad de enfriamiento. Y presenta histéresis cuando se vuelve a calentar hasta temperaturas altas.

El modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber

Consiste en una cadena de N espines con interacciones a vecinos más próximos, en ausencia de campo externo, cuyo hamiltoniano es

$$H = -J \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1}, \quad (2.21)$$

siendo J una constante de acoplo que supondremos positiva y σ_j las variables de espín que pueden tomar los valores ± 1 . La dinámica de Glauber [23]

consiste en saltos de un único espín. La probabilidad de encontrar al sistema con una configuración $\sigma = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_j, \dots\}$ en el instante t obedece entonces la ecuación maestra

$$\frac{d}{dt}p(\sigma, t) = \sum_{j=1}^N [W_j(R_j\sigma)p(R_j\sigma, t) - W_j(\sigma)p(\sigma, t)], \quad (2.22)$$

donde $R_j\sigma$ es la configuración que se obtiene a partir de σ invirtiendo el espín j -ésimo y las probabilidad de transición para la inversión de dicho espín viene dada por

$$W_j(\sigma) = \frac{\alpha(T)}{2} \left[1 - \frac{\gamma(T)}{2} \sigma_j (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) \right] \quad (2.23)$$

con

$$\gamma(T) = \tanh \frac{2J}{k_B T}. \quad (2.24)$$

Estas probabilidades de transición cumplen balance detallado y, en consecuencia, la distribución de equilibrio canónica es solución estacionaria estable de la ecuación maestra. La función $\alpha(T)$ se puede elegir de diferentes formas. Una elección posible es

$$\alpha(T) = \alpha_0 e^{-B/k_B T}, \quad (2.25)$$

cuyo significado físico es claro: introduce una energía de activación B para las transiciones de los espines, con independencia de la configuración del sistema. Si $B = 0$, no existen barreras energéticas y el comportamiento del sistema está gobernado por barreras de carácter exclusivamente entrópico, como en el modelo BG. La constante α_0 puede eliminarse redefiniendo la escala de tiempos.

La ventaja de este modelo, tal como señalamos en la introducción a esta sección, estriba en que todos los cálculos pueden realizarse analíticamente de forma exacta en el límite termodinámico [18]. Por lo que se refiere a las propiedades de relajación de la energía media por partícula

$$e(t) = -\langle \sigma_j \sigma_{j+1} \rangle(t) \quad (2.26)$$

donde $\langle \dots \rangle$ significa promedio sobre la solución $p(\sigma, t)$ de la ecuación maestra (2.22), la función de respuesta lineal

$$\phi(t) = \frac{e(t) - e(\infty)}{e(0) - e(\infty)}, \quad (2.27)$$

presenta un espectro de relajación, ecuación (2.10),

$$\rho(\lambda) = \frac{(1 - \gamma^2)^{1/2}}{\pi[1 - (1 - \gamma^2)^{1/2}]} \frac{(\lambda - \lambda_1)^{1/2} (\lambda_2 - \lambda)^{1/2}}{\lambda^2}. \quad (2.28)$$

Aquí

$$\lambda_1 = 2\alpha(1 - \gamma) \quad (2.29)$$

y

$$\lambda_2 = 2\alpha(1 + \gamma), \quad (2.30)$$

son las velocidades de relajación mínima y máxima respectivamente. Para tiempos cortos, la relajación es exponencial con un tiempo de relajación dado por el inverso de la frecuencia media

$$\lambda_M = (\lambda_1 \lambda_2)^{1/2}. \quad (2.31)$$

Para tiempos grandes, el comportamiento dominante vuelve a ser exponencial, pero ahora con el tiempo de relajación λ_1^{-1} , el mayor tiempo de relajación del sistema. El tiempo de relajación medio, ecuación (2.5), puede calcularse analíticamente y vale

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{4\alpha} \frac{\gamma^2}{(1 - \gamma^2)[1 - (1 - \gamma^2)^{1/2}]}. \quad (2.32)$$

En la región de temperaturas altas, definida como aquella en la que $\gamma \ll 1$, $\langle \tau \rangle \sim \lambda_M^{-1}$ y la parte relevante de la relajación está descrita por la exponencial de tiempos cortos. Sin embargo, en el límite de temperaturas bajas ($\gamma \rightarrow 1$), $\langle \tau \rangle \gg \lambda_M^{-1}$, lo que puede interpretarse en el sentido de que la relajación ocurre sobre una escala de tiempos mucho mayor que la definida por la exponencial inicial, cuya contribución se vuelve despreciable. En este caso, la parte relevante de la relajación se puede ajustar con bastante precisión a una función KWW con parámetros $\beta = 1/2$ y $\tau = \frac{\pi}{32\alpha(1-\gamma)}$. Este comportamiento no exponencial está relacionado con el hecho de que la anchura del espectro de relajación

$$\frac{1}{\lambda_M} \left[\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda (\lambda - \lambda_M)^2 \rho(\lambda) \right]^{1/2} \quad (2.33)$$

diverge a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas altas tiende a cero. Curiosamente $\langle \tau \rangle$ sigue una ley Arrhenius a bajas temperaturas con una energía de activación $4J$, pero a temperaturas altas esta ley no es válida. Tampoco la ecuación VTF ni la ecuación de Adam y Gibbs ajustan la dependencia del tiempo medio de relajación de este modelo en todo el rango de temperaturas.

El cálculo de la evolución de la energía media $e(t)$ para un proceso general de enfriamiento o calentamiento es mucho más complejo, ya que al variar la temperatura, las probabilidades de transición, ecuación (2.23), se vuelven dependientes del tiempo. Aquí no vamos entrar en detalles y vamos a dar

tan solo la imagen global que se obtiene en un ciclo térmico. En primer lugar, para un programa de enfriamiento razonable del tipo

$$\frac{dT}{dt} = -r_c f(T), \quad (2.34)$$

donde r_c es la velocidad de enfriamiento, se encuentra que la desviación de la energía respecto de la curva de equilibrio se puede descomponer en una suma de contribuciones asociadas a cada uno de los modos de relajación q ,

$$e(t) - e_{eq}(T) = \int_0^\infty dq e(q, t), \quad (2.35)$$

donde debe entenderse que $T = T(t)$. Las contribuciones de los modos son todas definidas positivas, de ahí que el sistema se separe de la curva de equilibrio con energías mayores que el valor de equilibrio correspondiente a esa temperatura. Cada modo tiene asociada una escala de tiempo $s(q)$ que representa el número medio de transiciones que le resta hasta $T = 0 K$. La separación del equilibrio se producirá a aquella temperatura T_1 tal que el número medio de transiciones que le resten al modo más lento q_1 sea del orden de la unidad, $s(q_1) \simeq 1$. Análogamente, el sistema lo podremos considerar completamente congelado cuando a una temperatura T_2 al modo más rápido q_2 le suceda $s(q_2) \simeq 1$. Una buena estimación de la temperatura de la transición se obtiene cuando el número medio efectivo de transiciones que le restan por hacer al sistema

$$s = \int_t^{t_0} dt' \frac{1}{\langle \tau[T(t')] \rangle} \quad (2.36)$$

se vuelve del orden de la unidad, siendo $\langle \tau[T(t')] \rangle$ el tiempo medio de respuesta lineal y t_0 el instante en el que $T(t_0) = 0 K$.

Con este razonamiento la anchura de la transición $\Delta T = T_1 - T_2$ resulta ser inversamente proporcional al logaritmo de la velocidad de enfriamiento. Una ley similar se encuentra para la temperatura de transición. En cambio, las propiedades residuales dependen de r_c de forma potencial.

En el proceso de calentamiento subsiguiente, la energía se puede escribir como suma de dos contribuciones

$$e(T) = e_N(T) + e_s(T). \quad (2.37)$$

La contribución $e_N(T)$ depende solamente del programa de calentamiento. De hecho $e_N(T)$ describiría la evolución real de la energía si el sistema se encontrara inicialmente en equilibrio a $T = 0$. Toda la información sobre

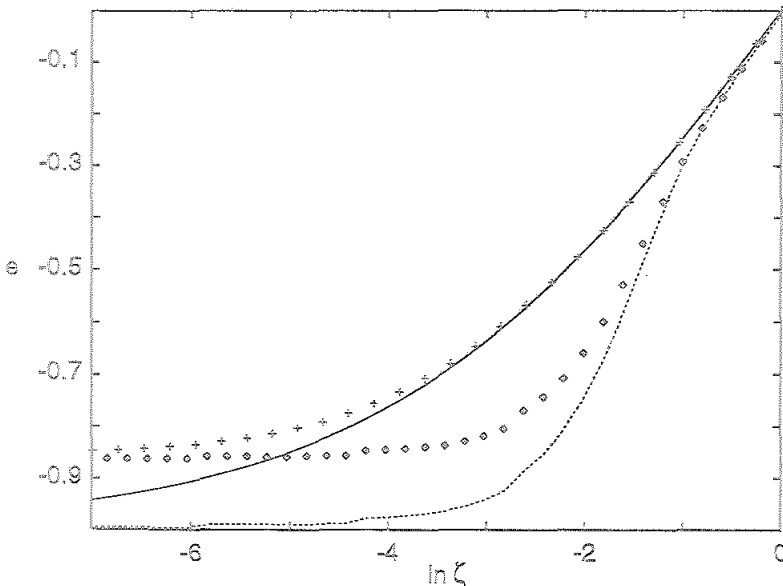


Figura 2.7: Ciclo de histéresis en el modelo de Ising monodimensional. La variable $\zeta = e^{-\frac{4J}{k_B T}}$ representa una temperatura adimensional. Las cruces se han obtenido con una velocidad de enfriamiento adimensional $\rho_c = \frac{k_B T_c}{4J} = 10^{-3}$. Los diamantes corresponden a un proceso de calentamiento con velocidad $\rho_h = \frac{k_B T_h}{4J} = 10^{-1}$. La línea de puntos es la curva normal.

la historia térmica del sistema está en cambio contenida en $e_i(T)$. Además $e_N(T) < e_{eq}(T)$, cumpliéndose a temperatura suficientemente altas que

$$e(T) \sim e_N(T) \sim e_{eq}(T) - r_h f(T) C_{eq}(T) \langle \tau(T) \rangle. \quad (2.38)$$

donde $r_h f(T) = \dot{T}$ es la ley de calentamiento, $C_{eq}(T) = de_{eq}/dT$ el calor específico y $\langle \tau(T) \rangle$ el tiempo medio de relajación de respuesta lineal. En consecuencia, aparecen tres regímenes en la evolución temporal de la energía en el proceso de calentamiento desde el estado congelado (ver figura 2.7). Inicialmente, los dos términos de la derecha de la ecuación (2.37) son relevantes y $e(T)$ depende fuertemente de la condición inicial. Esta influencia va decreciendo gradualmente hasta que la energía está completamente determinada por el proceso de calentamiento, independientemente de la historia térmica anterior. Este régimen viene descrito por $e_N(T)$. Finalmente, si el calentamiento no es muy rápido, $e_N(T)$ tiende asintóticamente a la curva de equilibrio $e_{eq}(T)$. La curva $e_N(T)$, a la que llamaremos curva normal de la energía media para un programa de calentamiento dado, aparece como consecuencia de la existencia de una solución normal de la ecuación maestra, propiedad que es característica de una clase muy general de sistemas [24].

En el ciclo térmico conjunto aparece un fenómeno de histéresis conse-

cuencia de que al calentar el sistema la energía tiende a aproximarse a la curva normal, lo que hace necesario que cruce la curva de equilibrio ya que $e_N(T) < e_{eq}(T)$. Este efecto de histéresis, medido por la cantidad en que la energía sobrepasa su valor de equilibrio, es, por otra parte, una función creciente de la velocidad de calentamiento. Esto ya hemos dicho que también se observa en los vidrios reales.

Finalmente, puede también estudiarse en el modelo de Ising la evolución del calor específico aparente, definido como

$$C_a(T) = \frac{de(T)}{dT}, \quad (2.39)$$

donde la derivada se calcula a lo largo de la curva de evolución real del sistema. Para procesos de enfriamiento se obtiene

$$C_{eq}(T) \geq C_a(T), \quad (2.40)$$

esto es, la separación del equilibrio de la energía media es monótona durante el proceso de enfriamiento, de modo análogo a lo que se observa en los experimentos con vidrios reales. En el proceso de calentamiento, aparece de modo natural una zona de calor específico negativo a bajas temperaturas. Esta zona, para un τ_c fijo, crece cuando τ_A disminuye. Asimismo se encuentra un máximo relativo al valor de equilibrio cuya magnitud crece con la velocidad de calentamiento.

En conclusión, el modelo de Ising presenta un comportamiento dinámico sorprendentemente similar al de los vidrios estructurales. Sin embargo, hay que señalar que el modelo es puramente configuracional, no incluye vibraciones. Y también que, al tratarse de un modelo monodimensional con interacciones de corto alcance, no presenta transición de fase estática a temperatura $T \neq 0$. No existe pues estado cristalino, lo que hace posible vitrificar el sistema de espines con velocidades de enfriamiento arbitrariamente lentas.

Modelos de tiling

Se trata de modelos bidimensionales en los que una red cuadrada se rellena con dominios o "ladrillos" (tiles) cuadrados, sin que haya solapamientos entre los mismos. Son posibles cuadrados de todos los tamaños $n \times n$ con $n = 1, 2, \dots, L$, siendo $N = L^2$ el área total del sistema. Cada dominio puede interpretarse como una región del fluido viscoso con un número de coordinación bien definido, correspondiendo las paredes del dominio a regiones donde los enlaces entre partículas son más débiles. La energía del sistema, por tanto, aumenta con el número de paredes de dominio. En concreto, el

hamiltoniano propuesto por Weber y Stillinger [20] para este tipo de modelos es

$$H = 2\lambda \sum_{j \geq 1} j n_j, \quad (2.41)$$

donde n_j es el número de dominios $j \times j$ y λ la energía asociada a la unidad de longitud de pared de dominio. Este hamiltoniano tiene la peculiaridad de que presenta una transición de fase de primer orden a una cierta temperatura $T_* > 0$. Para temperaturas inferiores a T_* el sistema se vuelve inestable respecto de la coexistencia de dominios y pasa en el equilibrio a estar compuesto por un único dominio de longitud L .

La dinámica de sistema se modela mediante una ecuación maestra con probabilidades de transición que cumplen balance detallado. Se han propuesto diferentes reglas para las probabilidades de transición. Una de ellas, por ejemplo, consiste en un dominio cuadrado de tamaño $pq \times pq$ se fragmenta en q^2 dominios de tamaño $p \times p$ si y solo si p es el factor primo más pequeño de pq . También se permitiría el proceso de agregación inverso. Con estas reglas, se ha investigado mediante simulación de Monte Carlo el comportamiento del sistema. El modelo reproduce las características de los líquidos frágiles, aunque el tiempo medio de relajación no cumple la ecuación de Adam y Gibbs. Por otra parte, se encuentra que, por debajo de la temperatura de transición T_* , el tiempo medio de relajación diverge y al sistema le resulta imposible alcanzar el equilibrio

2.3 Aging en vidrios de espín

2.3.1 Introducción

Otro fenómeno característico de sistemas fuera del equilibrio termodinámico es el fenómeno de "aging". Cuando un sistema es perturbado desde el exterior, la respuesta del sistema se suele describir mediante las correspondientes funciones respuesta o de correlación. De modo general, se puede decir que un sistema presenta aging cuando su respuesta a una perturbación externa $R(t, t')$, o en su caso la función de correlación $C(t, t')$, no son invariantes bajo traslación temporal, incluso en el límite de tiempos iniciales grandes. Es decir, dependen tanto del intervalo $\tau = t - t' > 0$ como del instante de tiempo t' en el que se comienza a medir, incluso en el límite en que t' es grande. El instante de tiempo t' representa la "edad" del sistema, y se le denomina tiempo de espera. Habitualmente se le designa como t_w .

Aunque el fenómeno de aging ha sido observado experimentalmente en una gran variedad de sistemas [25], se trata de una propiedad típica de sis-

temas magnéticos desordenados conocidos como vidrios de espín [26]. Un ejemplo de vidrio de espín es un metal no magnético con una baja concentración de impurezas magnéticas, como manganeso con un 4% de cobre. Desde un punto de vista teórico, este tipo de sistemas se puede modelar como un conjunto de espines en el que los acoplamientos entre parejas de espines varían bruscamente por efecto del desorden que introducen las impurezas. Por este motivo, en un hamiltoniano típico de un vidrio de espín

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (2.42)$$

el acoplamiento J_{ij} entre parejas de espines $\langle ij \rangle$ no es constante, sino que se considera una variable estocástica que obedece una determinada distribución de probabilidad. Esta distribución de probabilidad da cuenta de que los acoplamientos entre las partículas magnéticas dependen de la configuración local de las impurezas.

Un vidrio de espín se caracteriza porque presenta una transición de fase a una temperatura T_g , por debajo de la cual no aparece una fase ferromagnética, sino una fase desordenada característica, de imanación cero, que se denomina justamente fase vidrio de espín. El hecho de que en el vidrio de espín existan tanto interacciones atractivas ($J_{ij} > 0$) como negativas ($J_{ij} < 0$) provoca que la dinámica en esta fase sea muy compleja. Los espines encuentran una gran dificultad para hallar la configuración más favorable energéticamente. De hecho, cuando enfriamos un vidrio de espín por debajo de T_g la relajación del sistema se extiende hasta escalas de tiempo muy grandes. Durante el tiempo de observación, el sistema permanece alejado del equilibrio, en uno de sus numerosísimos estados metaestables. Es precisamente en esta fase donde aparece el fenómeno de aging, que es considerado como una prueba de que el sistema no se halla en equilibrio termodinámico.

En la sección 2.3.2 presentamos un resumen de los experimentos típicos con vidrios de espín que muestran aging [27]. Varias teorías fenomenológicas se han elaborado con objeto de dar cuenta de este fenómeno. En la sección 2.3.3 repasaremos las ideas fundamentales en las que se basan algunas de las más importantes como los modelos de atrapamiento [28] o los modelos basados en el crecimiento de dominios de espín [29, 30]. Existen también una gran variedad de modelos microscópicos sencillos de vidrios de espín [31, 32, 33, 34], que muestran un comportamiento cualitativamente similar al de los sistemas reales. En razón del contexto de nuestro trabajo, en la sección 2.3.4 revisaremos solamente una serie de modelos sin desorden introducidos recientemente [15, 35]. Estos modelos también presentan fenómenos de aging, poniendo de manifiesto que el desorden no es un ingrediente esencial para que éste aparezca.

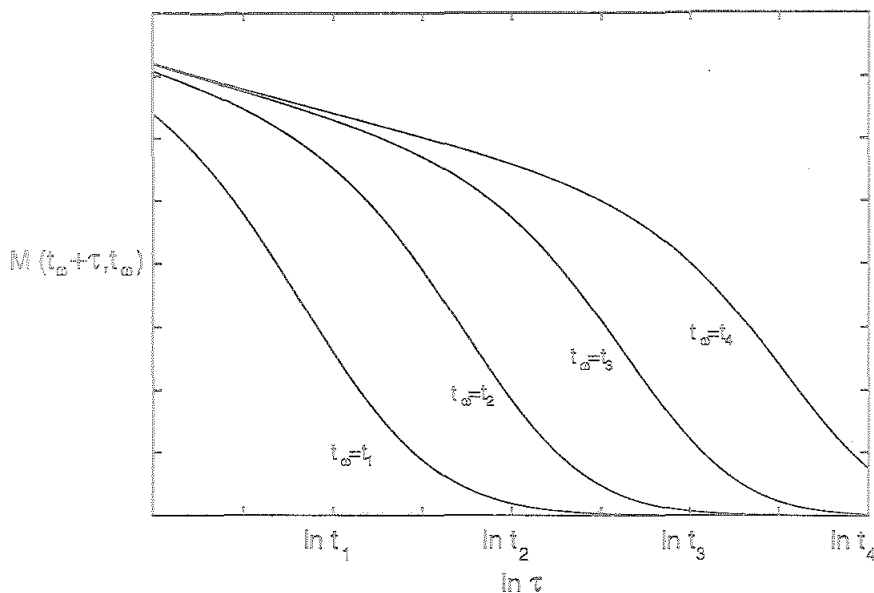


Figura 2.8: Curvas que reproducen cualitativamente el comportamiento de la magnetización termorremanente frente al tiempo en un experimento de aging. Las curvas de abajo a arriba corresponden a tiempos de espera crecientes $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$, respectivamente.

2.3.2 Experimentos de aging

El fenómeno de aging fue descubierto experimentalmente en vidrios de espín por primera vez en 1983 por Lundgren [36]. Fundamentalmente los experimentos de aging son de dos tipos: en uno de ellos [37, 38] la muestra se enfría rápidamente, en presencia de un campo magnético H , hasta una temperatura T por debajo de la temperatura de transición T_g . Se deja entonces evolucionar el sistema un tiempo t_w , tras el cual se elimina el campo H y se mide la relajación de la magnetización $M(t, t_w)$, a la que se denomina magnetización termorremanente (TRM). Obviamente $\lim_{t \rightarrow \infty} M_{TRM}(t, t_w) = 0$.

En otro tipo de experimentos [39], la muestra es enfriada por debajo de T_g a campo nulo (ZFC). Después de un tiempo de espera t_w , se aplica un campo H y se mide el incremento de la magnetización. En este caso, $\lim_{t \rightarrow \infty} M_{ZFC}(t, t_w) = M_{eq}(T, H)$, siendo $M_{eq}(T, H)$ el valor de equilibrio de la magnetización en presencia de un campo H a la temperatura T . Si los campos magnéticos aplicados son pequeños, una predicción de la teoría de la respuesta lineal que se verifica experimentalmente es que $M_{TRM}(t) + M_{ZFC}(t) = M_{eq}$.

Tanto en un tipo de experimentos como en el otro, lo que se observa es

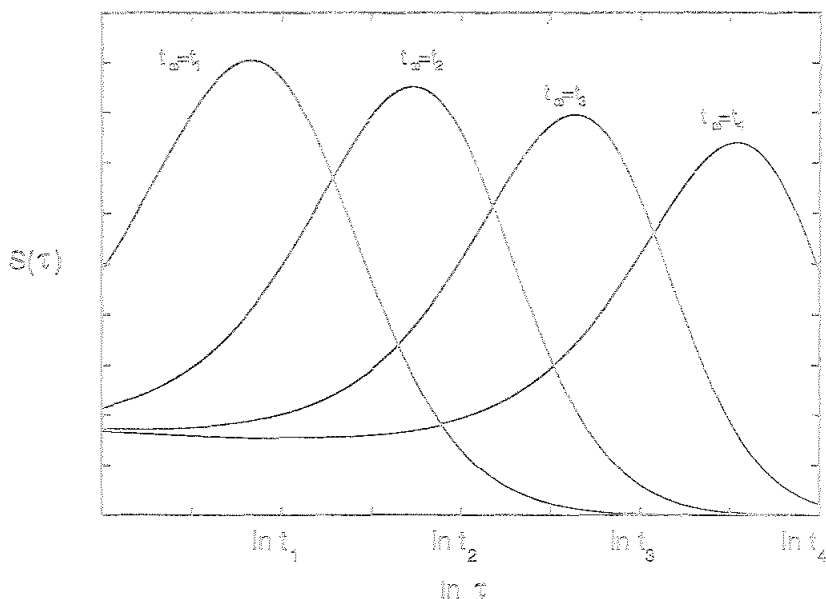


Figura 2.9: Velocidad de relajación $S(\tau)$ para los mismos valores de tiempo de espera que en la figura anterior. Se observa que aproximadamente los máximos de $S(\tau)$ se producen en $\tau \simeq t_w$.

una relajación extremadamente lenta de la magnetización, que se prolonga hasta escalas de tiempo inaccesibles a la observación experimental. Lo más característico de estas curvas de relajación es que dependen del intervalo de tiempo transcurrido desde que el sistema alcanza la temperatura T_g en el instante $t = 0$, hasta el instante $t = t_w$ en el que se elimina (experimentos TRM) o se conecta (experimentos ZFC) el campo magnético. Además, la respuesta del sistema se vuelve más y más lenta a medida que t_w aumenta, es decir, la relajación del sistema se ralentiza con su edad t_w y, en este sentido, el sistema envejece. De ahí el nombre de aging. Esto se puede apreciar en la figura 2.8 donde reproducimos cualitativamente las curvas de relajación que se obtienen en un experimento TRM, para diferentes valores del tiempo de espera t_w .

La influencia del tiempo de espera t_w aparece resaltada en la figura 2.9, donde representamos la velocidad de relajación $S(t_w + \tau, t_w) = \left(\frac{1}{H}\right) \left(\frac{\partial M_{TRM}}{\partial \ln \tau}\right)$, de nuevo para diferentes valores de t_w . Se aprecia que $S(\tau)$ tiene un máximo aproximadamente para $t \simeq t_w$.

Se han propuesto diferentes expresiones analíticas para ajustar los datos experimentales obtenidos. En un experimento TRM, para tiempos $\tau = t - t_w$ muy pequeños o del orden de t_w , una función KWW ajusta muy bien los datos experimentales [37, 38]. En cambio, en la región en la que tanto τ como t_w

son muy grandes la respuesta del sistema suele obedecer una ley de escala del tipo $R(t, t_w) \sim t^{-\mu} f(t/t_w)$, donde el exponente μ puede ser igual a cero [28]. En los experimentos ZFC la dependencia de la magnetización suele ser en potencias o logarítmica tanto de t como de t_w .

Estos comportamientos se han encontrado también en otro tipo de experimentos más complejos en los que se realiza un salto de temperatura en lugar de un cambio en el campo magnético, ó en los que se mide otra magnitud como la susceptibilidad magnética [30, 40].

2.3.3 Teorías fenomenológicas

La mayoría de las teorías fenomenológicas propuestas para explicar el fenómeno de aging, parten de la idea de que un sistema desordenado se mueve en su espacio fásico, sobre una superficie multidimensional de energía libre enormemente compleja. En la figura 2.10 podemos ver un esquema simplificado del paisaje de la energía libre de este tipo de sistemas. Todos los grados de libertad están simbólicamente representados en el eje X. Lo característico de este paisaje es que presenta un gran número de "valles" o mínimos relativos correspondientes a estados metaestables. Estos mínimos están rodeados por "montañas" o barreras de energía libre, de modo que actúan como "trampas" donde el sistema queda atrapado, produciéndose una pérdida de la ergodicidad. La evolución del sistema queda constreñida a una región particular del espacio fásico. Experimentalmente se observa que el sistema permanece congelado en un macroestado alejado del equilibrio.

Modelos de atrapamiento

Supongamos que f_0 es una energía libre umbral mínima que se requiere para saltar de un mínimo de energía libre a otro. Si llamamos f a los valores que toma la energía libre en los mínimos, para salir de un valle habrá que sobrepasar una barrera de energía $\Delta E = f_0 - f$. En los modelos teóricos de vidrios de espín, habitualmente se encuentra que los mínimos de energía libre obedecen una distribución exponencial

$$P(f) \propto e^{\alpha(f-f_0)/T}, \quad (2.43)$$

donde α es un parámetro dependiente de la temperatura T , cuyo valor oscila entre 0 y 1. Si adoptamos la aproximación de Kramers [41], el tiempo característico que se tarda en escapar de un valle de energía libre vendrá dado por

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 e^{\Delta E/T}, \quad (2.44)$$

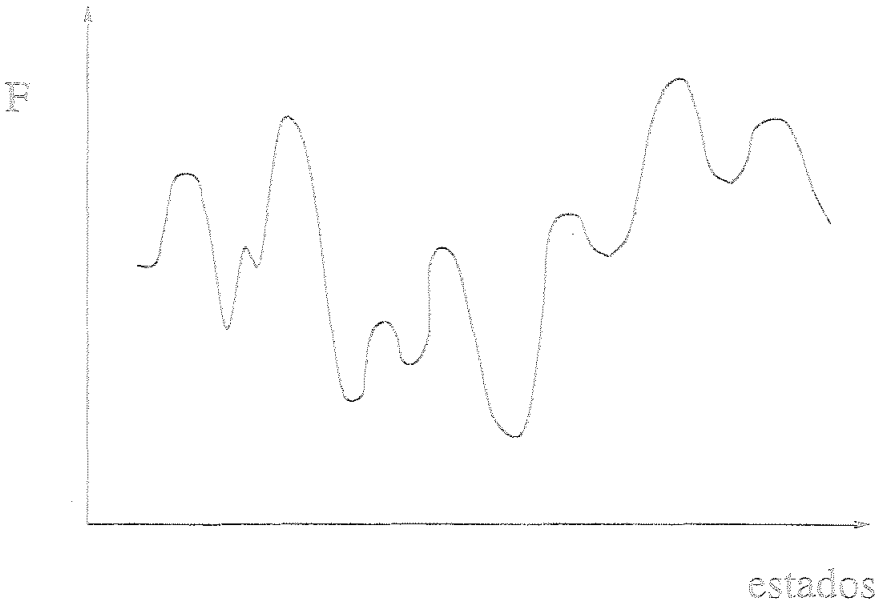


Figura 2.10: Paisaje de la energía libre de un sistema complejo como un vidrio espín. En el eje X están representados simbólicamente los microestados del sistema.

siendo \mathcal{T}_0 un tiempo microscópico. Por consiguiente, tendremos una distribución de tiempos de escape de la forma

$$\psi(\mathcal{T}) = P(f) \frac{df}{d\mathcal{T}} = C \mathcal{T}^{-(1+\alpha)}, \quad (2.45)$$

donde C es una constante de normalización. El rasgo más sobresaliente de esta distribución es que el tiempo medio de permanencia en un pozo de energía libre

$$\langle \mathcal{T} \rangle = \int_0^{\infty} d\mathcal{T} \mathcal{T} \psi(\mathcal{T}) \quad (2.46)$$

diverge, esto es, se requiere de un tiempo infinito para que el sistema explore todo el espacio fásico accesible. Esto es lo que se denomina una ruptura débil de la ergodicidad.

Para fijar ideas, centrémonos en un experimento de magnetización termorremanente. Durante un tiempo t_w , el sistema explora una región del espacio fásico asociada a un cierto valor neto de la magnetización, ya que está presente un campo magnético H . De todos los estados metaestables que el sistema visita durante el intervalo t_w , el estado de menor energía libre estará caracterizado por el mayor tiempo de atrapamiento, \mathcal{T}_{max} . Un primer resultado interesante de esta teoría es

$$\mathcal{T}_{max} \simeq t_w, \quad (2.47)$$

es decir, el mínimo de energía libre más profundo que encuentra el sistema, lo atrapa durante un tiempo del orden del tiempo de espera total.

Cuando se desconecta el campo, la energía libre de los estados metaestables explorados sube una cantidad $+MH$. El sistema debe entonces evolucionar hacia regiones del espacio fásico de magnetización nula. Pero también puede continuar explorando mínimos más y más profundos mientras sucede la relajación. Si llamamos p a la probabilidad de que la magnetización relaje cuando el sistema escapa de un pozo de energía libre, la velocidad de relajación puede estimarse de la forma

$$\frac{dM}{M} \simeq -p \langle 1/\mathcal{T} \rangle dt. \quad (2.48)$$

De la expresión anterior en el límite $t \ll t_w$ se obtiene un régimen de relajación KWW

$$M(t) = M_0 \exp \left[-\frac{\gamma}{1-x} \left(\frac{t}{t_w} \right)^{1-x} \right], \quad (2.49)$$

donde γ es un parámetro de la teoría dependiente de p y de x . En cambio, para $t \gg t_w$ lo que resulta es un decaimiento de tipo algebraico

$$M(t) \sim (t/t_w)^{-\gamma}, \quad (2.50)$$

en coherencia con los resultados de los experimentos. En este modelo, pues, aparecen dos regímenes de relajación estrechamente relacionados, ya que el exponente γ de la ecuación (2.50) se necesita también en la función KWW (2.49) para describir la parte inicial de la relajación. Además, en ambos regímenes la magnetización $M(t, t_w)$ resulta ser una función únicamente de t/t_w .

En conclusión, el modelo de atrapamiento propuesto por Bouchaud [28] muestra que la aparición de aging no exige una verdadera pérdida de ergodicidad, en el sentido de una ruptura del espacio fásico en regiones mutuamente inaccesibles, separadas por barreras energéticas de altura infinita. Es suficiente una pérdida débil de ergodicidad para que el sistema presente aging. Para ello, basta con que la distribución de tiempo de atrapamiento en los estados metaestables decaiga de modo suficientemente lento como para que su valor medio diverja. El sistema, entonces, requerirá de un tiempo infinito para explorar todo el espacio fásico accesible.

Modelos jerárquicos

Este tipo de modelos se basa en la idea de que los grados de libertad del sistema no relajan de manera independiente, en paralelo, sino secuencialmente,

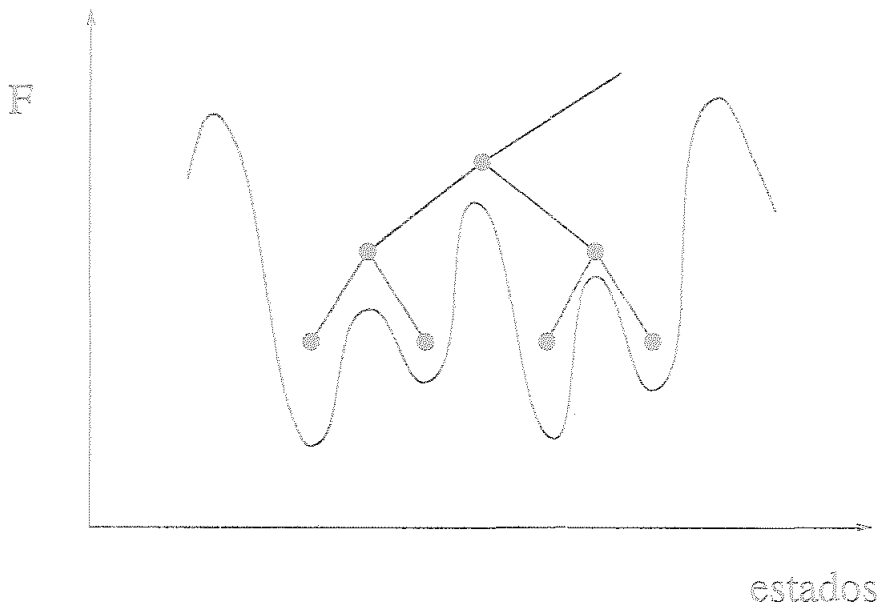


Figura 2.11: Modelo jerárquico en forma de camino aleatorio con estructura de árbol invertido. Cada nudo del árbol representa un gran número de microestados que difieren muy poco en su energía libre.

es decir, según una jerarquía que impone restricciones a la dinámica [42]. Dicho de otra manera, los grados de libertad están organizados en una serie de niveles jerárquicos, de modo que los grados de un nivel determinado n no pueden evolucionar hasta que los del nivel inmediatamente inferior $n - 1$ toman un determinado valor. Esta imagen está directamente inspirada en el modo como tienen lugar los procesos de relajación en la realidad. Por ejemplo, la creación de un hueco permite el movimiento de un átomo, que a su vez da lugar al reordenamiento de un grupo de átomos y así sucesivamente.

En el tratamiento que realiza Sibani [43] de esta clase de modelos, la idea de una jerarquía de grados de libertad se plasma en una imagen de camino aleatorio con una estructura de árbol invertido. Cada nudo del camino aleatorio representa un valle de la superficie de energía libre en el espacio fásico, una región de tamaño κ donde el sistema puede moverse con un coste energético muy pequeño y quedar atrapado (ver figura 2.11). Moverse de un mínimo local a otro exige saltar las barreras energéticas que los separan a través de las posibles conexiones que existan entre las diferentes ramas del árbol. Para describir este movimiento Sibani utiliza la dinámica de Metrópolis. Como cada nivel de nudos está separado del inferior por una energía Δ , la probabilidad de subir de nivel, a una cierta temperatura T , es $\kappa e^{-\Delta/(k_B T)}$, mientras que la probabilidad de bajar es siempre 1.

Dentro de la teoría de la respuesta lineal, la relajación de la magnetización se relaciona directamente con su función de autocorrelación temporal. Puesto que el fenómeno de aging ocurre a baja temperatura, la contribución principal va a provenir de las correlaciones entre dos nudos de mínima energía. La hipótesis fundamental que se hace en este modelo consiste en suponer que esas correlaciones decaen linealmente con la distancia entre dichos nudos. Se obtiene así una expresión muy complicada para la magnetización que no merece la pena transcribir, pero que reproduce cualitativamente bien su comportamiento en un experimento ZFC. La magnetización relaja muy lentamente presentando una dependencia algebraica tanto de τ como de t_w . Su derivada $\frac{\partial M}{\partial \ln \tau}$ refleja también la influencia del tiempo de espera, reproduciendo el máximo que se observa experimentalmente para $\tau \simeq t_w$.

Modelos basados en estructuras de dominios magnéticos

En esta clase de modelos la idea fundamental es la coexistencia de diferentes dominios magnéticos en un estado de no equilibrio. En equilibrio termodinámico, a una temperatura T en un campo H , un vidrio de espín está compuesto por un único dominio cuyas correlaciones específicas (T, H) tienen un alcance infinito. Por el contrario, un estado de no-equilibrio se puede imaginar compuesto por un conjunto de dominios de tamaños s variables, cuyas correlaciones internas (T, H) se pierden fuera de sus fronteras.

En el modelo propuesto por Koper y Hilhorst [30] en el que nos vamos a centrar, junto al tamaño s de los dominios, ellos introducen otra longitud característica que denominan longitud de solapamiento, $l(\Delta T, \Delta H)$. Se trata de la escala de longitud sobre la que dos estados de equilibrio, que difieren en ΔT y ΔH , son prácticamente indistinguibles. Lógicamente $l(\Delta T, \Delta H)$ diverge cuando $\Delta T, \Delta H \rightarrow 0$.

Cuando en un experimento el campo H o la temperatura T varían en el tiempo, aparecerán simultáneamente en el mismo sistema dominios (T, H) para más de un valor de T y de H . La evolución temporal de un dominio (T_1, H_1) dependerá esencialmente de la competencia entre las dos longitudes características que hemos definido: el tamaño $s(t)$ del dominio y la longitud de solapamiento $l(T(t) - T_1, H(t) - H_1)$. En particular, el tamaño $s(t)$ de un dominio es un proceso estocástico cuya dinámica va a estar determinada por dos reglas:

- i) el tamaño $s(t)$ de un dominio (T_1, H_1) crecerá siempre que $s(t) < l(T(t) - T_1, H(t) - H_1)$.
- ii) Por otro lado, si en un instante dado $s(t) > l(T(t) - T_1, H(t) - H_1)$ el dominio decrecerá hasta un tamaño $l(T(t) - T_1, H(t) - H_1)$ con una

probabilidad τ_b^{-1} por intervalo Δt . La cantidad τ_b es el tiempo de relajación característico de un dominio de tamaño $l(T(t) - T_1, H(t) - H_1)$.

En un experimento típico de aging el sistema es enfriado en $t = 0$ hasta una temperatura $T < T_g$, permaneciendo después a temperatura T constante. El campo magnético es la magnitud que va a variar en el tiempo, de acuerdo con una ley del tipo

$$H(t) = \begin{cases} H_0 & (t \leq t_w) \\ H_1 = H_0 - \Delta H & (t > t_w) \end{cases}, \quad (2.51)$$

donde, por ejemplo, para un experimento TRM $H_1 = 0$. La longitud de solapamiento dependerá, por tanto, solamente de ΔH . Se puede argumentar que obedecerá la ley de escala

$$l_{\Delta H} \sim |\Delta H|^{-2/(d-2y)} \quad (2.52)$$

siendo y una constante y d la dimensión del sistema. Asumiendo que la relajación en los dominios se puede describir mediante una respuesta lineal a los cambios en el campo magnético, la magnetización del sistema vendrá dada por

$$M(t) = M(0) + N\chi_{eq} \int_0^t dt' G(t, t') \dot{H}(t'), \quad (2.53)$$

donde N es el número de espines, χ_{eq} la susceptibilidad de equilibrio y $G(t, t')$ la función respuesta. Introduciendo una función de relajación

$$R(t, t') = 1 - G(t, t'), \quad (2.54)$$

tenemos

$$M(t) = N\chi_{eq}H(t) - N\chi_{eq} \int_0^t dt' R(t, t') \dot{H}(t'). \quad (2.55)$$

En particular, teniendo en cuenta (2.51), la magnetización TRM será

$$M_{TRM}(t, t_w) = M(t) - N\chi_{eq}H(t) = N\chi_{eq} \Delta H R(t, t_w) \quad (t > t_w). \quad (2.56)$$

El cálculo de $M_{TRM}(t, t_w)$ se reduce, pues, al conocimiento de la función de relajación $R(t, t_w)$ para $t > t_w$. Koper y Hilhorst argumentan que $R(t, t_w)$ ha de ser una funcional del tamaño medio característico de los dominios, $\bar{s}(t)$, y que se puede escribir de la forma

$$R(t, t_w) = R_{eq}(t - t_w) F(t, t_w; [\bar{s}(t')]) \quad (2.57)$$

con $t_w < t' < t$. Experimentalmente se sabe que

$$R_{eq}(\tau) = \left(1 + \frac{\tau}{t_0}\right)^{-\alpha} \quad (2.58)$$

donde α es un exponente dependiente de la temperatura y t_0 es un tiempo microscópico. Por otro lado, la función $F(t, t_w; [\bar{s}(t')])$ se puede estimar de la siguiente manera

$$F(t, t_w; [\bar{s}(t')]) = \exp \left[- \int_{t_w}^{t_w + \tau} dt' \frac{1}{\tau_{relax}[\bar{s}(t')]} \right], \quad (2.59)$$

donde $\tau_{relax}(s)$ es el tiempo característico de relajación en un dominio de tamaño s , que se supone sigue la ley de escala

$$\tau_{relax}(s) = t_1 \left(\frac{s}{a}\right)^z, \quad (2.60)$$

siendo t_1 un tiempo microscópico, a el espaciado típico entre espines y z una constante. Por otra parte, las leyes de crecimiento de dominios en sistemas desordenados nos proporcionan

$$s(t) = a \left(\frac{t}{t_2}\right)^p, \quad (2.61)$$

siendo t_2 otro tiempo microscópico y p otra constante. Tras el enfriamiento del sistema, el tamaño $s(t)$ de un dominio (T, H_1) comenzará a crecer de acuerdo con la ecuación (2.61). Si la perturbación del campo, ΔH , es muy pequeña podemos suponer que en $t = t_w$, $\bar{s}(t_w) < l(\Delta H)$, de modo que para $t > t_w$ la ley de crecimiento (2.61) seguirá siendo válida. Entonces, sustituyendo las ecuaciones (2.60) y (2.61) en (2.59) se obtiene

$$F(t, t_w; [\bar{s}(t')]) = \exp \left\{ - \frac{t_2^{pz}}{t_1(1-pz)} [(t_w + \tau)^{1-pz} - t_w^{1-pz}] \right\}, \quad (2.62)$$

lo que conduce a

$$M_{TRM}(\tau, t_w) = N \chi_{eq} \Delta H \left(1 + \frac{\tau}{t_0}\right)^{-\alpha} \times \exp \left\{ - \frac{t_2^{pz}}{t_1(1-pz)} [(t_w + \tau)^{1-pz} - t_w^{1-pz}] \right\}. \quad (2.63)$$

Esta expresión es el resultado principal de la teoría. Da cuenta de la influencia del tiempo de espera en la relajación y de la existencia de un máximo de la velocidad de la relajación para $\tau \simeq t_w$. La teoría predice también cuando

aparecerán efectos no lineales. Si ΔH es suficientemente grande como para que $\bar{s}(t_w) > l(\Delta H)$, el crecimiento de los dominios va a quedar detenido en el intervalo $(0, t_w)$ y $\bar{s}(t)$ dependerá de ΔH . Esta es la forma en que la relajación se vuelve no lineal en ΔH . En consecuencia, mientras mayor sea el tiempo de espera, menor es la perturbación que se precisa para provocar efectos no lineales.

2.3.4 Aging en algunos modelos sin desorden

Hasta ahora, hemos tratado el fenómeno de aging solamente en relación con sistemas desordenados. Recientemente, sin embargo, se ha comenzado a estudiar este efecto en sistemas que no presentan desorden. El primer estudio de este tipo que conocemos fue realizado por W. Krauth [35] con un modelo de N espines con interacciones de largo alcance entre 4 espines. En este modelo la energía de una configuración viene dada por

$$H = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N-1} \left[\sum_{i=1}^{N-k} \sigma_i \sigma_{i+k} \right]^2, \quad (2.64)$$

siendo σ_i el valor del espín i -ésimo. Este sistema se caracteriza porque presenta un comportamiento vítreo. Cuando se le somete a un programa de enfriamiento, queda congelado en un estado metaestable a una temperatura que depende de la velocidad de enfriamiento. Además, en el régimen de bajas temperaturas, la función de autocorrelación $C(t_w + \tau, t_w) = \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i(t_w + \tau) \sigma_i(t_w) \rangle$ muestra aging incluso para tiempos de espera muy grandes. Sobre una escala τ/t_w todas las curvas de la función de autocorrelación para diferentes tiempos de espera, se superponen sobre una única curva que decae con una dependencia en forma de potencia de τ/t_w .

El hamiltoniano de la ecuación (2.64) puede reescribirse de la forma

$$H = \sum_{i \neq j} \frac{J_{ij}}{\sqrt{N}} \sigma_i \sigma_j, \quad (2.65)$$

con $J_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sigma_{i+k} \sigma_{j+k}$. La ecuación (2.65) permite interpretar el modelo como un modelo de Ising, en el que los acoplamientos entre parejas de espines están determinados por los propios espines [44]. A baja temperatura los espines $\{\sigma_i\}$ representarían grados de libertad "rápidos" que generan acoplamientos efectivos aleatorios J_{ij} , que evolucionan mucho más lentamente. Es decir, a temperaturas bajas los acoplamientos J_{ij} pueden ser considerados como variables congeladas, y el sistema en su conjunto como un vidrio de espín autoinducido.

El modelo Backgammon, que describimos en la sección 2.2.4, es otro ejemplo de sistema no desordenado con comportamiento vítreo que también presenta aging. El modelo BG tiene la particularidad de que, a diferencia de los vidrios de espín y del modelo anteriormente citado, no presenta transición dinámica excepto a la temperatura $T = 0$. En consecuencia, a temperatura $T > 0$ la función de correlación de la energía $C(t_w + \tau, t_w)$, para tiempos t_w suficientemente grandes, depende únicamente de la diferencia de tiempos τ . Es más, $C(t_w + \tau, t_w)$ decae exponencialmente con un tiempo medio de relajación bien descrito por una ley Vogel-Fulcher. Solamente a $T = 0$ aparece aging en un régimen asintótico, diferente de un transitorio ordinario hacia el equilibrio. Concretamente, a $T = 0$ se encuentra de nuevo la ley de escala

$$C(t_w + \tau, t_w) = f(\tau/t_w). \quad (2.66)$$

El estudio analítico de la función de correlación a $T = 0$ es bastante complejo [45]. La dinámica del modelo a esa temperatura se puede escribir en forma de camino aleatorio. Utilizando entonces la técnica de la función generatriz, en el límite $t \rightarrow \infty, t_w \rightarrow \infty$, se obtiene

$$C(t, t_w) \simeq \frac{1}{\sqrt{t/t_w}} \left[1 - \frac{\ln t/t_w}{\ln t_w} + \mathcal{O}((\ln t_w)^{-2}) \right], \quad (2.67)$$

que concuerda con los resultados de simulación de Monte Carlo del modelo. Obsérvese que, otra vez, la dependencia en t/t_w aparece en forma de una ley de potencia.

Capítulo 3

Relajación e histéresis en un modelo con barreras puramente entrópicas

3.1 Introducción

El estudio del comportamiento vítreo ha sido un campo de investigación muy activo en los últimos años. En el capítulo anterior hemos repasado algunas de las principales propiedades que presentan los vidrios reales, y comentado varios modelos microscópicos que muestran semejanzas con ellos. En particular, hemos visto que en los experimentos de relajación, la función de respuesta lineal de los vidrios muestra un comportamiento no exponencial, encontrándose habitualmente un decaimiento del tipo KWW (Kohlrausch-Williams-Watts). Asimismo, cuando se les somete a procesos de enfriamiento continuo aparece un fenómeno denominado transición vítrea de laboratorio. El sistema abandona el estado de equilibrio, quedando “congelado” en un estado metaestable. Esta transición es un fenómeno puramente dinámico, asociado a un rápido incremento de los tiempos de relajación, a medida que la temperatura desciende. Cuando el sistema se vuelve a calentar retorna al equilibrio, pero lo hace a través de un camino diferente al que siguió durante el proceso de enfriamiento, apareciendo así un fenómeno de histéresis.

Hay una gran variedad de modelos que tratan de explicar el comportamiento vítreo. El modelo más sencillo es un sistema de dos niveles (TLS), donde debe sobrepasarse una barrera energética debe ser sobrepasada para alcanzar el estado fundamental del sistema [12, 13]. En algunos modelos, el aumento del tiempo de relajación está asociado a la introducción de efectos cooperativos en la dinámica del sistema [46], pero sigue existiendo una

barrera energética que separa el estado fundamental de los excitados. Esta barrera es el ingrediente esencial que origina la divergencia de los tiempos de relajación a bajas temperaturas.

Por otra parte, desde hace mucho tiempo [7], es sabido que la entropía juega un papel muy importante en la descripción del comportamiento vítreo. Recientemente, Ritort [15, 21] ha propuesto un modelo sin barreras energéticas que reproduce gran parte de la fenomenología vítrea. En el modelo, el sistema siempre puede alcanzar el estado fundamental sin necesidad de saltar sobre ningún tipo de barrera energética. La divergencia de los tiempos de relajación aparece debido a que la energía sólo decrece a lo largo de un número muy pequeño de direcciones o caminos en el espacio fásico. La relajación es muy lenta porque requiere que el sistema explore en detalle toda una región muy amplia del espacio fásico, hasta encontrar el camino que conduce al estado fundamental. Es decir, el comportamiento vítreo surge, no por la presencia de barreras puramente energéticas, sino por la contribución entrópica a la diferencia de energía libre que separa el estado fundamental de los estados excitados.

Debido a las reglas que rigen su dinámica, el modelo de Ritort es conocido también como modelo Backgammon (BG). Una interpretación posible del modelo consiste en visualizarlo como una red bidimensional con una partícula en cada nudo. Existe además un mecanismo externo que hace que las partículas tiendan a agregarse en dirección perpendicular a la red. Las partículas que permanecen solas en un nudo de la red la red tienen una energía mayor que aquellas que se agregan, de modo que el estado fundamental de mínima energía se alcanza cuando todas las partículas forman un único agregado en un nudo dado. Puesto que todos los nudos son equivalentes, este estado tiene una degeneración igual al número de nudos. La dinámica del sistema se define mediante un proceso de Markov en el que cada partícula puede saltar a cualquier nudo, con probabilidades de transición dadas por la dinámica de Metrópolis. Se trata pues de un modelo de campo medio, ya que la configuración espacial de los nudos en el plano no juega ningún papel. Las aproximaciones de tipo campo medio no son adecuadas para describir la relajación debida a barreras puramente energéticas en los vidrios reales estructurales, debido a los procesos de nucleación que tienen lugar. Sin embargo, tal y como señala el propio Ritort [15], el efecto de las barreras entrópicas no tiene por qué depender fuertemente del alcance de las interacciones y, por tanto, la información obtenida con este tipo de modelos puede ser también relevante en el caso de interacciones locales de corto alcance.

En este capítulo introduciremos un modelo que retiene las principales características del modelo BG, esto es, la ausencia de barreras energéticas separando el estado fundamental, pero que permite un tratamiento analítico

de la dinámica. El modelo (sección 3.2) consiste en un sistema con un número n variable de partículas. El estado fundamental es el estado sin partículas $n = 0$, mientras que el resto de los estados, con $n > 0$, tienen la misma energía ϵ . La estática de éste modelo coincide con la del modelo BG si en éste se consideran las partículas indistinguibles [47]. La dinámica la formulamos por medio de una ecuación maestra con probabilidades de transición que cumplen balance detallado. En la sección 3.3 mostraremos que la ecuación maestra puede resolverse de modo exacto para el caso de procesos a temperatura constante, permitiéndonos la identificación de los mecanismos que llevan a una relajación no exponencial, así como a la divergencia de los tiempos de relajación. En los procesos de enfriamiento continuo aparecen, de modo natural, los modos de relajación de la ecuación maestra y el tiempo medio de relajación de la energía como los parámetros adecuados para caracterizar la transición vítrea de laboratorio así como la temperatura de la transición, respectivamente. Este es el contenido de la sección 3.5.1. Tras enfriar el sistema, lo sometemos a un proceso de calentamiento. En la sección 3.5.2 ponemos de manifiesto cómo el efecto de histéresis, tan característico de los vidrios, puede entenderse en términos de la tendencia del sistema hacia una curva "normal" [24]. La existencia de esta curva normal es una predicción bastante fuerte de los modelos con dinámica formulada en términos de ecuación maestra. El que exista o no esta curva normal en los vidrios reales estructurales es aún una cuestión abierta.

Los resultados que se obtienen en este capítulo son semejantes a los derivados en otros tipos de modelos, en particular, a los obtenidos a partir del modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber [17]. A este respecto cabe decir que el modelo de Ising es relevante en el contexto de los vidrios estructurales, ya que se ha probado que describe la evolución de la configuración de un sistema monodimensional de partículas con interacciones anarmónicas y que compiten entre sí [48]. Aunque en el modelo estudiado en la referencia [17] existen barreras energéticas, el comportamiento vítreo aparece en ambos casos por razones similares. Probablemente, así ocurre con cualquier otro modelo que muestre comportamiento vítreo, en tanto su dinámica sea descrita por una ecuación maestra.

3.2 El modelo. Propiedades de equilibrio.

Como hemos dicho, el modelo que vamos a considerar es un sistema con un número n variable de partículas. El valor de n caracteriza totalmente el estado del sistema. El estado vacío, $n = 0$, tiene energía $\epsilon_0 = 0$, mientras que el resto de los estados con $n > 0$ tienen la misma energía $\epsilon_n = \epsilon$. El

sistema está en contacto con un foco térmico y de partículas caracterizado por una temperatura T y una fugacidad $\zeta \equiv \exp(-\alpha)$. Por consiguiente, la probabilidad de equilibrio de encontrar al sistema en el estado n será

$$p_n^{(0)} = C e^{-\beta \epsilon_n} e^{-\alpha n}, \quad (3.1)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$, siendo k_B la constante de Boltzman. La constante C se determina a través de la condición de normalización

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n^{(0)} = 1. \quad (3.2)$$

Por tanto,

$$C^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n - \alpha n} = 1 + e^{-\beta \epsilon} \frac{e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}}, \quad (3.3)$$

de donde

$$C = \frac{1 - e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}(1 - e^{-\beta \epsilon})}. \quad (3.4)$$

Supongamos, ahora, que el foco es tal que el número medio de partículas en equilibrio es la unidad, independientemente de la temperatura, es decir,

$$\langle n \rangle_0 = \sum_{n=0}^{\infty} n p_n^{(0)} = 1. \quad (3.5)$$

Esto nos proporciona la siguiente relación entre la fugacidad y la temperatura

$$1 = C \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\beta \epsilon_n - \alpha n} = C e^{-\beta \epsilon} \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}. \quad (3.6)$$

Sustituyendo C por su valor, ecuación (3.4), resulta

$$e^{-\beta \epsilon} = (e^{\alpha} - 1)^2, \quad (3.7)$$

con lo que despejando α se obtiene

$$\alpha = \ln \left(1 + e^{-\beta \epsilon / 2} \right). \quad (3.8)$$

Expresiones de este tipo son típicas del paso de una descripción en el colectivo canónico a una descripción en el colectivo gran canónico. En este proceso se exige al colectivo gran canónico reproducir correctamente el número de partículas del sistema. Ayudándonos de la relación (3.8), la ecuación (3.4) se reduce a

$$C = \frac{1 - e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha} [1 - (e^{\alpha} - 1)^2]} = \exp(-\alpha), \quad (3.9)$$

y la distribución de equilibrio puede escribirse entonces como

$$\begin{aligned} p_0^{(0)} &= e^{-\alpha} \\ p_n^{(0)} &= e^{-\beta\epsilon - \alpha(n+1)}, \quad n \geq 1. \end{aligned} \quad (3.10)$$

La introducción de un foco verificando la ecuación (3.5) está inspirada en el modelo Backgammon [15] y en una variación del mismo estudiada en las referencias [47]. En estos modelos N partículas pueden ocupar N diferentes "ábacos" $r = 1, \dots, N$. Mientras que en el modelo BG original las partículas son distinguibles, en una modificación posterior [47] se consideran como indistinguibles. En ambos casos, excepto por una constante aditiva, la energía de una configuración dada es proporcional al número de ábacos ocupados. No hay límite en el número de partículas n_r que puede haber en un ábaco particular r , excepto la restricción que resulta de que el número total de partículas es constante, $\sum_r n_r = N$. Puesto que todos los ábacos son equivalentes, el número medio de partículas en cada uno de ellos cuando el sistema está en equilibrio es la unidad.

La estática del modelo se obtiene de forma directa a partir de la distribución de equilibrio, ecuación (3.10). La energía media es

$$\langle E \rangle_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n p_n^{(0)} = \epsilon (1 - p_0^{(0)}) = \epsilon \frac{e^{-\beta\epsilon/2}}{1 + e^{-\beta\epsilon/2}}, \quad (3.11)$$

y sus fluctuaciones

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle_0 - \langle E \rangle_0^2 = \epsilon^2 \frac{e^{-\beta\epsilon/2}}{(1 + e^{-\beta\epsilon/2})^2}. \quad (3.12)$$

Otra magnitud de equilibrio interesante es la dispersión del número de partículas. Teniendo en cuenta que

$$\langle n^2 \rangle_0 = e^{-\beta\epsilon - \alpha} \sum_{n=0}^{\infty} n^2 e^{-\alpha n} = e^{-\beta\epsilon - \alpha} \frac{e^{-\alpha}(1 + e^{-\alpha})}{(1 - e^{-\alpha})^3} = 2e^{\beta\epsilon/2} + 1, \quad (3.13)$$

resulta

$$\sigma_N^2 = \langle n^2 \rangle_0 - \langle n \rangle_0^2 = 2e^{\beta\epsilon/2}. \quad (3.14)$$

Esta cantidad diverge en el límite de baja temperatura, en el que la mayoría de la probabilidad se acumula en el estado fundamental. Por otra parte, en ese límite la probabilidad de los estados excitados decae lentamente mientras $n = \mathcal{O}(\alpha^{-1})$. Por tanto, tiene sentido considerar una longitud de correlación efectiva asociada a la divergencia de las fluctuaciones en el número de partículas.

Finalmente, para la entropía de equilibrio se tiene

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_{n=0}^{\infty} p_n^{(0)} \ln p_n^{(0)} = \alpha e^{-\alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} [-\beta\epsilon - \alpha(n+1)] e^{-\beta\epsilon - \alpha(n+1)}. \quad (3.15)$$

El sumatorio anterior se puede efectuar sin dificultad. Utilizando además la ecuación (3.8) y simplificando convenientemente, la entropía de equilibrio como función de la temperatura resulta ser

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_{n=0}^{\infty} p_n^{(0)} \ln p_n^{(0)} = 2 \ln(1 + e^{-\beta\epsilon/2}) + \beta\epsilon \frac{e^{-\beta\epsilon/2}}{1 + e^{-\beta\epsilon/2}}. \quad (3.16)$$

Esta expresión es siempre positiva, excepto en el límite de temperatura cero en el que se anula. Además, coincide con la entropía por ábaco en el modelo BG con partículas indistinguibles. Carece, pues, del comportamiento patológico que presenta la entropía en el modelo BG con partículas distinguibles, donde se vuelve negativa a temperaturas bajas [15, 47].

La coincidencia de la expresión (3.16) con la entropía por ábaco del modelo BG con partículas indistinguibles no es una mera casualidad. Es consecuencia de un resultado más general que probamos en el apéndice A: la equivalencia entre las propiedades de equilibrio de dicho modelo y las del modelo que acabamos de introducir. Aunque una discusión detallada la dejemos para el apéndice mencionado, señalemos que la idea consiste en centrarse en uno sólo de los ábacos, considerando el resto como un baño en el límite $N \rightarrow \infty$. La condición fijada por la ecuación (3.8) garantiza que dicho límite se toma manteniendo el número de ábacos igual al de partículas.

3.3 Dinámica del modelo

Los procesos dinámicos elementales que consideraremos son la llegada y la salida de una partícula al sistema. Por tanto, la evolución del sistema corresponde a un proceso de un paso [49] de ecuación maestra

$$\frac{dp_n}{dt} = r_{n+1}p_{n+1} + g_{n-1}p_{n-1} - (r_n + g_n)p_n, \quad (3.17)$$

donde $p_n(t)$ es la probabilidad de que el sistema tenga n partículas en el instante t , r_n es la probabilidad de transición del estado n al $n - 1$ (pérdida de una partícula), y g_n la probabilidad de transición del estado n al $n + 1$ (ganancia de una partícula). Como es lógico, el estado $n = 0$ es una frontera reflectante,

$$r_0 = 0. \quad (3.18)$$

Por otra parte, puesto que no queremos introducir ningún tipo de barrera energética que obstaculice la relajación del sistema al estado fundamental, tomaremos

$$r_n = \nu, \quad n > 0, \quad (3.19)$$

donde ν es un parámetro constante con dimensiones de frecuencia. Las probabilidades de transición g_n las elegimos de modo que se cumpla la condición de balance detallado, esto es

$$\begin{aligned} g_0 &= \nu e^{-\beta\epsilon - \alpha}, \\ g_n &= \nu e^{-\alpha}, \quad n > 0. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Como el estado fundamental se puede alcanzar a cualquier temperatura sin necesidad de sobrepasar ninguna barrera energética, sólo podrá aparecer un posible comportamiento vítreo en el sistema por la acción de barreras de tipo entrópico. ¿De dónde surgen estas barreras en el modelo? El único estado desde el que la energía puede disminuir en nuestro sistema es el estado excitado $n = 1$. Este nudo juega, pues, el papel de un cuello de botella que el sistema ha de encontrar para poder relajarse al estado fundamental. A bajas temperaturas $\alpha \rightarrow 0$, de acuerdo con la ecuación (3.8), y las probabilidades de transición se comportan de la forma

$$g_n \simeq r_n = \nu, \quad n > 0, \quad (3.21)$$

$$g_0 \simeq \nu e^{-\beta\epsilon}. \quad (3.22)$$

En esta región de temperaturas bajas, la probabilidad de encontrar al sistema en un estado excitado lejos de $n = 1$ es del mismo orden que p_1 , mientras n sea del orden de α^{-1} . Cabe esperar, entonces, que los tiempos de relajación diverjan ya que el camino aleatorio que el sistema realiza entre los estados excitados se vuelve simétrico, y esto hace que necesite una cantidad muy grande de tiempo para relajarse desde los estados $n = \mathcal{O}(\alpha^{-1})$. De hecho, esta divergencia está directamente relacionada con la divergencia de las fluctuaciones en el número de partículas cuando $T \rightarrow 0$. Es decir, la idea es que, si la temperatura no es baja, el sistema no tiene dificultad en hallar el cuello de botella. Existe un arrastre en el camino aleatorio que lo "guía" hasta el estado fundamental. Pero cuando la temperatura baja, ese arrastre se pierde y entonces el sistema emplea mucho tiempo explorando el espacio fásico disponible hasta encontrar el cuello de botella.

Muy recientemente, se han propuesto varios modelos de camino aleatorio [22, 45] que estudian la dinámica del modelo BG a temperatura cero. Para situar adecuadamente nuestro trabajo en este contexto, es importante subrayar, en primer lugar, que en nuestro modelo estudiaremos la dinámica

a temperatura finita. Y, en segundo lugar, que nosotros hacemos uso de una descripción en el colectivo gran canónico en vez de emplear el colectivo canónico. Por esta razón, nuestro camino aleatorio no es simétrico, excepto en el límite $T \rightarrow 0$, en el que se vuelve equivalente al "modelo B" de la referencia [22]. Por otra parte, nuestro objetivo no es proponer un modelo que reproduzca exactamente la dinámica del modelo BG. Simplemente queremos retener sus características principales en un modelo soluble, que nos permita identificar los mecanismos que conducen a un comportamiento vítreo con barreras puramente entrópicas.

Si introducimos las probabilidades de transición, ecuaciones (3.18)-(3.20), en la ecuación (3.17), obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p_n &= p_{n+1} + e^{-\alpha} p_{n-1} - (1 + e^{-\alpha}) p_n \quad (n > 1), \\ \frac{d}{dt} p_1 &= p_2 + e^{-\alpha - \beta \epsilon} p_0 - (1 + e^{-\alpha}) p_1, \\ \frac{d}{dt} p_0 &= p_1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon} p_0, \end{aligned} \quad (3.23)$$

donde hemos tomado la constante ν que aparece en las probabilidades de transición igual a la unidad, con el fin de adoptar una escala adimensional de tiempo. Por supuesto, es fácil comprobar que la distribución de equilibrio de nuestro modelo, ecuación (3.10), coincide con la solución estacionaria de la ecuación (3.23), es decir, es un autovector de la ecuación maestra con autovalor $\lambda = 0$.

En el caso de que la temperatura sea constante, la ecuación maestra (3.23) se puede resolver mediante el procedimiento estándar de introducir el desarrollo en autovectores [49]. La ecuación de los autovalores y autovectores es

$$\begin{aligned} -\lambda \xi_n &= \xi_{n+1} + e^{-\alpha} \xi_{n-1} - (1 + e^{-\alpha}) \xi_n \quad (n > 1), \\ -\lambda \xi_1 &= \xi_2 + e^{-\alpha - \beta \epsilon} \xi_0 - (1 + e^{-\alpha}) \xi_1, \\ -\lambda \xi_0 &= \xi_1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon} \xi_0, \end{aligned} \quad (3.24)$$

donde ξ_n es la componente n -ésima de un autovector cuyo autovalor es $-\lambda$. Hemos escrito los autovalores como $-\lambda$ con el fin de que λ sea positivo, ya que los autovalores de una ecuación maestra que cumple balance detallado son siempre negativos o cero (autovalor correspondiente a la distribución de equilibrio). Puesto que la ecuación (3.24) es una ecuación en diferencias con coeficientes constantes, sabemos que sus soluciones son de la forma

$$\xi_n = ar^n \quad (n > 1), \quad (3.25)$$

donde r es una solución de la ecuación

$$r^2 - (1 + e^{-\alpha} - \lambda)r + e^{-\alpha} = 0. \quad (3.26)$$

Las dos soluciones de la ecuación (3.26) verifican

$$r_1 + r_2 = 1 + e^{-\alpha} - \lambda, \quad (3.27)$$

$$r_1 r_2 = e^{-\alpha}. \quad (3.28)$$

Para obtener un conjunto completo de autofunciones escogemos

$$r_1 = e^{-\alpha/2} e^{iq}, \quad (3.29)$$

$$r_2 = e^{-\alpha/2} e^{-iq}, \quad (3.30)$$

con $0 \leq q \leq \pi$, de forma que, utilizando la ecuación (3.27), resulta que los autovalores del problema son

$$\lambda(q) = 1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} \cos q = 2e^{-\alpha/2} \left(\cosh \frac{\alpha}{2} - \cos q \right), \quad (3.31)$$

mientras que para los autovectores ($n \geq 1$), se tiene

$$\xi_n(q) = a(q) e^{-\frac{\alpha}{2}n} e^{inq} + b(q) e^{-\frac{\alpha}{2}n} e^{-inq} = e^{-\frac{\alpha}{2}n} [a(q) e^{inq} + b(q) e^{-inq}]. \quad (3.32)$$

Los coeficientes $a(q)$ y $b(q)$ no son independientes, sino que están relacionados a través de las ecuaciones para ξ_1 y ξ_0 ,

$$e^{-\alpha}(a e^{i2q} + b e^{-i2q}) - 2e^{-\alpha/2} \cos q e^{-\alpha/2}(a e^{iq} + b e^{-iq}) + e^{-\alpha-\beta\epsilon} \xi_0 = (3.33)$$

$$e^{-\alpha/2}(a e^{iq} + b e^{-iq}) - (e^{-\alpha-\beta\epsilon} - 1 - e^{-\alpha} + 2e^{-\alpha/2} \cos q) \xi_0 = (3.34)$$

Despejando ξ_0 de la ecuación (3.33) se puede ver que

$$\xi_0 = e^{\beta\epsilon}(a + b), \quad (3.35)$$

y sustituyendo esta expresión en (3.34) se obtiene la relación

$$\frac{a}{b} = - \frac{e^{-\frac{\alpha}{2}-\beta\epsilon-iq} - e^{-\alpha-\beta\epsilon} + 1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} \cos q}{e^{-\frac{\alpha}{2}-\beta\epsilon+iq} - e^{-\alpha-\beta\epsilon} + 1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} \cos q} = e^{2i\eta(q)}. \quad (3.36)$$

El cociente de la ecuación (3.34) es un número complejo de módulo unidad ya que el numerador y el denominador son complejos conjugados. Por tanto, $\eta(q)$ es una función real. Además, $e^{2i\eta(q)}$ es una función periódica,

$$e^{2i\eta(q)} = e^{2i\eta(q+2\pi)}, \quad (3.37)$$

que posee también la propiedad

$$e^{2i\eta(-q)} = e^{-2i\eta(q)}, \quad (3.38)$$

lo que significa que

$$\eta(-q) = -\eta(q) + k\pi. \quad (3.39)$$

Por otra parte, para $q = 0$ se cumple que

$$e^{2i\eta(0)} = -1, \quad (3.40)$$

por lo que

$$\eta(0) = \frac{\pi}{2} + n\pi. \quad (3.41)$$

La función $\eta(q)$ es, pues, multivaluada. Fijaremos una rama tomando $n = 0$ en la ecuación (3.41), esto es, tomaremos

$$\eta(0) = \pi/2, \quad (3.42)$$

lo que es equivalente a seleccionar $k = 1$ en la ecuación (3.39),

$$\eta(-q) = -\eta(q) + \pi. \quad (3.43)$$

Utilizando la relación entre a y b , ecuación (3.36), las autofunciones, ecuaciones (3.32) y (3.35), pueden escribirse como

$$\xi_0(q) = a(q)e^{\beta\epsilon} [1 + e^{-2i\eta(q)}] \quad (3.44)$$

$$\xi_n(q) = a(q)e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}n} [e^{in\pi} + e^{-i(n\pi + 2\eta(q))}] \quad \text{para } n \geq 1. \quad (3.45)$$

Estas expresiones sugieren definir una nueva constante arbitraria $C(q)$ mediante la relación

$$C(q) = 2a(q)e^{-i\eta(q)}, \quad (3.46)$$

de modo que resulta

$$\xi_0 = C(q)e^{\beta\epsilon} \cos \eta(q), \quad (3.47)$$

y

$$\xi_n(q) = C(q)e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}n} \cos [n\pi + \eta(q)], \quad (3.48)$$

si $n \geq 1$. La constante $C(q)$ se determina por la condición de normalización

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi_n(q)\xi_n(q')}{\rho_n^{(0)}} = \delta(q - q'), \quad (3.49)$$

ya que el espectro de autovalores es continuo. En el apéndice B se detalla este cálculo. Allí se demuestra que

$$C(q) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{\alpha+\beta\epsilon}{2}}, \quad (3.50)$$

por lo que la expresión que finalmente obtenemos para los autovectores es

$$\begin{aligned} \xi_0(q) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} e^{(\beta\epsilon-\alpha)/2} \cos \eta(q), \\ \xi_n(q) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} e^{-i[\beta\epsilon+\alpha(1+n)]/2} \cos [nq + \eta(q)], \quad n \geq 1, \end{aligned} \quad (3.51)$$

Estos autovectores junto con la distribución de equilibrio, $p_n^{(0)}$, forman un conjunto completo. En el apéndice C, se demuestra que verifican la relación de cierre

$$p_n^{(0)} + \int_0^\pi dq \frac{\xi_n(q)\xi_m(q)}{p_m^{(0)}} = \delta_{n,m}, \quad (3.52)$$

donde $p_m^{(0)}$ aparece en el denominador del producto escalar con objeto de que el operador \hat{W} asociado a la ecuación maestra sea hermitico [49]. Por consiguiente, la solución general de la ecuación maestra (3.23) puede escribirse como un desarrollo en autofunciones de la forma

$$p_n(t) = p_n^{(0)} + \int_0^\pi dq h(q)\xi_n(q)e^{-\lambda(q)t}. \quad (3.53)$$

La función $h(q)$ se determina a través de la condición inicial $p_n(0)$. Si definimos la desviación de la distribución de equilibrio $\Delta_n = p_n - p_n^{(0)}$, tenemos

$$\Delta_n(0) = p_n(0) - p_n^{(0)} = \int_0^\pi dq h(q)\xi_n(q), \quad (3.54)$$

con lo que utilizando la condición de normalización, ecuación (3.49), resulta

$$h(q) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta_m(0)\xi_m(q)}{p_m^{(0)}}. \quad (3.55)$$

La ecuación (3.53) junto con la (3.55) nos proporciona la solución general de la ecuación maestra (3.23) en el caso de temperatura constante. Obsérvese que puesto que $\lambda(q)$ es estrictamente positiva para todos los $0 \leq q \leq \pi$, la desviación respecto del equilibrio,

$$\Delta_n(t) \equiv p_n(t) - p_n^{(0)} = \int_0^\pi dq h(q)\xi_n(q)e^{-t\lambda(q)}. \quad (3.56)$$

decae a cero en el límite de tiempo infinito, como era de esperar.

3.4 Propiedades de relajación

En esta sección vamos a aprovechar el hecho de que conocemos la solución general de la ecuación maestra a temperatura constante para estudiar las propiedades de relajación del modelo en dichas condiciones. Concentraremos nuestra atención en dos aspectos:

- (a) la función de autocorrelación temporal de la energía en equilibrio, y
- (b) la relajación lineal de la energía después de una perturbación de temperatura.

Es importante notar que ambas cantidades no coinciden, ya que la descripción del modelo se hace en el colectivo gran canónico.

3.4.1 La función de autocorrelación temporal de la energía en equilibrio

La función de autocorrelación de la energía en equilibrio se define como

$$\langle E(0)E(t) \rangle_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon_n \epsilon_m p_{1|1}(n, t|m, 0) p_m^{(0)}, \quad (3.57)$$

donde $p_{1|1}(n, t|m, 0)$ es la probabilidad condicional de encontrar al sistema en el estado n en el instante t , suponiendo que estaba inicialmente en el estado m . Una magnitud asociada es la función respuesta

$$\phi(t) = \frac{\langle E(0)E(t) \rangle_0 - \langle E \rangle_0^2}{\langle E^2 \rangle_0 - \langle E \rangle_0^2}, \quad (3.58)$$

que verifica

$$\phi(0) = 1, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t) = 0. \quad (3.59)$$

La probabilidad condicional $p_{1|1}(n, t|m, 0)$ es una solución de la ecuación maestra (3.23) sujeta a la condición inicial

$$p_{1|1}(n, 0|m, 0) = \delta_{n,m}. \quad (3.60)$$

Haciendo uso de la relación de cierre, ecuación (3.52), es fácil ver que

$$p_{1|1}(n, t|m, 0) = p_n^{(0)} + \int_0^{\pi} dq \frac{\xi_m(q)}{p_m^{(0)}} \xi_n(q) e^{-t\lambda(q)}, \quad (3.61)$$

ya que a $p_n^{(0)}$ le corresponde el autovalor nulo, y a $\xi_n(q)$ el autovalor $\lambda(q)$. De este modo resulta

$$\begin{aligned} \langle E(0)E(t) \rangle_0 &= \sum_{n,m=0}^{\infty} \epsilon_n \epsilon_m p_n^{(0)} p_m^{(0)} + \sum_{n,m=0}^{\infty} \epsilon_n \epsilon_m \int_0^\pi dq \xi_n(q) \xi_m(q) e^{-i\lambda(q)} \\ &= \langle E \rangle_0^2 + \int_0^\pi dq a^2(q) e^{-i\lambda(q)}, \end{aligned} \quad (3.62)$$

donde hemos introducido la función

$$a(q) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n \xi_n(q). \quad (3.63)$$

Sustituyendo ahora la ecuación (3.62) en la ecuación (3.58) tenemos

$$\phi(t) = \frac{\int_0^\pi dq a^2(q) e^{-i\lambda(q)}}{\int_0^\pi dq a^2(q)}. \quad (3.64)$$

Se aprecia que $\phi(t)$ decae monótonamente desde su valor inicial, $\phi(0) = 1$, hasta cero. Esta propiedad podía predecirse ya que se trata de una característica general de las funciones de autocorrelación de equilibrio, en modelos cuya dinámica es descrita por ecuaciones maestras con probabilidades de transición que cumplen balance detallado.

Así pues, hemos reducido nuestro problema al cálculo de la función $a(q)$, definida por la ecuación (3.63), que puede reescribirse en la forma

$$a(q) = \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon \xi_n(q) = -\epsilon \xi_0(q), \quad (3.65)$$

ya que

$$\sum_{n=0}^{\infty} \xi_n(q) = 0, \quad (3.66)$$

por la ortogonalidad de los autovectores $\xi(q)$ respecto de la distribución de equilibrio. Utilizando ahora la ecuación (3.51) resulta

$$a(q) \propto \cos \eta(q). \quad (3.67)$$

Por tanto,

$$a^2(q) \propto \cos^2[\eta(q)] = \frac{1}{2}[1 + \cos 2\eta(q)] = \frac{1}{2} \operatorname{Re} [1 + e^{i2\eta(q)}]. \quad (3.68)$$

La constante de proporcionalidad no nos interesa puesto que es irrelevante para el cálculo de la función respuesta, ecuación (3.64). Si recordamos la definición de la función $\eta(q)$, ecuación (3.36), tenemos

$$\operatorname{Re} [1 + e^{i2\eta(q)}] = \operatorname{Re} \left[\frac{e^{-\frac{\alpha}{2} - \beta\epsilon} 2i \operatorname{sen} q}{e^{-\frac{\alpha}{2} - \beta\epsilon + iq} - e^{-\alpha - \beta\epsilon} + 1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\frac{\alpha}{2}} \cos q} \right]$$

$$= \frac{2e^{-\alpha-2\beta\epsilon}\text{sen}^2 q}{\left[1 + e^{-\alpha}(1 - e^{-\beta\epsilon}) - e^{-\frac{\alpha}{2}}(2 - e^{-\beta\epsilon}) \cos q\right]^2 + \left[e^{-\frac{\alpha}{2}-\beta\epsilon}\text{sen} q\right]^2} \quad (3.69)$$

es decir, la función de correlación puede escribirse como

$$\phi(t) = \frac{\int_0^\pi dq g(q) e^{-t\lambda(q)}}{\int_0^\pi dq g(q)}, \quad (3.70)$$

con un espectro de relajación dado por

$$g(q) = \frac{\text{sen}^2 q}{\left[1 + e^{-\alpha}(1 - e^{-\beta\epsilon}) - 2e^{-\frac{\alpha}{2}}\left(1 - \frac{e^{-\beta\epsilon}}{2}\right) \cos q\right]^2 + \left[e^{-\frac{\alpha}{2}-\beta\epsilon}\text{sen} q\right]^2}. \quad (3.71)$$

La expresión (3.71) para el espectro de relajación es bastante complicada, pero a partir de ella se pueden obtener expresiones más sencillas para la función de autocorrelación en los límites de tiempos pequeños y de tiempos grandes. Para tiempos $t \ll 1$, resulta

$$\phi(t) = e^{-\lambda_M t} \frac{\int_0^\pi dq g(q) e^{-(\lambda(q)-\lambda_M)t}}{\int_0^\pi dq g(q)} = e^{-\lambda_M t} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \sigma^2 t^2 + \mathcal{O}(t^3) \right\}, \quad (3.72)$$

donde

$$\lambda_M = \frac{\int_0^\pi dq \lambda(q) g(q)}{\int_0^\pi dq g(q)} = e^\alpha - 1, \quad (3.73)$$

es la velocidad media de relajación, y

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\pi dq g(q) (\lambda(q) - \lambda_M)^2}{\int_0^\pi dq g(q)}. \quad (3.74)$$

La demostración detallada de estos resultados se da en el apéndice D. Por consiguiente, en el régimen de tiempos pequeños $\phi(t)$ relaja exponencialmente con un tiempo característico de relajación

$$\tau_S = \lambda_M^{-1} = \frac{1}{e^\alpha - 1}. \quad (3.75)$$

Para tiempos grandes, teniendo en cuenta que $\lambda(q)$ tiene su valor mínimo en $q = 0$, un análisis de Laplace de la ecuación (3.70) proporciona

$$\phi(t) \sim \frac{2(e^\alpha - 1) e^{-t(1+e^{-\alpha}-2e^{-\frac{\alpha}{2}})}}{\pi \left[1 + e^{-\alpha}(1 - e^{-\beta\epsilon}) - 2e^{-\frac{\alpha}{2}}\left(1 - \frac{e^{-\beta\epsilon}}{2}\right)\right]^2} \int_0^\infty dq q^2 e^{-t e^{-\frac{\alpha}{2}} q^2}, \quad (3.76)$$

donde hemos usado (ver apéndice D) que

$$\int_0^\pi dq g(q) = \frac{\pi}{2(e^\alpha - 1)}. \quad (3.77)$$

Realizando la integral y simplificando, se obtiene

$$\phi(t) \sim \frac{(e^\alpha - 1)e^{-t(1-e^{-\alpha/2})^2}}{2\pi^{1/2}e^{9\alpha/4}(1+e^{-\alpha/2}-e^{-\alpha})^2(1-e^{-\alpha/2})^4 t^{3/2}}. \quad (3.78)$$

Así pues, dejando aparte las correcciones algebraicas, la relajación es de nuevo exponencial, pero ahora con un tiempo característico

$$\tau_L = (1 - e^{-\alpha/2})^2, \quad (3.79)$$

diferente del que se obtiene para tiempos pequeños, ecuación (3.75). Este hecho, típico de modelos descritos por una ecuación maestra [19], junto con el decaimiento monótono de la función de autocorrelación, conduce a una relajación no exponencial en un régimen de tiempos intermedios. Este régimen será tanto más relevante mientras mayor sea la separación entre las escalas de tiempo. Esta es grande cuando $e^\alpha \rightarrow 1$. En ese caso, los dos tiempos característicos divergen, pero

$$\tau_L \gg \tau_S. \quad (3.80)$$

Ahora bien, si miramos la ecuación (3.8) para α , es claro que $e^\alpha \rightarrow 1$ es equivalente a $\beta \rightarrow \infty$ ó $T \rightarrow 0$. En este límite, tanto la ecuación (3.72) como la (3.78) se simplifican notablemente. Así, para tiempos pequeños resulta

$$\phi(t) \sim e^{-\alpha t}, \quad (3.81)$$

mientras que para tiempos grandes

$$\phi(t) \sim \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{e^{-\alpha^2 t/4}}{(\alpha^2 t/4)^{3/2}}. \quad (3.82)$$

Esta última ecuación muestra que la relajación tiene lugar sobre una escala de tiempos

$$s = \frac{\alpha^2 t}{4}, \quad (3.83)$$

mucho más grande que la definida por la exponencial inicial. Aparece, de este modo, una separación nítida entre las dos escalas de tiempo, lo que conduce a esperar una relajación no exponencial en una ventana de tiempos intermedios. Esta situación es similar a la que se obtiene al analizar la relajación a baja temperatura en el modelo de Ising con dinámica de Glauber [18, 50, 51]. De hecho, aquí vamos a emplear la misma técnica que en las referencias anteriores para obtener el comportamiento de la función de correlación en el régimen de tiempos intermedios, en el límite de baja temperatura. Aunque

los detalles del cálculo se encuentran en el apéndice E, la idea clave consiste en darse cuenta de que, en la región de bajas temperaturas, la contribución fundamental a la relajación procede de la zona del espectro de relajación alrededor de $q = 0$. Entonces, introduciendo una nueva variable u por medio de la relación

$$q = \alpha u/2, \quad (3.84)$$

se obtiene

$$\phi(t) \equiv \bar{\phi}(s) = \frac{4}{\pi} \int_0^\infty du \frac{u^2}{(1+u^2)^2} e^{-s(1+u^2)}. \quad (3.85)$$

Esta expresión, en la que se han despreciado términos de orden α , es válida sobre la escala de tiempos s , ecuación (3.83). Para tiempos muy grandes, $s \gg 1$

$$\bar{\phi}(s) \sim \frac{4}{\pi} e^{-s} \int_0^\infty du u^2 e^{-su^2} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{e^{-s}}{s^{3/2}}, \quad (3.86)$$

que es justamente la ecuación (3.82). Sin embargo, en la región $s \ll 1$, no se recobtiene el comportamiento a tiempos cortos dado por la ecuación (3.81), ya que éste corresponde a una escala de tiempos mucho más pequeña, definida por α^{-1} . Sobre la escala s , el comportamiento exponencial inicial colapsa en el punto $s = 0$. De hecho, el límite $s \ll 1$ corresponde a una ventana de tiempos intermedios en la que t es grande pero $s = \alpha^2 t/4$ es pequeño ($\alpha \ll 1$), y en la que previsiblemente aparecerá la relajación no exponencial. Si tenemos en cuenta que

$$\bar{\phi}''(s) = \frac{4}{\pi} \int_0^\infty du u^2 e^{-s(1+u^2)} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{e^{-s}}{s^{3/2}}, \quad (3.87)$$

se tiene

$$\bar{\phi}'(s) = - \int_s^\infty ds^* \bar{\phi}''(s^*) \sim - \frac{2}{\pi^{1/2}} s^{-1/2}, \quad (3.88)$$

para $s \ll 1$. Y, puesto que

$$\bar{\phi}(s) = 1 + \int_0^s ds^* \bar{\phi}'(s^*) \quad (3.89)$$

por ser $\bar{\phi}(s=0) = 1$, resulta que en el límite $s \ll 1$

$$\ln \bar{\phi}(s) \sim - \int_0^s ds^* \frac{2}{\pi^{1/2}} (s^*)^{-1/2} = - \frac{4}{\pi^{1/2}} s^{1/2}. \quad (3.90)$$

Retornando ahora a la variable t mediante la ecuación (3.83), obtenemos

$$\ln \phi(t) \sim - \left(\frac{4\alpha^2 t}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (3.91)$$

que corresponde a una función KWW,

$$\ln \phi(t) = - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\gamma, \quad (3.92)$$

con

$$\gamma = 1/2, \quad (3.93)$$

y

$$\tau = \frac{\pi}{4\alpha^2} \sim \frac{\pi}{4} e^{\beta\epsilon}. \quad (3.94)$$

Por tanto, a temperaturas bajas, el tiempo de relajación τ obedece una ley de Arrhenius con una energía de "activación" ϵ . Uno puede preguntarse cuál es el origen de este comportamiento ya que el sistema no tiene que saltar ninguna barrera de potencial para alcanzar el estado fundamental. En nuestro modelo, como en el modelo Backgammon [15], sólo hay barreras de tipo entrópico. A bajas temperaturas $\alpha \rightarrow 0$ y el sistema realiza un camino aleatorio simétrico entre los estados excitados. Entonces, el tiempo característico de la relajación estará dominado por el proceso de difusión desde la posición media en los estados excitados hasta el estado $n = 0$. La posición media en los estados excitados, \bar{n}_{exc} , vendrá dada por

$$\bar{n}_{exc} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n p_n^{(0)}}{\sum_{n=1}^{\infty} p_n^{(0)}} = \frac{\langle n \rangle_0}{1 - p_0^{(0)}} = (1 - e^{-\alpha})^{-1}, \quad (3.95)$$

donde hemos hecho uso de la ecuación (3.10). Esta cantidad no debe confundirse con el número medio de partículas en los estados excitados. En el límite de temperaturas bajas

$$\bar{n}_{exc} \sim \alpha^{-1} \gg 1. \quad (3.96)$$

Así pues, una estimación del tiempo requerido para difundir hasta $n = 0$ será

$$\tau_{dif} = \mathcal{O}(\bar{n}_{exc}^2) = \mathcal{O}(\alpha^{-2}), \quad (3.97)$$

La ecuación anterior puede ser considerada una explicación cualitativa de la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación τ , ecuación (3.94), ya que es razonable esperar que $\tau = \mathcal{O}(\tau_{dif})$, el tiempo medio que necesita el sistema para encontrar el "cuello de botella" en el espacio de configuración.

En términos de los tres regímenes que hemos encontrado, se puede dar el siguiente esquema de la evolución de la función de autocorrelación temporal de la energía $\phi(t)$ en el equilibrio:

$$\phi(t) = \begin{cases} e^{-\alpha t} & t \ll 1, \\ e^{-(4\alpha^2 t/\pi)^{1/2}} & 1 \ll t \ll 4\alpha^{-2}, \\ \pi^{-1/2} (\alpha^2 t/4)^{-3/2} e^{-\alpha^2 t/4} & t \gg 4\alpha^{-2}. \end{cases} \quad (3.98)$$

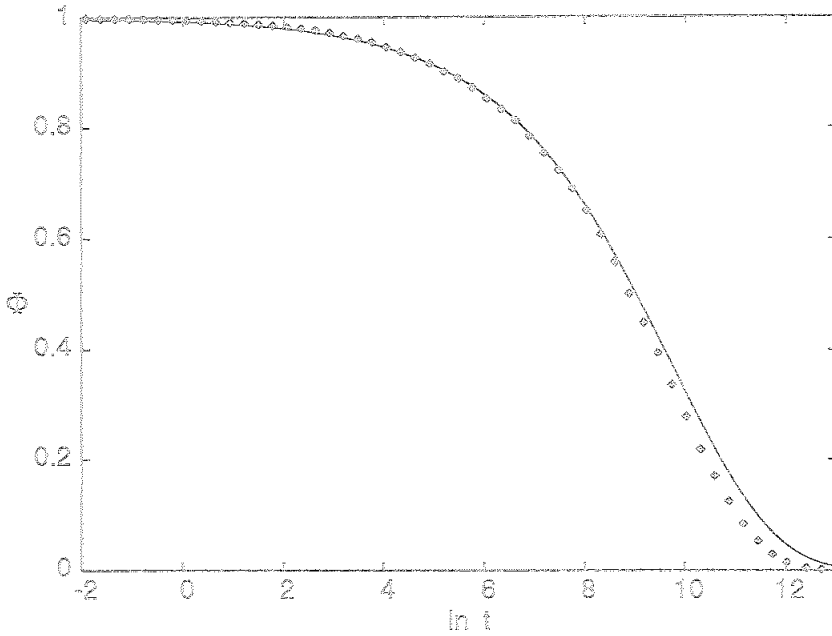


Figura 3.1: Autocorrelación de la energía en el equilibrio para $\epsilon/k_B T = 10$. Los puntos han sido obtenidos mediante simulación de Monte Carlo del modelo, mientras que la línea continua representa la función KWW para tiempos intermedios de la ecuación (3.98).

Un comportamiento similar a éste se ha obtenido para la relajación en diferentes modelos [19, 50, 52]. Conviene subrayar que el esquema de la ecuación (3.98) es consistente tanto con resultados empíricos como numéricos de sistemas vítreos, en los que el comportamiento KWW aparece normalmente sobre una escala de tiempos intermedios [53].

Es interesante señalar que hemos comprobado que la función de autocorrelación de la energía $\phi(t)$, también presenta un comportamiento KWW en el modelo Backgammon con partículas indistinguibles. Además el valor del parámetro γ es asimismo $1/2$. Recordemos que este modelo posee la misma estática que el modelo que hemos analizado en esta sección. Sin embargo, el modelo Backgammon con partículas distinguibles [54] relaja exponencialmente incluso a bajas temperaturas. Creemos que la causa de este comportamiento está en la estática tan particular que introduce el hecho de que las partículas sean distinguibles.

Es posible estimar a groso modo el rango de validez de la función KWW. En concreto, se puede determinar los tiempos de corte t_i y t_f de la función KWW con las exponenciales correspondientes a tiempos pequeños y grandes, respectivamente. Se encuentra $t_i = 4/\pi$ y $\alpha^2 t_f \simeq 6.28$. Es de esperar, por tanto, que la función KWW sea válida en el intervalo (t_i, t_f) , en el que la

función respuesta de la relajación varía entre $\exp(-4\alpha/\pi) \geq \phi(t) \geq 0.06$. Aunque se trata de una estimación gruesa, la conclusión es que a temperaturas bajas, debido a que $\alpha \ll 1$, la parte relevante de la relajación de $\phi(t)$ está bien descrita por el comportamiento no exponencial de la ecuación (3.98).

En la figura 3.1 hemos representado $\phi(t)$ para $\beta\epsilon = 10$, lo cual corresponde a un valor $\alpha = 6.7 \times 10^{-3}$. La línea continua es la función KWW dada por la ecuación (3.91). Como discutimos en el párrafo anterior, esta expresión es válida sobre una ventana de tiempos intermedios correspondiente a la parte más relevante de la relajación. Para tiempos muy grandes, la relajación es exponencial y la función KWW no es una buena aproximación. Para tiempos pequeños, la relajación también es exponencial, pero las diferencias con la función KWW es despreciable sobre la escala de la figura.

En conclusión, el punto crucial para que aparezca un decaimiento KWW en la parte más significativa de la relajación, es que exista una separación clara entre las escalas de tiempo correspondientes a los regímenes exponenciales inicial y final. Esto sucede en nuestro modelo porque el espectro de relajación se vuelve muy ancho a bajas temperaturas. Pero no es una propiedad general de todas las ecuaciones maestras [19]. La relajación KWW puede no aparecer para una elección determinada de las probabilidades de transición, si el espectro de relajación asociado a ellas sigue siendo estrecho a bajas temperaturas.

3.4.2 Relajación lineal de la energía

La relajación de la energía después de una perturbación de la temperatura puede caracterizarse mediante la denominada función respuesta

$$\psi(t) = \frac{\langle E(t) \rangle - \langle E \rangle_0}{\langle E(0) \rangle - \langle E \rangle_0}, \quad (3.99)$$

donde

$$\langle E(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n p_n(t) = \epsilon [1 - p_0(t)]. \quad (3.100)$$

La función $\psi(t)$ podemos reescribirla, utilizando la definición de Δ_n en la ecuación (3.56) y la expresión (3.51) para el autovector $\xi_0(q)$, en la forma

$$\psi(t) = \frac{\Delta_0(t)}{\Delta_0(0)} = \frac{\int_0^\pi dq h(q) \cos \eta(q) e^{-\epsilon \lambda(q)}}{\int_0^\pi dq h(q) \cos \eta(q)}. \quad (3.101)$$

Nuestro problema nuevamente es calcular la función $h(q)$, definida en la ecuación (3.55), a partir de la condición inicial $\Delta_n(0)$. Esta condición inicial la determinamos suponiendo que el sistema está en equilibrio a la temperatura

$\beta + \Delta\beta$ y que, en $t = 0$, sufre un salto instantáneo de temperatura hasta β . En la aproximación de la respuesta lineal

$$\Delta_n(0) = p_n^{(0)}(\beta + \Delta\beta) - p_n^{(0)}(\beta) = \frac{dp_n^{(0)}}{d\beta} \Delta\beta, \quad (3.102)$$

y, en consecuencia,

$$h(q) = \Delta\beta \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n(q) \frac{dp_n^{(0)}}{d\beta} \frac{1}{p_n^{(0)}} = \Delta\beta \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n(q) \frac{d}{d\beta} \ln p_n^{(0)}. \quad (3.103)$$

El logaritmo de la distribución de equilibrio, ecuación (3.10), puede escribirse de la siguiente manera

$$\ln p_n^{(0)} = -\beta\epsilon(1 - \delta_{n0}) - \alpha(n + 1), \quad \forall n \geq 0, \quad (3.104)$$

de modo que

$$h(q) = \Delta\beta \left[\epsilon \xi_0(q) - \frac{d\alpha}{d\beta} \sum_{n=0}^{\infty} n \xi_n(q) \right], \quad (3.105)$$

ya que

$$\sum_{n=0}^{\infty} \xi_n(q) = 0, \quad (3.106)$$

por su ortogonalidad respecto de la distribución de equilibrio. Un cálculo algebraico sencillo permite ver que

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} n \xi_n(q) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{\beta\epsilon}{2} - \alpha} \\ &\times \frac{\cos[q + \eta(q)] - 2e^{-\alpha/2} \cos \eta(q) + e^{-\alpha} \cos[\eta(q) - q]}{(1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} \cos q)^2} \end{aligned} \quad (3.107)$$

por lo que sustituyendo la ecuación anterior, la expresión (3.51) para $\xi_0(q)$ y la relación

$$\frac{d\alpha}{d\beta} = -\frac{\epsilon}{2} \frac{e^{-\beta\epsilon/2}}{1 + e^{-\beta\epsilon/2}} = -\frac{\epsilon}{2} e^{-\alpha - \beta\epsilon/2}, \quad (3.108)$$

en la ecuación (3.105), se obtiene

$$\begin{aligned} h(q) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \epsilon \Delta\beta \left\{ e^{(\beta\epsilon - \alpha)/2} \cos \eta(q) \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} e^{-\beta\epsilon - 2\alpha} \frac{\cos[q + \eta(q)] - 2e^{-\alpha/2} \cos \eta(q) + e^{-\alpha} \cos[\eta(q) - q]}{(1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} \cos q)^2} \right\}. \end{aligned} \quad (3.109)$$

Para tiempos cortos, la relajación de la energía es exponencial, y el tiempo característico de relajación λ_M^{-1} viene dado por

$$\lambda_M = \frac{\int_0^\pi dq h(q) \cos \eta(q) \lambda(q)}{\int_0^\pi dq h(q) \cos \eta(q)} = -\dot{\psi}(t=0). \quad (3.110)$$

La función λ_M puede calcularse directamente a partir de la ecuación maestra, ya que

$$\dot{\psi}(t) = \frac{\dot{\Delta}_0(t)}{\Delta_0(0)} = \frac{\Delta_1(t) - e^{-\alpha-\beta\epsilon} \Delta_0(t)}{\Delta_0(0)}. \quad (3.111)$$

Por tanto,

$$\dot{\psi}(t=0) = \frac{\Delta_1(0)}{\Delta_0(0)} - e^{-\alpha\beta\epsilon} = \frac{\frac{d}{d\beta} P_1^{(0)}}{\frac{d}{d\beta} P_0^{(0)}} - e^{-\alpha-\beta\epsilon}. \quad (3.112)$$

A partir de la expresión (3.10) de la distribución de equilibrio, resulta

$$\lambda_M = -\dot{\psi}(t=0) = 2\operatorname{senh}\alpha. \quad (3.113)$$

El comportamiento para tiempos grandes es también exponencial, pero la forma tan complicada de $h(q)$ para una temperatura arbitraria, ecuación (3.109), hace difícil encontrar una expresión explícita. Vamos entonces a restringirnos a la zona de bajas temperaturas, $\alpha \ll 1$, donde podemos obtener expresiones más sencillas. Introduciendo, de nuevo, la escala de tiempo s definida en la ecuación (3.83) y la variable u de la ecuación (3.84), un análisis asintótico semejante al que efectuamos en el apéndice E para la función de autocorrelación de la energía proporciona

$$\psi(t) \equiv \bar{\psi}(s) = \frac{8}{\pi} \int_0^\infty du \frac{u^2(u^2-1)}{(1+u^2)^3} e^{-s(1+u^2)}. \quad (3.114)$$

Por consiguiente, en el límite de temperaturas bajas, la relajación de la energía tiene lugar sobre una escala de tiempo del orden α^{-2} , como ocurría con la autocorrelación de equilibrio de la energía. Para tiempos grandes, $s \gg 1$, un análisis de Laplace de la ecuación (3.114) conduce a

$$\bar{\psi}(s) \sim -\frac{8}{\pi} \int_0^\infty du u^2 e^{-s(1+u^2)} = -\frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{e^{-s}}{s^{3/2}}. \quad (3.115)$$

Esta última ecuación pone de manifiesto que la relajación de la energía no es monótona. Esta cuestión la discutimos en el apéndice F. De hecho, en dicho apéndice probamos que

$$\int_0^\infty dt \psi(t) = 0, \quad (3.116)$$

lo cual implica que $\psi(t)$ es negativa en una cierta región temporal.

Como sucedía también en el análisis de la función de autocorrelación de la energía, en el límite $s \ll 1$ no recuperamos la relajación exponencial inicial. De nuevo, esto sucede porque a bajas temperaturas, la escala de tiempos característica de este régimen, $(2\alpha)^{-1}$, colapsa sobre el punto $s = 0$. A pesar de no ser aplicables los argumentos generales desarrollados en la referencia [19], por no ser $\bar{\psi}(t)$ monótona, la zona intermedia de tiempos $s \ll 1$ vuelve a corresponder a un comportamiento KWW no exponencial. En efecto, para $s \ll 1$,

$$\frac{d^3 \bar{\psi}}{ds^3} = -\frac{8}{\pi} \int_0^\infty du u^2 (u^2 - 1) e^{-s(1+u^2)} \sim \frac{4}{\pi} \frac{\Gamma(5/2)}{s^{5/2}}, \quad (3.117)$$

donde Γ es la función Gamma. Integrando, tenemos

$$\frac{d^2 \bar{\psi}}{ds^2} \sim \frac{2}{\pi^{1/2} s^{3/2}}, \quad s \ll 1, \quad (3.118)$$

$$\frac{d\bar{\psi}}{ds} \sim -\frac{4}{\pi^{1/2} s^{1/2}}, \quad s \ll 1, \quad (3.119)$$

y

$$\bar{\psi}(s) \sim 1 - \frac{8}{\pi^{1/2}} s^{1/2}, \quad s \ll 1. \quad (3.120)$$

Así pues

$$\ln \psi(t) \sim -\left(\frac{16\alpha^2 t}{\pi}\right)^{1/2}. \quad (3.121)$$

Por tanto, la relajación de la energía a bajas temperaturas puede resumirse en el siguiente esquema en función de los tres regímenes relevantes de tiempo que hemos encontrado,

$$\psi(t) = \begin{cases} e^{-2\alpha t} & t \ll 1, \\ e^{-(16\alpha^2 t/\pi)^{1/2}} & 1 \ll t \ll 4\alpha^{-2} \\ -2\pi^{-1/2} (\alpha^2 t/4)^{-3/2} e^{-\alpha^2 t/4} & t \gg 4\alpha^{-2}. \end{cases} \quad (3.122)$$

La función KWW describe la parte más significativa de la relajación de la energía a bajas temperaturas, aproximadamente hasta $\psi \simeq 0.1$. De hecho, su tiempo de relajación característico

$$\tau_E = \frac{\pi}{16} \alpha^{-2} \sim \frac{\pi}{16} e^{\beta \epsilon}, \quad (3.123)$$

puede ser empleado para caracterizar la relajación de la energía tras una perturbación homogénea de la temperatura. Conviene resaltar que τ_E también obedece una ley Arrhenius a bajas temperaturas. Desde un punto de

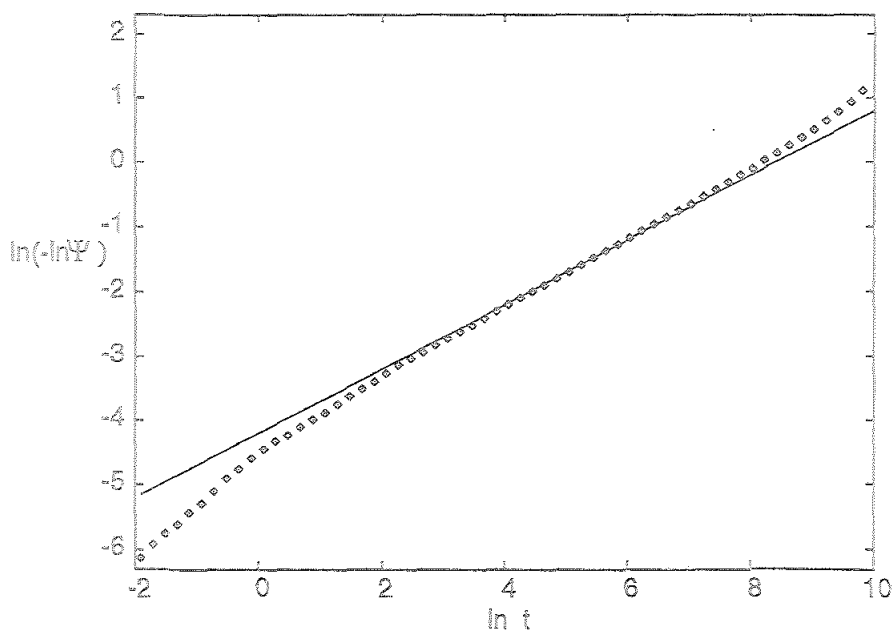


Figura 3.2: Relajación de la energía para un valor de la temperatura correspondiente a $\epsilon/k_B T = 10$. Los cuadrados representan el valor de $\psi(t)$ obtenida mediante simulación de Monte Carlo, mientras que la línea continua representa la función KWW de la ecuación (3.121). En esta escala logarítmica, nos hemos restringido a valores positivos de la función respuesta.

vista cualitativo, este comportamiento puede entenderse, como en la sección anterior 3.4.1, en términos del movimiento difusivo del sistema. El valor del parámetro γ en la KWW vuelve a ser $1/2$. Este valor se ha obtenido también en otros modelos monodimensionales [16, 52, 58, 59] a baja temperatura. Obviamente, la aproximación KWW no puede explicar que, para tiempos muy grandes, la función de relajación $\psi(t)$ cruce el eje temporal y decaiga a cero desde valores negativos. Este efecto, sin embargo, es pequeño ya que numéricamente se puede comprobar que el mínimo de $\psi(t)$ está en torno a $\psi_{min} \simeq -0.05$.

En la figura 3.2 se compara la función de relajación de la energía obtenida mediante simulación de Monte Carlo con la función KWW de la ecuación (3.122). El valor de los parámetros es el mismo que en la figura 3.1, esto es, $\beta\epsilon = 10$, $\alpha = 6.7 \times 10^{-3}$. En las variables empleadas en la figura 3.2, la relajación exponencial corresponde a una línea recta de pendiente unidad, mientras que la relajación KWW viene representada por una línea recta de pendiente igual al parámetro γ en la ecuación (3.92). La escala logarítmica utilizada amplifica las discrepancias, especialmente para tiempos pequeños, donde las diferencias entre la función KWW y la exponencial inicial son de

hecho despreciables.

3.5 Ciclos térmicos

A continuación vamos a estudiar el comportamiento del sistema cuando se le somete a un proceso de enfriamiento hasta temperaturas bajas, y posteriormente se calienta hasta la temperatura de partida. Esto es lo que usualmente se conoce con el nombre de un ciclo térmico. En el proceso de enfriamiento el sistema puede salirse de la curva de equilibrio produciéndose, entonces, el fenómeno cinético conocido como transición vítrea de laboratorio. Durante el calentamiento, el sistema retorna al equilibrio si se alcanzan temperaturas suficientemente altas, pero lo hace por un camino diferente al que siguió durante el enfriamiento, apareciendo un fenómeno de histéresis. Una amplia variedad de materiales [11] y de modelos sencillos [8, 15, 18] presentan este comportamiento. Sin embargo, los resultados analíticos son escasos [17, 18], aunque se ha dado una explicación [24] bastante general del fenómeno de la histéresis como una consecuencia de la tendencia monótona del sistema a una curva "normal", diferente de la curva de equilibrio, característica de cada programa concreto de calentamiento.

No hemos sido capaces de resolver exactamente la ecuación maestra para este tipo de procesos en los que la temperatura varía con el tiempo. Desde un punto de vista formal, la dificultad radica en que, a diferencia de lo que sucede en el sistema considerado en la referencia [17], no sólo los autovalores dependen de la temperatura. También los autovectores de la ecuación maestra, dados por la ecuación (3.51), dependen de ella a través de la función $\eta(g)$. Por este motivo, hemos recurrido a técnicas de simulación de Monte Carlo de la ecuación maestra, utilizando una generalización del algoritmo de Bortz-Kalos-Lebowitz [55] para probabilidades de transición dependientes del tiempo [56]. En el apéndice G discutimos en detalle tanto la filosofía en que se inspira el algoritmo como su justificación matemática. Con todo, sí es posible efectuar algunas estimaciones analíticas que compararemos con los resultados numéricos.

3.5.1 Procesos de enfriamiento y transición vítrea de laboratorio

Para estudiar la separación de los valores de equilibrio de las propiedades del sistema durante un proceso de enfriamiento, es conveniente comenzar analizando el espectro de relajación de la ecuación maestra, ecuación (3.31). Cada modo λ depende de la temperatura a través de α y, por tanto, depende

del tiempo para un programa de enfriamiento dado $T(t)$. En el espectro, el valor de los modos de relajación en un instante dado varía con su etiqueta q , desde el mínimo que corresponde a $q = 0$,

$$\lambda_1 = 1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} = (1 - e^{-\alpha/2})^2, \quad (3.124)$$

hasta el máximo para $q = \pi$,

$$\lambda_2 = 1 + e^{-\alpha} + 2e^{-\alpha/2} = (1 + e^{-\alpha/2})^2. \quad (3.125)$$

Dada una ley de enfriamiento, a cada modo le podemos asociar una escala de tiempo característica

$$s(q) = \int_t^{t_0} dt' \lambda(q; T'), \quad (3.126)$$

donde t_0 es el tiempo extrapolado en el que la temperatura se anularía de acuerdo con el programa de enfriamiento, y $T' \equiv T(t')$. El tiempo $s(q)$ es, a grosso modo, proporcional al número efectivo de transiciones que le quedan por hacer al modo $\lambda(q; T)$ antes de que se alcanzara, en su caso, la temperatura $T = 0$. Para tiempos mayores que un instante dado $t(q)$ tal que $s(q) = 1$, se puede considerar que ese modo ya no experimentará más transiciones. De esta manera, para temperaturas menores que la correspondiente a $t(q)$ la contribución de dicho modo no evolucionará en el tiempo y podrá considerarse como "congelado". Con este razonamiento, podemos determinar una temperatura de congelamiento $T(q)$ para cada valor de q . E igualmente, se puede introducir la idea de un modo de "demarcación" $q_D(T)$ tal que, a una temperatura dada T , los modos $q \leq q_D(T)$ estarían ya congelados, mientras que los modos $q > q_D(T)$ todavía estarían relajando [17, 57].

La transición vítrea de laboratorio comenzaría, entonces, a la temperatura $T_1 \equiv T(t_1)$ definida por

$$\int_{t_1}^{t_0} dt' \lambda_1(T') = 1, \quad (3.127)$$

ó por

$$q_D(T_1) = 0. \quad (3.128)$$

Esto es, sólo el modo de relajación más lento estaría congelado, comenzando así la separación del sistema de la curva de equilibrio. Por otra parte, el sistema quedará completamente congelado a una temperatura $T_2 \equiv T(t_2)$, a partir de la cual el modo de relajación más rápido ya no evoluciona más en el tiempo, es decir,

$$\int_{t_2}^{t_0} dt' \lambda_2(T') = 1, \quad (3.129)$$

ó bien

$$g_D(T_2) = \pi. \quad (3.130)$$

Una imagen global del fenómeno del congelamiento puede obtenerse por medio de la escala de tiempo

$$s = \int_t^{t_0} dt' \frac{1}{\tau(T)}, \quad (3.131)$$

donde $\tau(T)$ es el tiempo característico de relajación de la propiedad P en la que estamos interesados tras una perturbación de la temperatura. Por ejemplo, en nuestro modelo τ sería el tiempo de relajación KWW de la ecuación (3.123), τ_E , en el caso de que quisiéramos describir la evolución de la energía durante un proceso de enfriamiento. Una estimación de la temperatura "global" de congelamiento T_f para la propiedad P se obtendría haciendo $s = 1$, esto es,

$$1 = \int_{t_f}^{t_0} dt \frac{1}{\tau(T)}, \quad (3.132)$$

y, posteriormente, $T_f = T(t_f)$. Puesto que la transición vítrea de laboratorio transcurre en un intervalo muy pequeño de temperatura, al menos cuando el sistema se enfría lentamente, una aproximación al valor en el que la propiedad P se queda congelada sería $P_0(T_f)$, es decir, el valor de equilibrio correspondiente a la temperatura de congelamiento T_f , a la que se denomina temperatura ficticia.

Es importante subrayar que las temperaturas T_1 , T_2 y T_f dependen tanto de la velocidad de enfriamiento, r_c , como de la ley de enfriamiento, $f(T)$, definidas ambas por el programa de enfriamiento,

$$\frac{dT}{dt} = -r_c f(T). \quad (3.133)$$

Así sucede también en el caso de otros modelos sencillos cuya dinámica es descrita por una ecuación maestra. Para algunas elecciones de la ley de enfriamiento $f(T)$, el sistema permanece en equilibrio a todas las temperaturas [13, 17]. Pero nosotros no vamos a discutir este problema aquí, sino que vamos a restringirnos al comportamiento del sistema cuando es enfriado linealmente, es decir

$$\frac{dT}{dt} = -r_c, \quad (3.134)$$

que corresponde a $f(T) = 1$. Este es el programa de enfriamiento más habitual tanto en experimentos reales [11] como en análisis teóricos de modelos mediante simulación [8, 14, 15, 47].

Los modos de relajación λ_1 y λ_2 , ecuaciones (3.124 y 3.125), y el tiempo característico de la relajación de la energía τ_E los conocemos como funciones de α . Teniendo en cuenta la ley lineal de enfriamiento que hemos adoptado, es útil transformar la integral temporal que aparece en la definición de las escalas s y $s(q)$, en una integral sobre α con la ayuda de

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt} [\ln(1 + e^{-\beta\epsilon/2})] = -\rho_c (1 - e^{-\alpha}) [\ln(e^\alpha - 1)]^2, \quad (3.135)$$

donde

$$\rho_c = \frac{2k_B r_c}{\epsilon} \quad (3.136)$$

es una velocidad de enfriamiento adimensional que nos proporciona la escala de tiempo sobre la que α evoluciona. La ecuación (3.127) que nos da una estimación de la temperatura $T_1 = T(t_1)$ en la que comienza la transición vítrea queda, entonces, de la forma

$$1 = \int_0^{\alpha_1} d\alpha \frac{dt}{d\alpha} \lambda_1(\alpha) = \frac{1}{\rho_c} \int_0^{\alpha_1} d\alpha \frac{(1 - e^{-\alpha/2})^2}{(1 - e^{-\alpha}) [\ln(e^\alpha - 1)]^2}, \quad (3.137)$$

donde $\alpha_1 \equiv \alpha(t_1)$. En el límite de velocidades de enfriamiento pequeñas, $\rho_c \ll 1$, se cumple que $\alpha_1 \ll 1$, de modo que la ecuación anterior se simplifica resultando

$$1 = \frac{1}{4\rho_c} \int_0^{\alpha_1} d\alpha \frac{\alpha}{(\ln \alpha)^2}. \quad (3.138)$$

Para resolver esta ecuación, efectuamos el cambio de variable $\alpha = \alpha_1 x$,

$$\int_0^{\alpha_1} d\alpha \frac{\alpha}{(\ln \alpha)^2} = \frac{\alpha_1^2}{(\ln \alpha_1)^2} \int_0^1 dx \frac{x}{(1 + \frac{\ln x}{\ln \alpha_1})^2} \sim \frac{\alpha_1^2}{2(\ln \alpha_1)^2}. \quad (3.139)$$

La última integral la hemos realizado dividiendo el intervalo $(0, 1)$ en dos subintervalos $(0, |\ln \alpha_1|^{-1})$ y $(|\ln \alpha_1|^{-1}, 1)$. En el primero, se acota el denominador del integrando por la unidad y la integral es despreciable. En el segundo intervalo, $|\ln x| \ll |\ln \alpha_1|$, dando lugar al resultado de la ecuación (3.139). Sustituyéndola ahora en la ecuación (3.138) se obtiene

$$1 = \frac{\alpha_1^2}{8\rho_c (\ln \alpha_1)^2}, \quad (3.140)$$

expresión que, empleando la condición de enfriamiento lento $\alpha_1 \ll 1$, se reduce a

$$2 \ln \alpha_1 \sim \ln(8\rho_c). \quad (3.141)$$

Finalmente, teniendo en cuenta que $\alpha_1 \sim \exp(-\beta_1 \epsilon/2)$, se llega a que

$$T_1 \sim \frac{\epsilon}{k_B |\ln(8\rho_c)|} . \quad (3.142)$$

La temperatura en la que finaliza la transición vítrea, T_2 , se calcula de manera similar pero con λ_2 en lugar de λ_1 .

$$1 = \int_0^{\alpha_2} d\alpha \frac{dt}{d\alpha} \lambda_2(\alpha) = \frac{1}{\rho_c} \int_0^{\alpha_2} d\alpha \frac{(1 + e^{-\alpha/2})^2}{(1 - e^{-\alpha}) [\ln(e^\alpha - 1)]^2} . \quad (3.143)$$

En un proceso de enfriamiento lento $\alpha_2 \ll 1$, luego

$$1 \simeq \frac{1}{\rho_c} \int_0^{\alpha_2} d\alpha \frac{4}{\alpha (\ln \alpha)^2} = -\frac{4}{\rho_c} \frac{1}{\ln \alpha_2} . \quad (3.144)$$

Por tanto,

$$\alpha_2 \simeq e^{-4/\rho_c} , \quad (3.145)$$

y la transición finalizará a la temperatura

$$T_2 \simeq \frac{\epsilon}{8k_B} \rho_c . \quad (3.146)$$

Para calcular la temperatura ficticia T_f , utilizamos la ecuación (3.132), con el tiempo de relajación de la energía τ_E dado por la ecuación (3.123),

$$1 = \int_0^{\alpha_f} d\alpha \frac{dt}{d\alpha} \tau_E^{-1}(\alpha) = \frac{16}{\pi \rho_c} \int_0^{\alpha_f} d\alpha \frac{\alpha^2}{(e^\alpha - 1) [\ln(e^\alpha - 1)]^2} . \quad (3.147)$$

donde α_f es el valor de α correspondiente a T_f . Puesto que $\alpha_f < \alpha_1$, en un enfriamiento lento $\alpha_f \ll 1$, por lo que la ecuación anterior se reduce a

$$1 = \frac{16}{\pi \rho_c} \int_0^{\alpha_f} d\alpha \frac{\alpha}{(\ln \alpha)^2} . \quad (3.148)$$

Esta expresión es similar a la ecuación (3.138) para α_1 , de modo que podemos escribir directamente

$$\int_0^{\alpha_f} d\alpha \frac{\alpha}{(\ln \alpha)^2} \sim \frac{\alpha_f^2}{2(\ln \alpha_f)^2} . \quad (3.149)$$

Por tanto,

$$1 = \frac{8\alpha_f^2}{\pi \rho_c (\ln \alpha_f)^2} , \quad (3.150)$$

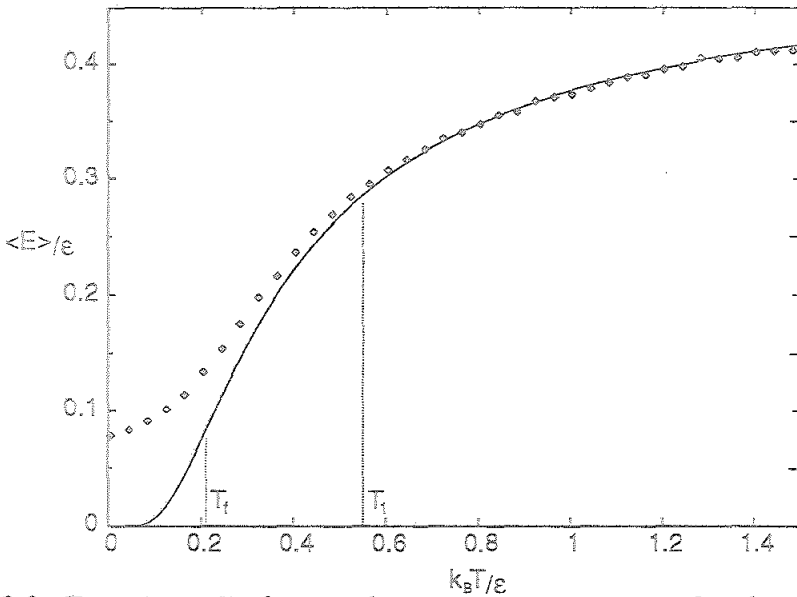


Figura 3.3: Energía media frente a la temperatura para una ley de enfriamiento lineal correspondiente a una velocidad $\rho_c = 0.02$. La línea continua es la energía de equilibrio, mientras que los puntos corresponden a la simulación de Monte Carlo del sistema. Hemos representado también los valores de T_1 y T_f predichos por la aproximación desarrollada en el texto.

y, volviendo a tener en cuenta que $\alpha_f \ll 1$,

$$2 \ln \alpha_f = \ln \left(\frac{\pi \rho_c}{8} \right). \quad (3.151)$$

Pasando a la variable temperatura obtenemos finalmente

$$T_f \sim \frac{\epsilon}{k_B} \frac{1}{|\ln(\frac{\pi \rho_c}{8})|}. \quad (3.152)$$

Una dependencia análoga de la temperatura ficticia respecto de la velocidad de enfriamiento ha sido encontrada en experimentos con sistemas reales [11], y también en el modelo de Ising con dinámica de Glauber [17]. Utilizando esta aproximación para la temperatura ficticia, podemos ahora estimar el valor de la energía residual como el valor de equilibrio que corresponde a T_f , esto es,

$$e_r \equiv \lim_{T \rightarrow 0} [\langle E \rangle(T) - \langle E \rangle_0(T)] = \langle E \rangle_0(T_f). \quad (3.153)$$

En el límite de enfriamiento lento $\rho_c \ll 1$, la ecuación anterior lleva a una dependencia de la energía residual con la velocidad de enfriamiento del tipo $e_r \propto \rho_c^{1/2}$. Un comportamiento similar de las propiedades se ha obtenido en otros modelos teóricos de vidrios [12, 13, 17].

En la figura 3.3 hemos representado la evolución de la energía media con un programa de enfriamiento lineal, para una velocidad de enfriamiento adimensional $\rho_c = 0.02$. El sistema se aparta del equilibrio aproximadamente a la temperatura estimada en la ecuación (3.142), $k_B T_1 / \epsilon \simeq 0.55$. La temperatura ficticia que predice la ecuación (3.152), $k_B T_f \simeq 0.21$, ajusta bastante bien los resultados numéricos. El valor de la energía residual obtenido por simulación de Monte Carlo es $\langle E \rangle / \epsilon = 0.076$, mientras que nuestra aproximación de la temperatura ficticia nos proporciona $\langle E \rangle_c(T_f) / \epsilon = 0.081$. De nuevo, la teoría que hemos desarrollado nos proporciona una estimación razonable del valor real.

3.5.2 Procesos de calentamiento y ciclos de histéresis

Una propiedad bastante general de los modelos descritos por una ecuación maestra con probabilidades de transición dependientes del tiempo es la existencia de una solución "normal" [24], esto es, una solución de la ecuación maestra a la que tienden todas las demás soluciones de manera monótona. La única condición que se requiere para que exista dicha solución normal es que el proceso estocástico en cuestión sea irreducible. En ese caso, todas las soluciones de la ecuación maestra convergen a una curva común en el límite de tiempos muy grandes.

En nuestro modelo, la propiedad anterior no es aplicable a los procesos de enfriamiento hasta $T = 0$, pues en ese límite se anulan algunas de las probabilidades de transición y el proceso deja de ser irreducible. Para ser más precisos, cuando $T \rightarrow 0$ el estado $n = 0$ se transforma en una frontera absorbente, anulándose la probabilidad de escape del estado fundamental.

Sin embargo, existe una solución normal para los procesos de calentamiento ya que para cualquier temperatura $T \neq 0$ todos los estados están conectados a través de una cadena de transiciones de probabilidad no nula. En consecuencia, existe un régimen de tiempos grandes en el que el sistema olvida las condiciones iniciales y sus propiedades dependen del tiempo únicamente a través de la temperatura. Si la descripción se hace en el colectivo canónico, se ha probado [24] que la solución normal tiende a la de equilibrio en el límite de alta temperatura. Este resultado no puede ser trasladado sin más a nuestro problema, debido a las peculiaridades del colectivo que estamos empleando. No obstante, se puede demostrar que un resultado similar existe en el colectivo gran canónico. Para proceder a esta generalización comencemos definiendo

$$H^{(0)}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(t) \ln \frac{p_n(t)}{p_n^{(0)}(t)}, \quad (3.154)$$

donde $p_n(t)$ es una solución de la ecuación maestra (3.23) y $p_n^{(0)}(t)$ es la distribución de equilibrio, ecuación (3.10), correspondiente a la temperatura $T(t)$ en el instante t . La derivada temporal de $H^{(0)}$ vendrá dada por

$$\frac{dH^{(0)}}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dp_n(t)}{dt} \ln \frac{p_n(t)}{p_n^{(0)}(t)} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{p_n(t)}{p_n^{(0)}(t)} \frac{dp_n^{(0)}(t)}{dt}. \quad (3.155)$$

Esta expresión puede escribirse de la siguiente manera

$$\frac{dH^{(0)}(t)}{dt} = A^{(0)}(t) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{p_n(t)}{p_n^{(0)}(t)} \frac{dp_n^{(0)}(t)}{dt}, \quad (3.156)$$

donde $A^{(0)}(t)$ es una funcional bastante complicada de $p_n(t)$ y de $p_n^{(0)}(t)$, cuya forma explícita [24] viene dada por

$$\begin{aligned} A^{(0)}(t) = & \sum_{n,m} W_{nm} p_m^{(0)} \left[\left(\frac{p_m(t)}{p_m^{(0)}(t)} - \frac{p_n(t)}{p_n^{(0)}(t)} \right) \left(\ln \frac{p_n(t)}{p_n^{(0)}(t)} + 1 \right) \right. \\ & \left. + \frac{p_n(t)}{p_n^{(0)}(t)} \ln \frac{p_n(t)}{p_n^{(0)}(t)} - \frac{p_m(t)}{p_m^{(0)}(t)} \ln \frac{p_m(t)}{p_m^{(0)}(t)} \right]. \end{aligned} \quad (3.157)$$

Aquí W_{nm} son las probabilidades de transición dependientes del tiempo desde el estado m al n . La cantidad $A^{(0)}(t)$ tiene la importante propiedad [49]

$$A^{(0)}(t) \leq 0, \quad (3.158)$$

verificándose la igualdad si y sólo si

$$p_n(t) = p_n^{(0)}(t), \quad (3.159)$$

para todo n . Si la temperatura es constante, $p_n^{(0)}$ no depende del tiempo y tenemos el conocido teorema [49] de tendencia monótona al equilibrio. En cambio, si la temperatura depende del tiempo, $H^{(0)}$ no tiene un decaimiento monótono en general. Ésta es una señal de que el sistema tiende a situarse sobre la solución normal, no sobre la curva de equilibrio. De hecho, la distribución de equilibrio no es una solución de la ecuación maestra cuando las probabilidades de transición dependen del tiempo. A pesar de esto, vamos a demostrar que, en los procesos de calentamiento, el sistema vuelve al equilibrio a temperaturas suficientemente altas. Para ello, tengamos en cuenta que la distribución de equilibrio (3.10) verifica

$$\frac{d \ln p_n^{(0)}}{dt} = \frac{1}{p_n^{(0)}} \frac{dp_n^{(0)}}{dt} = -\frac{d\beta}{dt} (\epsilon_n - \langle E \rangle_0) - \frac{d\alpha}{dt} (n - \langle n \rangle_0). \quad (3.160)$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (3.156), tenemos

$$\frac{dH^{(0)}}{dt} = A^{(0)} - \frac{1}{k_B T^2} \frac{dT}{dt} (\langle E \rangle - \langle E \rangle_0) + \frac{1}{2k_B T^2} \frac{dT}{dt} \langle E \rangle_0 (n - 1), \quad (3.161)$$

donde hemos hecho uso de que $\langle n \rangle_0 = 1$, así como de que

$$\frac{d\alpha}{d\beta} = \frac{1}{2} \langle E \rangle_0, \quad (3.162)$$

expresión que se obtiene comparando las ecuaciones (3.108) y (3.11).

En la ecuación (3.161) hay dos términos positivos

$$B_1(t) = \frac{1}{k_B T^2} \frac{dT}{dt} \langle E \rangle_0, \quad (3.163)$$

y

$$B_2(t) = \frac{1}{2k_B T^2} \frac{dT}{dt} \langle E \rangle_0 \langle n \rangle. \quad (3.164)$$

Ambos términos se anulan en el límite de altas temperaturas siempre que la función $T(t)$ sea tal que $T \rightarrow \infty$ se alcance en un tiempo infinito. Esto es cierto, en particular, para un programa de calentamiento lineal

$$\frac{dT}{dt} = r_h. \quad (3.165)$$

Por consiguiente, se sigue que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dH^{(0)}}{dt} \leq 0. \quad (3.166)$$

Como $H^{(0)}$ está acotado inferiormente, debe alcanzar un valor asintótico estacionario. Por tanto, todos los términos de la ecuación (3.161) tienen que tender a cero en ese límite. En particular,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} A^{(0)}(t) = 0, \quad (3.167)$$

con lo que, haciendo uso de la ecuación (3.159), llegamos a

$$p_n(\infty) = p_n^{(0)}(\infty), \quad (3.168)$$

para todo n , esto es, nuestro sistema tiende al equilibrio a temperaturas suficientemente altas si bien esta tendencia no es monótona, puesto que $dH^{(0)}/dt$ no tiene un signo definido para todo tiempo.

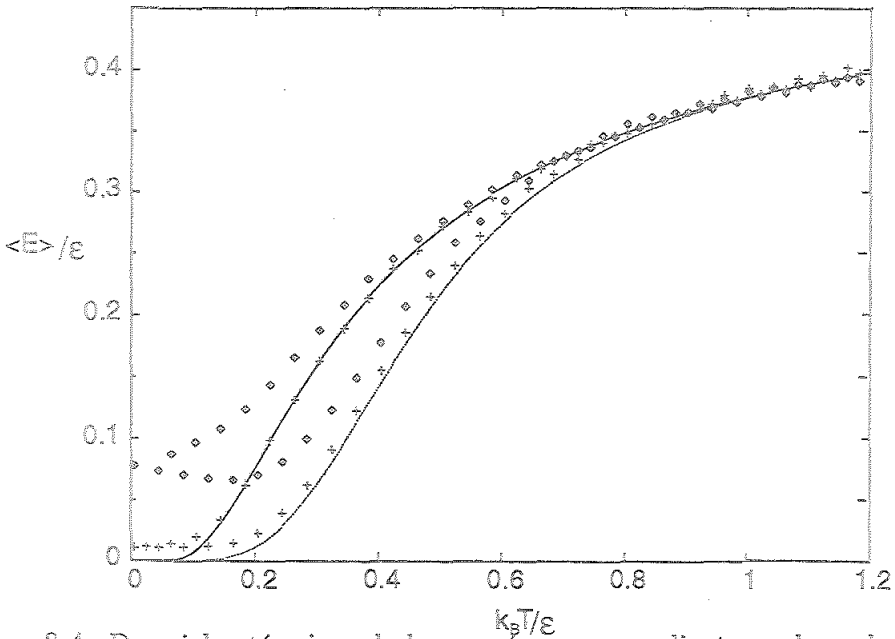


Figura 3.4: Dos ciclos térmicos de la energía correspondientes a dos velocidades de enfriamiento diferentes: $\rho_c = 2 \times 10^{-2}$ (diamantes) y $\rho_c = 2 \times 10^{-4}$ (cruces), respectivamente. En ambos casos la velocidad de calentamiento es $\rho_h = 2 \times 10^{-2}$. La línea continua representa la curva de equilibrio, mientras que la línea de puntos corresponde a la solución normal.

Así pues, la imagen global de un proceso de calentamiento es la siguiente: hay una primera etapa en la que la evolución del sistema depende de la condición inicial, pero todas las soluciones de la ecuación maestra convergen monótonamente hacia un comportamiento común dado por la solución normal. Sobre la curva normal, la dependencia temporal de las propiedades físicas proviene únicamente del programa de calentamiento, habiendo olvidado sus condiciones iniciales. Posteriormente, a temperaturas suficientemente elevadas, la solución normal tiende a la curva de equilibrio. Este último resultado tiene una validez más restrictiva ya que depende de la ley de calentamiento aplicada.

En la figura 3.4 hemos representado dos ciclos térmicos. El programa de calentamiento viene dado por la ecuación (3.165), con una velocidad adimensional de calentamiento $\rho_h = 2 \times 10^{-2}$. Lógicamente, ρ_h se define mediante la ecuación (3.136), reemplazando τ_c por τ_h . En cada uno de los ciclos el sistema fue previamente enfriado hasta temperaturas bajas, siguiendo dos leyes de enfriamiento lineales distintas correspondientes a $\rho_c = 2 \times 10^{-2}$ y a $\rho_c = 2 \times 10^{-4}$, respectivamente. También hemos representado la curva normal asociada al proceso de calentamiento, la cual se obtiene calentando

do desde el equilibrio a $T = 0$ [17, 24]. Todas las curvas se han obtenido mediante simulación de Monte Carlo del sistema, excepto la de equilibrio. Debido a problemas de tipo numérico, la condición inicial para el proceso de calentamiento no es $T = 0$, sino la temperatura más pequeña para la que la probabilidad de transición, $\exp(-\beta\epsilon)$, es distinta de cero dentro de la precisión del ordenador. En la figura, los dos regímenes discutidos previamente se aprecian claramente. Primero, las curvas de calentamiento se aproximan a la solución normal causando el efecto de histéresis de la energía. Posteriormente, la curva normal tiende a la de equilibrio. Este comportamiento ha sido observado en otros modelos [17, 24]. Creemos que esta relación entre histéresis y tendencia hacia una curva normal es un resultado válido para la mayoría de los sistemas descritos por ecuaciones maestras.

Capítulo 4

Aging en dos modelos sencillos sin desorden

4.1 Introducción

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo para tratar de entender otro fenómeno de no-equilibrio característico de los sistemas vítreos, y que suele denominarse “aging”. El término “aging” se emplea en este contexto para indicar que la relajación del sistema depende de su historia. Más precisamente, se refiere a que las funciones de correlación temporal $C(t, t')$, no son invariantes bajo traslación temporal incluso en el límite en el que la “edad” t' del sistema es muy grande. Es decir, las funciones $C(t, t')$ dependen tanto del intervalo de tiempo $\tau = t - t'$ como del instante inicial t' en el que se comienzan a medir. Generalmente al instante t se le denomina tiempo de espera y se le representa por t_w .

Experimentalmente, el fenómeno de aging ha sido observado en vidrios de espín por debajo de su temperatura de transición [27, 36, 37]. De hecho, la mayoría de las teorías fenomenológicas [28, 29] y de los modelos sencillos que se han propuesto [31, 32, 33] tratan de identificar los mecanismos físicos que originan el aging en sistemas de vidrios de espín. Sólo muy recientemente han surgido estudios [15, 21, 35, 45, 54] que abordan el fenómeno en sistemas sin desorden. Por otra parte, los resultados analíticos son escasos y se reducen, por lo que conocemos, a expresiones obtenidas en modelos de campo medio [21, 31, 45].

En este capítulo estudiamos analíticamente la existencia de aging en dos modelos sencillos sin desorden: el modelo de Ising monodimensional con interacciones a próximos vecinos y dinámica de Glauber, sección 4.2; y el modelo con barreras puramente entrópicas que hemos introducido en el capítulo ante-

rior, sección 4.3. En ambos casos obtenemos expresiones analíticas asintóticas para la función de correlación de dos tiempos que muestran la presencia de aging. Estos resultados concuerdan excelentemente con las funciones de correlación numéricas que nos proporciona la simulación de Monte Carlo para cada uno de los modelos.

4.2 Aging en el modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber

4.2.1 Introducción

El estudio del fenómeno de aging en el modelo de Ising monodimensional es interesante por varias razones. Se trata de un modelo con interacciones de corto alcance suficientemente sencillo como para permitir un tratamiento analítico exacto en muchas situaciones. En particular, es posible obtener el comportamiento asintótico relevante para identificar el fenómeno de aging. De este modo, vamos a conseguir información acerca del papel que juegan en el aging las correlaciones espaciales en modelos sencillos de red. Además, el modelo de Ising monodimensional presenta muchas de las propiedades típicas de un vidrios estructurales, tanto en lo que se refiere a la relajación a temperatura constante como a ciclos térmicos [19, 50]. Finalmente, es interesante mencionar que su dinámica se ha relacionado estrechamente con la de sistemas más complejos. Por ejemplo, se ha probado que una cadena monodimensional de partículas con interacciones anarmónicas y que compiten entre sí se reduce al modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber, bajo ciertas condiciones, en la región de temperaturas bajas [48]. En definitiva, el modelo de Ising constituye el sistema más sencillo en el que es posible estudiar analíticamente una relajación de tipo vítreo más allá de la aproximación de campo medio.

Puesto que el modelo de Ising monodimensional no presenta transición excepto en el límite de temperatura cero, centraremos nuestro análisis en el comportamiento de las correlaciones temporales a esa temperatura. Una situación similar la encontramos en los modelos de campo medio que se han estudiado [15, 45, 54]. A temperatura $T = 0$ las configuraciones con todos los espines hacia arriba o todos los espines hacia abajo son estados absorbentes. No existe, sin embargo, una "verdadera" pérdida de ergodicidad en el sistema, ya que dichos estados absorbentes son accesibles desde cualquier configuración inicial. En este sentido, conviene subrayar que el fenómeno de aging a lo que estrictamente está vinculado es a una pérdida "débil" de ergodicidad, esto es, al hecho de que el sistema necesite un tiempo infinito

para explorar toda la región accesible del espacio fásico [31].

En la sección 4.2.2 introducimos el modelo y las ecuaciones para las correlaciones entre espines. Con objeto de obtener expresiones explícitas de las funciones de correlación de dos tiempos tenemos que especificar el estado inicial del sistema. Consideraremos que el sistema está inicialmente en equilibrio a una temperatura muy baja y que es enfriado instantáneamente hasta $T = 0$ en $t_0 = 0$. Es, entonces, posible introducir una descripción continua en el espacio tanto para las funciones de correlación espacial como para las correlaciones entre dos instantes de tiempo. Las primeras se necesitan como condiciones iniciales para resolver las ecuaciones de las segundas. Este es el contenido de la sección 4.2.3. En la sección 4.2.4 resolvemos las ecuaciones de difusión que obedecen ambos tipos de funciones de correlación. Las expresiones que se obtienen pueden simplificarse en el límite en el que la "edad" del sistema es grande, sección 4.2.5, apareciendo entonces el fenómeno de aging.

4.2.2 Correlaciones temporales espín-espín

La energía del modelo de Ising monodimensional con interacciones a primeros vecinos, para una configuración dada de espines $\sigma = \{\sigma_i\}$ donde $\sigma_i = \pm 1$ es el valor del espín que ocupa la posición i , viene dada por

$$\mathcal{H}(\sigma) = -J \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}, \quad (4.1)$$

siendo $J > 0$ la constante de acoplo. La evolución temporal del sistema la suponemos descrita por una ecuación maestra con dinámica de Glauber [23]. La probabilidad condicionada $p_{1|1}(\sigma, t | \sigma', t')$ de encontrar al sistema en el estado σ en el instante t , suponiendo que estuvo en el estado σ' en el instante $t' \leq t$, obedece, entonces, la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t} p_{1|1}(\sigma, t | \sigma', t') = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \left[W_i(R_i \sigma) p_{1|1}(R_i \sigma, t | \sigma', t') - W_i(\sigma) p_{1|1}(\sigma, t | \sigma', t') \right]. \quad (4.2)$$

En esta ecuación $R_i \sigma$ significa la configuración que se obtiene a partir de σ invirtiendo el espín i -ésimo, y $W_i(\sigma)$ es la probabilidad por unidad de tiempo de que tenga lugar dicha transición, que viene dada por

$$W_i(\sigma) = \frac{\alpha}{2} \left[1 - \frac{\gamma}{2} \sigma_i (\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) \right], \quad (4.3)$$

donde α es una constante positiva que define la escala natural de tiempo de la evolución, y $\gamma = \tanh(2J/k_B T)$, siendo k_B la constante de Boltzmann. La ecuación (4.2) ha de resolverse con la condición inicial $p_{1|1}(\sigma, t' | \sigma', t') = \delta_{\sigma, \sigma'}$.

Nosotros vamos a estar interesados en la evolución temporal de este sistema a temperatura cero. A dicha temperatura las probabilidades de transición, ecuación (4.3), toman la forma

$$W_i^0(\sigma) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{2} \sigma_i (\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) \right]. \quad (4.4)$$

Hemos tomado $\alpha = 1$ lo que equivale a adoptar α^{-1} como unidad de tiempo. Esta probabilidad de transición se anula en aquellos espines i paralelos a sus dos próximos vecinos, es decir, las transiciones que producen un aumento de la energía están prohibidas. Cualquier otra transición está permitida de modo que el sistema puede evolucionar en este límite de temperatura cero.

La cantidad en la que vamos a centrar nuestra atención es la función de correlación temporal entre dos espines $A_{i,j}(t, t')$, definida por

$$A_{i,j}(t, t') = \langle \sigma_i(t) \sigma_j(t') \rangle = \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sigma_i \sigma_j p_{1|1}(\sigma, t | \sigma', t') p(\sigma', t') \quad (4.5)$$

para $t \geq t'$. En esta ecuación hemos introducido la distribución de probabilidad de un tiempo $p(\sigma, t)$, que obedece también la ecuación (4.2) pero cuya condición inicial $p(\sigma, 0)$ debe ahora ser especificada. Si tomamos $t = t'$, la ecuación (4.5) se reduce a

$$A_{i,j}(t, t) = \sum_{\sigma} \sigma_i \sigma_j p(\sigma, t) = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle(t) \equiv B_{ij}(t), \quad (4.6)$$

donde la última igualdad define las correlaciones espaciales $B_{ij}(t)$.

A cualquier temperatura $T \neq 0$ la probabilidad $p(\sigma, t)$ tiende a la distribución de equilibrio en el límite de tiempos t grandes, y las correlaciones $A_{i,j}(t, t')$ dependerán del tiempo solo a través de la diferencia de tiempos $\tau = t - t' \geq 0$ cuando $t' \rightarrow \infty$. El tiempo de espera $t_w \equiv t'$ transcurrido hasta que se comienzan a medir las correlaciones temporales es lo que nos da la edad del sistema. Utilizando t_w y τ como variables independientes, se puede obtener a partir de la ecuación maestra una jerarquía de ecuaciones para $A_{i,j}(\tau | t_w) \equiv A_{i,j}(t_w + \tau, t_w)$ a $T = 0$. En efecto, derivando $A_{i,j}$ respecto de τ se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} A_{i,j}(\tau | t_w) &= \frac{\partial}{\partial \tau} \langle \sigma_i(t_w + \tau) \sigma_j(t_w) \rangle \\ &= \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sigma_i \sigma_j' \frac{\partial}{\partial \tau} p_{1|1}(\sigma, t_w + \tau | \sigma', t_w) p(\sigma', t_w), \end{aligned} \quad (4.7)$$

e, introduciendo la ecuación maestra para las probabilidades condicionadas,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} A_{i,j}(\tau | t_w) &= \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sigma_i \sigma_j' \sum_k [W_k^0(R_k \sigma) p_{1|1}(R_k \sigma, t_w + \tau | \sigma', t_w) \\ &\quad - W_k^0(\sigma) p_{1|1}(\sigma, t_w + \tau | \sigma', t_w)] p(\sigma', t_w). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Recordemos que la configuración $R_k\sigma$ sólo se diferencia de la configuración σ en el valor del espín k -ésimo. Eso quiere decir que

$$\sum_{\sigma'} \sigma_i W_k^0(R_k\sigma) p_{1|1}(R_k\sigma, t_\omega + \tau | \sigma', t_\omega) = \sum_{\sigma'} \sigma_i [1 - 2\delta_{i,k}] W_k^0(\sigma) \times p_{1|1}(\sigma, t_\omega + \tau | \sigma', t_\omega). \quad (4.9)$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} A_{i,j}(\tau | t_\omega) &= \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sum_k \sigma'_j [-2\sigma_i \delta_{i,k}] W_k^0(\sigma) p_{1|1}(\sigma, t_\omega + \tau | \sigma', t_\omega) p(\sigma', t_\omega) \\ &= -2 \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sigma_i \sigma'_j W_i^0(\sigma) p_{1|1}(\sigma, t_\omega + \tau | \sigma', t_\omega) p(\sigma', t_\omega). \end{aligned} \quad (4.10)$$

Sustituyendo $W_i^0(\sigma')$ por su valor, ecuación (4.4), resulta

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} A_{i,j}(\tau | t_\omega) &= -\langle \sigma_i(t_\omega + \tau) \sigma_j(t_\omega) \rangle + \frac{1}{2} \langle \sigma_{i-1}(t_\omega + \tau) \sigma_j(t_\omega) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle \sigma_{i+1}(t_\omega + \tau) \sigma_j(t_\omega) \rangle, \end{aligned} \quad (4.11)$$

o sea,

$$\frac{\partial}{\partial \tau} A_{i,j}(\tau | t_\omega) = -A_{i,j}(\tau | t_\omega) + \frac{1}{2} A_{i-1,j}(\tau | t_\omega) + \frac{1}{2} A_{i+1,j}(\tau | t_\omega). \quad (4.12)$$

De acuerdo con la ecuación (4.6), la condición inicial para esta jerarquía de ecuaciones es

$$A_{i,j}(0 | t_\omega) = B_{i,j}(t_\omega). \quad (4.13)$$

Por tanto, para resolver la jerarquía (4.12) tenemos que calcular previamente $B_{i,j}(t_\omega)$. De forma análoga a como hemos hecho para $A_{i,j}$, se puede obtener de la ecuación maestra la ecuación de evolución para las correlaciones espaciales. Concretamente, para $i \neq j$ resulta

$$\frac{\partial}{\partial t_\omega} B_{i,j}(t_\omega) = -2B_{i,j} + \frac{1}{2} (B_{i-1,j} + B_{i+1,j} + B_{i,j-1} + B_{i,j+1}). \quad (4.14)$$

Evidentemente, $B_{i,j}$ debe verificar la condición de contorno $B_{i,i}(t_\omega) = 1$ para todo i y t_ω . La condición inicial $B_{i,j}(0)$ se determina a partir de la distribución inicial $p(\sigma, 0)$. Como ya hemos dicho, nosotros vamos a suponer que el sistema está en equilibrio a una cierta temperatura T , antes de efectuar un enfriamiento instantáneo hasta $T = 0$ en $t_\omega = 0$. Por tanto, la condición inicial para las correlaciones espaciales es su valor de equilibrio a la temperatura T , esto es [23],

$$B_{i,j}(0) = \eta^{|i-j|}, \quad (4.15)$$

donde $\eta = \tanh \frac{J}{k_B T} \leq 1$.

4.2.3 El límite continuo

De la forma de las ecuaciones (4.12)-(4.15) se deduce que tanto $B_{i,j}$ como $A_{i,j}$ dependen de i y j sólo a través de la distancia entre espines $|n| = |i - j|$. Por lo tanto, resulta conveniente definir unas funciones

$$f_n(\tau|t_\omega) = A_{j+n,j}(\tau|t_\omega), \quad (4.16)$$

$$g_n(t_\omega) = B_{j+n,j}(t_\omega), \quad (4.17)$$

que dependan únicamente de $|n|$. Entonces, a partir de las ecuaciones (4.12)-(4.15) es fácil ver que la evolución de f_n y g_n vendrá dada por

$$\frac{\partial}{\partial \tau} f_n(\tau|t_\omega) = -f_n(\tau|t_\omega) + \frac{1}{2}f_{n-1}(\tau|t_\omega) + \frac{1}{2}f_{n+1}(\tau|t_\omega), \quad (4.18)$$

con

$$f_n(0|t_\omega) = g_n(t_\omega), \quad (4.19)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t_\omega} g_n(t_\omega) = -2g_n(t_\omega) + g_{n-1}(t_\omega) + g_{n+1}(t_\omega), \quad (4.20)$$

con la condición de contorno

$$g_0(t_\omega) = 1 \quad (4.21)$$

y la condición inicial

$$g_n(0) = \eta^{|n|} = e^{-|n|/L}. \quad (4.22)$$

En las expresiones anteriores

$$L^{-1} = -\ln \eta \geq 0 \quad (4.23)$$

es la longitud de correlación en el equilibrio. La zona de bajas temperaturas está definida por la condición $L \gg 1$. Si equilibramos inicialmente el sistema en esta región de temperaturas bajas, entonces la condición inicial, ecuación (4.22), va a ser una función muy suave de n . En esta situación, resulta útil introducir una longitud

$$x = \frac{n}{L}, \quad (4.24)$$

que es una variable "continua" ya que $x(n+1) - x(n) = L^{-1} \ll 1$. La ecuación (4.20) para $g_n(t_\omega)$ puede entonces escribirse como

$$\frac{\partial}{\partial t_\omega} g(x, t_\omega) = -2g(x, t_\omega) + g(x - L^{-1}, t_\omega) + g(x + L^{-1}, t_\omega), \quad (4.25)$$

donde, al cambiar de variable, $g_n(t_\omega)$ se ha transformado en $g(x, t_\omega)$. Desarrollando en potencias de L^{-1} obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial t_\omega} g(x, t_\omega) = L^{-2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} g(x, t_\omega) + \mathcal{O}(L^{-4}). \quad (4.26)$$

Esta ecuación sugiere definir una escala de tiempos lenta

$$s = L^{-2} t_\omega. \quad (4.27)$$

Sobre esta escala, la función g obedece la ecuación de evolución

$$\frac{\partial}{\partial s} g(x, s) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} g(x, s), \quad (4.28)$$

que debe resolverse con las condiciones iniciales y de contorno

$$g(x, 0) = e^{-|x|}, \quad (4.29)$$

$$g(0, s) = 1. \quad (4.30)$$

El límite continuo en la jerarquía de ecuaciones para las correlaciones espaciales $g_n(t_\omega)$ implica también un límite continuo para las funciones de correlación temporal entre espines $f_n(\tau|t_\omega)$, que se transformarán en $f(x, \tau|t_\omega)$. En concreto, sobre una escala de tiempo

$$\zeta = L^{-2} \tau, \quad (4.31)$$

volviendo a desarrollar en serie de potencias de L^{-1} , se tiene

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} f(x, \zeta|s) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x, \zeta|s), \quad (4.32)$$

con la condición inicial

$$f(x, 0|s) = g(x, s). \quad (4.33)$$

Una ecuación continua en el espacio para la función de correlación temporal de equilibrio en el modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber a bajas temperaturas se había obtenido en otro contexto [51]. La principal diferencia entre la ecuación (4.32) y la derivada en la referencia [51] consiste en que ésta última contiene además de un término difusivo, una contribución de relajación pura. Esta contribución no aparece aquí ya que estamos considerando la evolución temporal de las correlaciones a $T = 0$, y los procesos responsables del término de relajación tienen probabilidad nula a esta temperatura.

La cuestión ahora, pues, es resolver primero la ecuación (4.28) para $g(x, s)$ con sus condiciones iniciales y de contorno, ecuaciones (4.29) y (4.30), y después utilizar esta función como condición inicial para encontrar las funciones de correlación temporal $f(x, \zeta|s)$.

4.2.4 Resolución de las ecuaciones de evolución de las correlaciones espín-espín

Para resolver la ecuación (4.28) resulta conveniente introducir una nueva función $G(x, s)$,

$$G(x, s) = g(x, s) - 1, \quad (4.34)$$

que verifica la misma ecuación de difusión que $g(x, s)$,

$$\frac{\partial}{\partial s} G(x, s) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} G(x, s), \quad (4.35)$$

pero con condiciones de contorno homogéneas

$$G(0, s) = 0. \quad (4.36)$$

Estas condiciones son más fáciles de estudiar. En efecto, uno puede extender la condición inicial,

$$G(x, 0) = e^{-x} - 1 \quad x \geq 0, \quad (4.37)$$

a la zona $x < 0$ de forma impar,

$$G(x, 0) = 1 - e^x \quad x < 0, \quad (4.38)$$

lo que garantiza que se verificaría la condición de contorno (4.36). Una vez resuelto el problema auxiliar con la función $G(x, s)$, sólo tenemos que hacer

$$g(x, s) = G(|x|, s) + 1. \quad (4.39)$$

Aplicando el método de la transformada de Fourier a la ecuación (4.35) se obtiene

$$G(x, s) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk h(k) e^{ikx - k^2 s}, \quad (4.40)$$

donde

$$h(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} G(x, 0). \quad (4.41)$$

Si introducimos ahora las ecuaciones (4.37) y (4.38) para $G(x, 0)$, resulta

$$\begin{aligned} h(k) &= \frac{1}{2\pi} \left[\int_0^{\infty} dx e^{-ikx} (e^{-x} - 1) + \int_{-\infty}^0 dx e^{-ikx} (1 - e^x) \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dx \left[e^{-ikx} (e^{-x} - 1) + e^{ikx} (1 - e^{-x}) \right]. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Ahora bien

$$\int_0^{\infty} dx e^{-(a+ik)x} = \frac{1}{a+ik}, \quad (4.43)$$

siempre que $a > 0$, luego

$$\begin{aligned} h(k) &= \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{1+ik} - \frac{1}{\epsilon+ik} + \frac{1}{\epsilon-ik} - \frac{1}{1-ik} \right] \\ &= \frac{i(1-\epsilon^2)}{\pi} \frac{k}{(1+k^2)(\epsilon^2+k^2)}, \end{aligned} \quad (4.44)$$

debiéndose considerarse el límite $\epsilon \rightarrow 0^+$. Sustituyendo esta expresión para $h(k)$ en la ecuación (4.40) tenemos

$$G(x, s) = \frac{i(1-\epsilon^2)}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{k}{(1+k^2)(\epsilon^2+k^2)} e^{ikx-k^2s}. \quad (4.45)$$

Esta ecuación, mediante el cambio de k por $-k$ en el tramo de $-\infty$ a 0 , se transforma en

$$G(x, s) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dk \frac{\text{sen}kx}{k(1+k^2)} e^{-k^2s}, \quad (4.46)$$

donde hemos hecho ya $\epsilon = 0$, puesto que no hay ninguna singularidad en ese límite. Por consiguiente, utilizando la ecuación (4.39), se obtiene

$$g(x, s) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dk \frac{\text{sen}k|x|}{k(1+k^2)} e^{-k^2s}. \quad (4.47)$$

Necesitamos ahora resolver la ecuación (4.32) para $f(x, \zeta|s)$ con la condición inicial (4.47). El procedimiento que vamos a seguir es completamente similar. Primero definimos una función auxiliar $F(x, \zeta|s)$ de la siguiente manera,

$$f(x, \zeta|s) = 1 - \frac{2}{\pi} F(x, \zeta|s). \quad (4.48)$$

Esta función verifica la misma ecuación diferencial (4.32)

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} F(x, \zeta|s) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} F(x, \zeta|s), \quad (4.49)$$

siendo ahora la condición inicial

$$F(x, 0|s) = \int_0^{\infty} dk \frac{\text{sen}k|x|}{k(1+k^2)} e^{-k^2s}. \quad (4.50)$$

Volviendo a aplicar el método de la transformada de Fourier se tiene

$$F(x, \zeta|s) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk h(k, s) e^{ikx-k^2s}, \quad (4.51)$$

donde

$$h(k, s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_0^{\infty} dk' \frac{\text{sen } k'|x|}{k'(1+k'^2)} e^{-ikx - k'^2 s}. \quad (4.52)$$

Así pues,

$$F(x, \zeta | s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_0^{\infty} dk' \frac{\text{sen } k'|y|}{k'(1+k'^2)} e^{ik(x-y) - k^2 \zeta / 2} e^{-k'^2 s}. \quad (4.53)$$

La integral respecto de k es fácil de realizar, obteniéndose

$$F(x, \zeta | s) = \frac{1}{(2\pi\zeta)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_0^{\infty} dk' \frac{\text{sen } k'|y|}{k'(1+k'^2)} e^{-k'^2 s} e^{-\frac{(x-y)^2}{2\zeta}}. \quad (4.54)$$

Por lo tanto, volviendo a la ecuación (4.48), resulta

$$f(x, \zeta | s) = 1 - \left(\frac{2}{\zeta \pi^3} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_0^{\infty} dk \frac{\text{sen } k|y|}{k(1+k^2)} e^{-k^2 s} e^{-\frac{(x-y)^2}{2\zeta}}. \quad (4.55)$$

Esta expresión es una ecuación exacta para la función de correlación espín-espín entre dos instantes de tiempo a $T = 0$, tras un enfriamiento instantáneo desde un estado de equilibrio a baja temperatura. En el límite $\zeta \rightarrow \infty$, $f(x, \zeta | s)$ decae a cero y, por consiguiente, el segundo término del segundo miembro de la ecuación (4.55) debe tender a la unidad. Esto sugiere realizar el cambio de variable

$$y = \zeta^{1/2} u, \quad k = \zeta^{-1/2} v, \quad (4.56)$$

lo que conduce a

$$f(x, \zeta | s) = 1 - \left(\frac{2}{\pi^3} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} du \int_0^{\infty} dv \frac{\sin v|u|}{v(1+\frac{v^2}{\zeta})} e^{-v^2 s / \zeta} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\zeta^{1/2}} - u \right)^2}. \quad (4.57)$$

En consecuencia, las correlaciones temporales entre espines resultan ser una función de la distancia entre espines adecuadamente escalada d ,

$$d = \frac{x}{\zeta^{1/2}} = \frac{\tau}{\tau^{1/2}}, \quad (4.58)$$

del tiempo de espera sobre una escala de tiempos lenta s , y del cociente z entre τ y t_w , ya que si miramos las ecuaciones (4.27) y (4.31), resulta

$$z = \frac{\zeta}{s} = \frac{\tau}{t_w}. \quad (4.59)$$

Esto es,

$$f(x, \zeta, s) = 1 - \frac{2}{\pi} \mathcal{F}(d, z, s) \quad (4.60)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(d, z, s) &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} du \int_0^{\infty} dv \frac{\sin v|u|}{v(1 + \frac{v^2}{sz})} e^{-\frac{v^2}{z}} e^{-\frac{1}{2}(d-u)^2} \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} e^{-d^2/2} \int_0^{\infty} du \int_0^{\infty} dv \frac{\sin vu}{v(1 + \frac{v^2}{sz})} \cosh(ud) e^{-\frac{v^2}{z} - \frac{u^2}{2}}. \end{aligned} \quad (4.61)$$

4.2.5 Envejecimiento del sistema

La edad del sistema, como ya se comentó en la introducción, viene dada por el tiempo de espera transcurrido, t_w , hasta que se comienzan a medir las correlaciones. El fenómeno de aging aparece en el límite en el que la edad del sistema es grande, esto es, en el límite $t_w \rightarrow \infty$. En nuestras variables, formalmente eso quiere decir tomar $s \rightarrow \infty$ manteniendo $z = \zeta/s = \mathcal{O}(1)$. En ese límite

$$f(x, \zeta|s) \rightarrow 1 - \frac{2}{\pi} \mathcal{F}(0, \infty, z), \quad (4.62)$$

ya que

$$d = \frac{x}{\zeta^{1/2}} = \frac{x}{(sz)^{1/2}} \rightarrow 0, \quad (4.63)$$

salvo que la distancia x entre espines sea del orden de $s^{1/2}$, es decir, $n = \mathcal{O}(s^{1/2} |\ln \eta|^{-2}) \gg 1$. Por lo tanto, en el régimen de tiempos de espera grandes, $s \gg 1$, todas las correlaciones temporales espín-espín convergen sobre la función de autocorrelación de un espín. Así pues, las correlaciones espaciales no juegan ningún papel. Además, en ese límite la función de autocorrelación depende únicamente de $z = \zeta/s = \tau/t_w$, que es el comportamiento habitual encontrado en otros modelos [15, 45, 28, 32, 33, 31, 35]. En el modelo de Glauber este comportamiento aparece como un resultado analítico exacto a partir de la resolución de las ecuaciones de difusión efectivas derivadas en la sección 4.2.3.

Retomando la ecuación (4.61) se tiene,

$$\mathcal{F}(0, \infty, z) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} du \int_0^{\infty} dv \frac{\sin vu}{v} \exp\left(-\frac{v^2}{z} - \frac{u^2}{2}\right). \quad (4.64)$$

Estas integrales están tabuladas [60], resultando

$$\mathcal{F}(0, \infty, z) = \arcsen\left(\frac{z}{2+z}\right)^{1/2}. \quad (4.65)$$

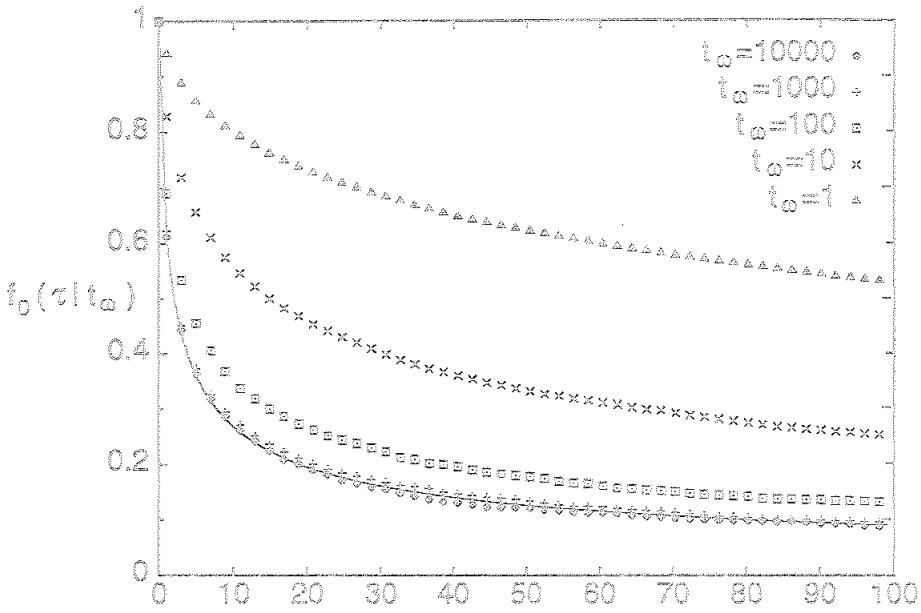


Figura 4.1: Función de autocorrelación temporal $f_0(\tau/t_\omega)$ para diferentes valores del tiempo de espera, $t_\omega = 1, 10, 100, 1000,$ y 10000 . La línea continua es el resultado asintótico correspondiente al límite $t_\omega \rightarrow \infty, \tau \rightarrow \infty, \tau/t_\omega$ finito. El número de espines es $N = 5000$ y hemos promediado sobre 1000 trayectorias.

Por consiguiente, en el límite en el que la edad del sistema es grande

$$f(x, \zeta|s) \rightarrow \phi(z) = 1 - \frac{2}{\pi} \arcsen\left(\frac{z}{2+z}\right)^{1/2} = \frac{2}{\pi} \arcsen\left(\frac{2}{2+z}\right)^{1/2}. \quad (4.66)$$

Esta ecuación implica que las correlaciones decaen muy lentamente en el régimen de tiempos de espera grandes, concretamente sobre una escala de tiempos inversamente proporcional a t_ω . Este es el rasgo característico del fenómeno de aging. De hecho $\phi(z)$ presenta una cola larga algebraica para $z \gg 1$,

$$\phi(z) = \frac{2^{3/2}}{\pi} z^{-1/2}, \quad (4.67)$$

lo que indica la presencia de una memoria de largo alcance en el sistema. En el límite $z \ll 1$, un análisis asintótico de la expresión (4.66) muestra que la función $\phi(z)$ puede aproximarse por una función KWW,

$$\phi(z) \simeq \exp\left(-\frac{\sqrt{2}}{\pi} z^{1/2}\right). \quad (4.68)$$

Esta expresión es típica de una relajación lenta. La descripción de la relajación que proporcionan las ecuaciones (4.67) y (4.68) guarda cierta semejanza

con los dos regímenes de relajación propuestos por Bouchaud [28] en el contexto de sistemas desordenados. En el modelo de Bouchaud, dichos regímenes estaban estrechamente relacionados por un parámetro necesario para describir tanto la parte final de la relajación como la KWW inicial. Nada de esto último ocurre, sin embargo, en nuestro caso.

Como test de los resultados obtenidos, hemos efectuado una simulación de Monte Carlo del modelo de Ising a $T = 0$ utilizando el algoritmo de Bortz, Kalos y Lebowitz [55]. En la figura 4.1 hemos representado la función de autocorrelación $f_0(\tau|t_w)$ como función de τ/t_w para diferentes valores del tiempo de espera, $t_w = 10^n$ con $0 \leq n \leq 4$. El número de espines en la simulación es $N = 5000$ y las curvas han sido promediadas sobre 1000 trayectorias. La temperatura a la que se equilibró el sistema antes de enfriarlo hasta $T = 0$ es $k_B T/J = 2/3$, lo que significa una longitud de correlación $L \simeq 10$. Por consiguiente, las curvas corresponden a un tiempo de espera escalado s entre 10^{-2} y 10^2 . También hemos representado la predicción teórica dada por la ecuación (4.66). Se aprecia que el acuerdo es ya realmente bueno para $t_w = 1000$, esto es, para $s = 10$.

4.3 Aging en un modelo con barreras puramente entrópicas

4.3.1 Introducción

El fenómeno de aging se ha estudiado también en el modelo Backgammon (BG) introducido por Ritort [15, 21, 45, 54]. Al igual que sucede en el modelo de Ising monodimensional, el modelo BG no presenta transición dinámica a $T \neq 0$. Por eso, el estudio del aging se ha centrado en el análisis de las funciones respuesta a $T = 0$, donde las características del modelo permitan predecir una pérdida de la invariancia traslacional en el tiempo de las funciones de correlación.

El punto más relevante del modelo BG, como ya discutimos en la Introducción de esta memoria, es la ausencia de barreras energéticas, es decir, la evolución del sistema no implica ningún proceso en el que haya que saltar por encima de una barrera de potencial. Por consiguiente, el comportamiento vítreo del sistema se debe a la contribución puramente entrópica a las barreras de energía libre que separan los diversos estados del sistema. Obsérvese que en el modelo de Ising, tal como lo hemos formulado en la sección anterior, no existen tampoco barreras energéticas. Estas podrían introducirse en el factor α que aparece en la ecuación (4.3) para las probabilidades de transición [17, 18]. Desde este punto de vista, el modelo de Ising que hemos

estudiado es similar al modelo BG. Ambos, sin embargo, difieren en que el modelo BG es un modelo de campo medio, en el que no se consideran interacciones de corto alcance. Una partícula puede saltar desde un ábaco a otro ábaco cualquiera, de modo que las posibles configuraciones espaciales no juegan ningún papel.

Merece, por tanto, la pena analizar si aparece también el efecto de aging en el modelo con barreras puramente entrópicas que estudiamos con detalle en el capítulo 3. La simplicidad del modelo nos garantiza, además, el poder realizar los cálculos analíticamente, identificando así los mecanismos que conducen al aging.

4.3.2 La función de autocorrelación temporal de la energía a temperatura cero

Recordemos brevemente el modelo que introdujimos en el capítulo 3. Se trata de un sistema con un número n variable de partículas, en contacto con un foco térmico y de partículas caracterizado por una temperatura T y una fugacidad

$$e^{-\alpha} = \frac{1}{1 + e^{-\beta\epsilon/2}}, \quad (4.69)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$ y $\epsilon_n = \epsilon$ es la energía de un estado con número de partículas $n > 0$, mientras que la energía del estado vacío es cero, $\epsilon_0 = 0$. Por tanto, la energía media en un instante dado será

$$\langle E(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n p_n(t) = \epsilon [1 - p_0(t)], \quad (4.70)$$

donde hemos introducido la distribución de probabilidad $p_n(t)$ de que el sistema se encuentre en el estado n en el instante t .

Como hicimos con el modelo de Ising, nos vamos a centrar en esta sección en la dinámica a $T = 0$. Si consideramos la ecuación maestra (3.23) que describe la dinámica del modelo y hacemos en ella $T = 0$, resulta que las ecuaciones para $p_n(t)$ se reducen a un camino aleatorio simétrico con frontera absorbente en $n = 0$,

$$\dot{p}_n = p_{n+1} + p_{n-1} - 2p_n, \quad (4.71)$$

$$\dot{p}_1 = p_2 - 2p_1, \quad (4.72)$$

$$\dot{p}_0 = p_1. \quad (4.73)$$

Dentro del tratamiento que hace del modelo Backgammon, Godreche [22] llama a este camino aleatorio modelo B.

La función de autocorrelación temporal de la energía a temperatura cero, vendrá dada por

$$\begin{aligned}
 \langle E(t + \tau)E(t) \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon_n \epsilon_m p_{1|1}(n, t + \tau | m, t) p_m(t) \\
 &= \epsilon \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n [p_n(t + \tau) - p_{1|1}(n, t + \tau | 0, t) p_0(t)] \\
 &= \epsilon^2 \left[1 - p_0(t + \tau) - \sum_{n=1}^{\infty} p_{1|1}(n, t + \tau | 0, t) p_0(t) \right] \\
 &= \epsilon^2 [1 - p_0(t + \tau)], \tag{4.74}
 \end{aligned}$$

ya que a $T = 0$, el estado $n = 0$ es una frontera absorbente, de modo que la probabilidad condicional $p_{1|1}(n, t + \tau | 0, t)$ de encontrar al sistema en el estado n en el instante $t + \tau$, suponiendo que estaba en $m = 0$ en el instante t , es nula para todo $n \neq 0$.

Nosotros vamos a estar interesados en el comportamiento de la función respuesta,

$$C(t_w + \tau, t_w) = \frac{\langle E(t_w + \tau)E(t_w) \rangle - \langle E(t_w + \tau) \rangle \langle E(t_w) \rangle}{\langle E^2(t_w) \rangle - \langle E(t_w) \rangle^2}, \tag{4.75}$$

donde, como es usual en los estudios de aging, hemos llamado t_w , tiempo de espera, al tiempo en que se comienza a realizar la medida de las correlaciones. Sustituyendo las ecuaciones (4.70) y (4.74) en la (4.75) tenemos

$$C(t_w + \tau, t_w) = \frac{1 - p_0(t_w + \tau)}{1 - p_0(t_w)} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} p_n(t_w + \tau)}{\sum_{n=1}^{\infty} p_n(t_w)}. \tag{4.76}$$

Como condición inicial vamos a considerar que el sistema se halla en equilibrio a temperatura muy baja, $\alpha \ll 1$, antes de ser enfriado instantáneamente hasta $T = 0$ en $t_w = 0$. Retomando la distribución de equilibrio, ecuación (3.10), esto quiere decir que la condición inicial viene dada por

$$p_n^{(0)} = e^{-\beta\epsilon - \alpha(n+1)} = (e^\alpha - 1)^2 e^{-\alpha(n+1)}, \quad n \geq 1. \tag{4.77}$$

La dependencia respecto de α de las condiciones iniciales sugiere definir una variable

$$x = \alpha n, \tag{4.78}$$

ya que a temperaturas bajas $x(n + 1) - x(n) = \alpha \ll 1$. Para poder tomar el límite continuo conviene reformular el camino aleatorio (4.71-4.73) de la siguiente manera

$$\frac{d}{dt} p_n^* = p_{n+1}^* + p_{n-1}^* - 2p_n^*, \quad \text{para } n \geq 1, \tag{4.79}$$

$$p_0^* = 0, \tag{4.80}$$

donde las p_n^* son unas funciones auxiliares relacionadas con las p_n en la forma

$$p_n(t_w) = p_n^*(t_w), \quad \text{para } n \geq 1, \quad (4.81)$$

$$p_0(t_w) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} p_n^*(t_w). \quad (4.82)$$

Si introducimos ahora la variable x en la ecuación (4.79) obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_w} f(x, t_w) &= f(x + \alpha, t_w) + f(x - \alpha, t_w) - 2f(x, t_w) \\ &\simeq \alpha^2 \frac{\partial^2 f(x, t_w)}{\partial x^2} + \mathcal{O}(\alpha^4). \end{aligned} \quad (4.83)$$

donde la función $p_n^*(t_w)$ se ha transformado en $f(x, t_w)$. En una escala de tiempos

$$s = \alpha^2 t_w, \quad (4.84)$$

la ecuación (4.83) toma la forma

$$\frac{\partial}{\partial s} f(x, s) = \frac{\partial^2 f(x, s)}{\partial x^2}. \quad (4.85)$$

Tenemos que resolver esta ecuación con la condición de contorno de frontera absorbente en $x = 0$, que nos proporciona la ecuación (4.80),

$$f(0, s) = 0, \quad (4.86)$$

y la condición inicial (4.77),

$$f(x, 0) = (e^\alpha - 1)^2 e^{-\alpha - x}. \quad (4.87)$$

La condición de contorno la podemos tratar nuevamente mediante el método de las imágenes. Para ello, definimos una nueva función $G(x, s)$ que verifica la misma ecuación de difusión que $f(x, s)$,

$$\frac{\partial}{\partial s} G(x, s) = \frac{\partial^2 G(x, s)}{\partial x^2}, \quad (4.88)$$

pero con la condición inicial extendida de forma impar,

$$G(x, 0) = \begin{cases} (e^\alpha - 1)^2 e^{-\alpha - x} & \text{si } x > 0 \\ -(e^\alpha - 1)^2 e^{-\alpha + x} & \text{si } x < 0. \end{cases} \quad (4.89)$$

Utilizando la transformada de Fourier se obtiene

$$G(x, s) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk g(k) e^{ikx - k^2 s}, \quad (4.90)$$

donde

$$g(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx G(x, 0) e^{-ikx}. \quad (4.91)$$

Sustituyendo la ecuación (4.89) en la (4.91) resulta

$$\begin{aligned} g(k) &= \frac{e^{-\alpha}}{2\pi} (e^{\alpha} - 1)^2 \left[\int_0^{\infty} dx e^{-(ik+1)x} - \int_{-\infty}^0 dx e^{-(ik-1)x} \right] \\ &= -\frac{i}{\pi} e^{-\alpha} (e^{\alpha} - 1)^2 \frac{k}{1+k^2}, \end{aligned} \quad (4.92)$$

luego

$$\begin{aligned} G(x, s) &= -\frac{i}{\pi} e^{-\alpha} (e^{\alpha} - 1)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{k}{1+k^2} e^{ikx-k^2s} \\ &= -\frac{2}{\pi} e^{-\alpha} (e^{\alpha} - 1)^2 \int_0^{\infty} dk \frac{k}{1+k^2} \operatorname{sen} kx e^{-k^2s}. \end{aligned} \quad (4.93)$$

Una vez resuelto el problema para $G(x, s)$, y puesto que sólo estamos interesados en la región $x > 0$, podemos hacer

$$f(x, s) = G(x, s). \quad (4.94)$$

Para calcular la función respuesta, ecuación (4.76), tenemos en cuenta que $p_n(t) = p_n^*(t) = f(x(n), t)$ para $n \geq 1$, de modo que con ayuda de la ecuación (4.78) se obtiene

$$\alpha \sum_{n=1}^{\infty} p_n(t_\omega) \sim \int_0^{\infty} dx f(x, t_\omega). \quad (4.95)$$

Por consiguiente,

$$C(s + \zeta, s) = \frac{\Phi(s + \zeta)}{\Phi(s)}, \quad (4.96)$$

donde $\zeta = \alpha^2 \tau$, y

$$\Phi(s) = \int_0^{\infty} dx f(x, s) = \frac{2}{\pi} e^{-\alpha} (e^{\alpha} - 1)^2 \int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} dk \frac{k}{1+k^2} \operatorname{sen} kx e^{-k^2s}. \quad (4.97)$$

La integral sobre x en la ecuación anterior vale

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx \operatorname{sen} kx &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \operatorname{Im} \int_0^{\infty} dx e^{-(\epsilon - ik)x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon - ik} \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{k}{\epsilon^2 + k^2}. \end{aligned} \quad (4.98)$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \Phi(s) &= \frac{2}{\pi} e^{-\alpha} (e^\alpha - 1)^2 \int_0^\infty dk \frac{k^2 e^{-k^2 s}}{(1+k^2)(\epsilon^2+k^2)} \\ &= \frac{2}{\pi} e^{-\alpha} (e^\alpha - 1)^2 \int_0^\infty dk \frac{e^{-k^2 s}}{(1+k^2)} \\ &= \frac{2}{\pi} e^{-\alpha} (e^\alpha - 1)^2 \int_0^\infty \frac{dp}{2p^{1/2}} \frac{e^{-ps}}{(1+p)}, \end{aligned} \quad (4.99)$$

donde hemos hecho primero $\epsilon = 0$ ya que no generaba ninguna singularidad, y posteriormente el cambio de variable $k^2 = p$. La integral resultante se encuentra tabulada [60], obteniéndose

$$\Phi(s) = \frac{2}{\pi} e^{-\alpha} (e^\alpha - 1)^2 e^s \sqrt{\pi} \Gamma(1/2, s), \quad (4.100)$$

siendo

$$\Gamma(a, x) = \int_x^\infty dt t^{a-1} e^{-t}, \quad (4.101)$$

la función Gamma incompleta. Así pues,

$$C(s + \zeta, s) = \frac{e^s \Gamma(1/2, s + \zeta)}{\Gamma(1/2, s)}. \quad (4.102)$$

Para identificar el efecto de aging tenemos que tomar el límite de tiempos de espera s grandes, manteniendo ζ finito. Dado que [61]

$$\Gamma(1/2, s) \sim s^{1/2} e^{-s}, \quad (4.103)$$

para $s \rightarrow \infty$, tenemos

$$C(s + \zeta, s) \sim \left(\frac{s}{s + \zeta} \right)^{1/2} = \frac{1}{(1 + \zeta/s)^{1/2}}, \quad (s \rightarrow \infty), \quad (4.104)$$

o, en las variables temporales originales,

$$C(t_w + \tau, t_w) \sim \frac{1}{(1 + \tau/t_w)^{1/2}}, \quad (t_w \rightarrow \infty). \quad (4.105)$$

Esta expresión muestra que la función de autocorrelación de la energía presenta aging. Dado que depende únicamente de τ/t_w , $C(t_w + \tau, t_w)$ relaja tanto más lentamente cuanto mayor es el tiempo de espera t_w . Este resultado coincide con el obtenido por Godrèche [45] partiendo de condiciones iniciales diferentes.

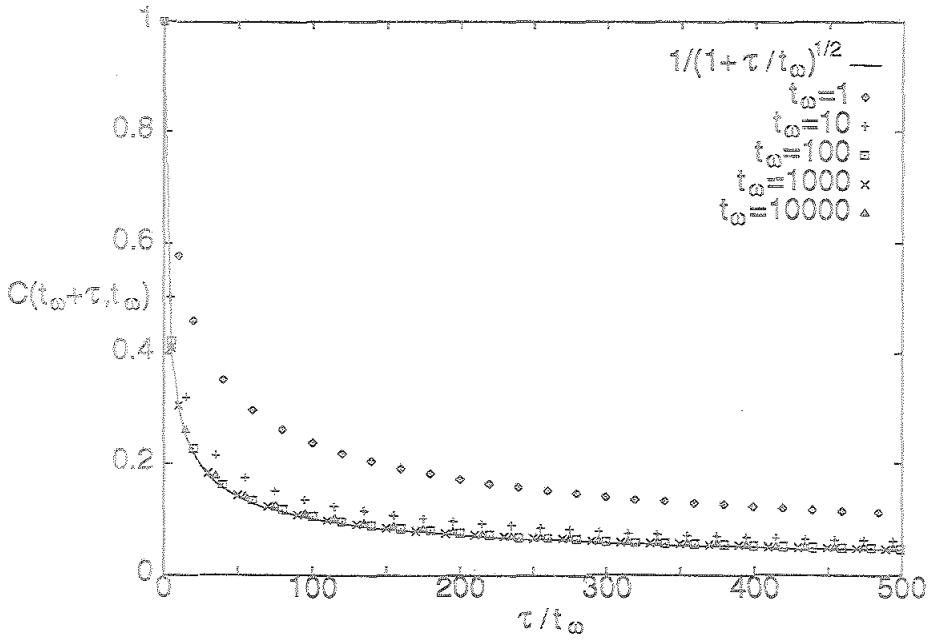


Figura 4.2: Función de autocorrelación temporal de la energía $C(t_\omega + \tau, t_\omega)$ para diferentes valores del tiempo de espera, $t_\omega = 1, 10, 100, 1000$, y 10000 . La línea continua es el resultado asintótico correspondiente al límite $t_\omega \rightarrow \infty$.

Hemos comprobado la validez de nuestro análisis realizando una simulación de Monte Carlo del modelo a $T = 0$ con el fin de comparar la expresión asintótica (4.105) con las funciones de correlación exactas obtenidas para diversos valores de t_ω . En nuestra simulación hemos equilibrado inicialmente el sistema a una temperatura $T = 0.5$, lo que significa $\alpha = 0.313$. En la figura 4.2 se puede comprobar que ya para $t_\omega = 100$ el ajuste entre las curvas exactas y la expresión asintótica es excelente.

Capítulo 5

Conclusiones

En esta Memoria nos hemos ocupado del comportamiento dinámico de algunos modelos sencillos, en los que la evolución está fuertemente influenciada por la existencia de barreras entrópicas en su espacio fásico. A continuación resumimos algunos de los resultados más relevantes:

1. Hemos demostrado que un modelo Backgammon sin barreras energéticas, constituido por partículas indistinguibles, presenta a bajas temperaturas un comportamiento que es similar en muchos aspectos al de los vidrios estructurales. En particular, exhibe relajación no exponencial así como efectos de histéresis cuando se le somete a ciclos térmicos.
2. Concretamente, la respuesta del sistema a una perturbación en la temperatura, caracterizada por la función de relajación de la energía, viene dada sobre la escala relevante de tiempos por una función KWW con exponente $1/2$.
3. El estudio de los ciclos térmicos confirmó el papel relevante jugado por la denominada solución normal del proceso de calentamiento, tal y como había sido propuesto por nuestro grupo en trabajos anteriores. Análogamente, el proceso de vitrificación puede entenderse incluso a un nivel cualitativo, en términos de una escala de tiempos asociada al número de transiciones que idealmente le quedarían al sistema hasta alcanzar $T = 0$.
4. Hemos demostrado la presencia de efectos de aging a $T = 0$ en el modelo de Ising monodimensional con interacciones a próximos vecinos y dinámica de Glauber. Es de destacar que se trata de un modelo sin desorden y con interacciones de corto alcance. Nuestro estudio analítico exacto proporciona uno de los primeros estudios de aging, más allá de la aproximación de campo medio.

5. Desde un punto de vista físico, el fenómeno de aging aparece en el modelo de Ising asociado a una relajación que tiene lugar a través de procesos puramente difusivos, sin que existan barreras energéticas entre los estados.
6. Hemos comparado los resultados obtenidos en nuestro modelo para el fenómeno de aging con los propuestos en la bibliografía, tanto a un nivel fenomenológico como a partir de modelos de campo medio. Nuestro modelo lleva a un decaimiento de la función de correlación sobre una escala definida por $(t - t_w)/t_w$ donde t es el tiempo y t_w el instante en el que se comienza a medir la correlación, es decir, la "edad" del sistema.
7. Una parte importante del trabajo que presentamos es el desarrollo de un nuevo algoritmo de Monte Carlo para simular ecuaciones maestras con velocidades de transición dependientes del tiempo. Se trata de una generalización no trivial del conocido algoritmo de Bortz, Kalos y Lebowitz, formulado para el caso de velocidades de transición constantes. El método es mucho más eficiente que el tradicional algoritmo de Metrópolis, especialmente cuando las probabilidades de transición son muy pequeñas.

Apéndice A

Propiedades de equilibrio del modelo Backgammon con partículas indistinguibles

La finalidad de este apéndice es calcular la función de partición del modelo Backgammon con partículas indistinguibles en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$. Demostraremos así que su estática coincide con la estática del modelo que hemos propuesto en el capítulo 3.

Como se explica con más detalle en el capítulo de revisión, el modelo backgammon consiste en N “ábacos” que pueden ser ocupados por N partículas, siendo ϵ la energía de un ábaco ocupado y 0 la de un ábaco vacío. Los ábacos son independientes de modo que la energía del sistema es la suma de las energías de cada ábaco. Por tratarse de partículas indistinguibles [47], una configuración del sistema vendrá dada por los números de ocupación n_r de los ábacos $r = 1, \dots, N$. El número total de configuraciones del sistema será

$$\Omega_N = \frac{(2N - 1)!}{N!(N - 1)!} . \quad (\text{A.1})$$

Este número es mucho menor que el número de configuraciones que tendríamos si consideráramos las partículas como distinguibles [15], esto es, N^N . En el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$, $\ln \Omega_N \sim 2N \ln 2$, resultando una dependencia con N correcta. La energía de una configuración dada es proporcional al número de ábacos ocupados

$$E(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{r=1}^N \epsilon (1 - \delta_{n_r, 0}) = \epsilon \left(N - \sum_{r=1}^N \delta_{n_r, 0} \right) , \quad (\text{A.2})$$

debiendo verificar los números de ocupación la condición

$$\sum_{r=1}^N n_r = N. \quad (\text{A.3})$$

El sistema está en equilibrio en contacto con un baño térmico a la temperatura T . Por tanto, su distribución de probabilidad $p^{(0)}(n_1, n_2, \dots, n_N)$ vendrá dada por

$$p^{(0)}(n_1, \dots, n_N) = \frac{1}{Z_N} \exp \left[-\beta \epsilon \left(N - \sum_{r=1}^N \delta_{n_r, 0} \right) \right] \delta_{N, \sum_{r=1}^N n_r}, \quad (\text{A.4})$$

donde Z_N es la función de partición,

$$Z_N = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \epsilon \left(N - \sum_{r=1}^N \delta_{n_r, 0} \right) \right] \delta_{N, \sum_{r=1}^N n_r}. \quad (\text{A.5})$$

Queremos evaluar esta expresión en el límite $N \rightarrow \infty$. Para ello, vamos a introducir en la ecuación (A.5) la representación integral de la delta de Kronecker

$$\delta_{m,0} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_\rho} dy y^{-(1+m)}, \quad (\text{A.6})$$

donde C_ρ es una circunferencia de radio ρ arbitrario centrada en el origen. La expresión para Z_N queda entonces

$$Z_N = e^{-N\beta\epsilon} \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_\rho} dy y^{-(1+N)} \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} y^{\sum_{r=1}^N n_r} e^{\beta\epsilon \sum_{r=1}^N \delta_{n_r,0}}. \quad (\text{A.7})$$

Ahora bien,

$$\sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} y^{\sum_{r=1}^N n_r} e^{\beta\epsilon \sum_{r=1}^N \delta_{n_r,0}} = \prod_{r=1}^N \sum_{n_r=0}^{\infty} y^{n_r} e^{\beta\epsilon \delta_{n_r,0}} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} y^n e^{\beta\epsilon \delta_{n,0}} \right)^N. \quad (\text{A.8})$$

Por lo tanto,

$$Z_N = e^{-N\beta\epsilon} \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_\rho} dy y^{-1} \exp N \left[-\ln y + \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} y^n e^{\beta\epsilon \delta_{n,0}} \right) \right]. \quad (\text{A.9})$$

Para poder hacer la suma sobre n tomamos $\rho < 1$, resultando

$$Z_N = e^{-N\beta\epsilon} \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_\rho} dy y^{-1} \exp N \left[-\ln y + \ln \left(e^{\beta\epsilon} + \frac{y}{1-y} \right) \right]. \quad (\text{A.10})$$

La integral está ya convenientemente preparada para aplicar el método del punto de silla. El punto de silla y_* está determinado por los puntos estacionarios de la función

$$f(y) = -\ln y + \ln \left(e^{\beta\epsilon} + \frac{y}{1-y} \right), \quad (\text{A.11})$$

en la región $0 < |y| < 1$, donde $f(y)$ es analítica. Un cálculo sencillo conduce a

$$y_* = \frac{1}{1 + e^{-\beta\epsilon/2}}, \quad (\text{A.12})$$

que coincide con la fugacidad de nuestro modelo $\zeta = \exp(-\alpha)$, definida en la ecuación (3.8). Ahora, deformamos continuamente el contorno C_ρ de modo que pase por y_* . Para $N \rightarrow \infty$

$$Z_N \sim e^{-N\beta\epsilon} \frac{1}{2\pi i} \oint_C dy y_*^{-1} \exp N \left[f(y_*) + \frac{1}{2} f''(y_*) (y - y_*)^2 \right], \quad (\text{A.13})$$

donde C es el nuevo contorno que pasa por y_* . Como el máximo del integrando es muy estrecho en el límite $N \rightarrow \infty$ esta integral la podemos transformar mediante el procedimiento de Laplace. Teniendo en cuenta que

$$f(y_*) = \ln \left(1 + e^{\beta\epsilon/2} \right)^2 \quad (\text{A.14})$$

$$f''(y_*) = \frac{2(1 + e^{\beta\epsilon/2})^2}{e^{\beta\epsilon/2}} = 8 \cosh^2 \left(\frac{\beta\epsilon}{4} \right) > 0, \quad (\text{A.15})$$

y haciendo el cambio de variable $y - y_* = iu$, resulta

$$Z_N \sim e^{-\beta\epsilon N} y_*^{-1} e^{Nf(y_*)} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-\frac{1}{2} N f''(y_*) u^2}. \quad (\text{A.16})$$

Realizando la integral,

$$Z_N \sim \frac{e^{N(f(y_*) - \beta\epsilon)}}{[2\pi N y_*^2 f''(y_*)]^{1/2}}. \quad (\text{A.17})$$

Finalmente, utilizando la expresiones (A.12) y (A.15) para y_* y $f''(y_*)$ respectivamente, se llega a que

$$Z_N \sim \frac{(1 + e^{-\beta\epsilon/2})^{2N}}{(4\pi N e^{\beta\epsilon/2})^{1/2}}, \quad (\text{A.18})$$

de donde, para $N \rightarrow \infty$, se obtiene

$$\ln Z_N \sim 2N \ln \left(1 + e^{-\beta\epsilon/2} \right). \quad (\text{A.19})$$

A partir de la función de partición se pueden obtener todas las propiedades de equilibrio del sistema. La energía media por ábaco

$$\frac{\langle E \rangle_0}{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \epsilon \frac{e^{-\beta\epsilon/2}}{1 + e^{-\beta\epsilon/2}} \quad (\text{A.20})$$

y el numero medio de partículas por ábaco

$$\langle n \rangle_0 = \frac{N}{N} = 1 \quad (\text{A.21})$$

coinciden con las del modelo del capítulo 3, dadas por las ecuaciones (3.11) y (3.5) respectivamente. Asimismo la entropía por ábaco

$$\frac{\langle S \rangle_0}{Nk_B} = \frac{\langle E \rangle_0 + k_B T \ln Z_N}{N\beta} = \epsilon\beta \frac{e^{-\beta\epsilon/2}}{1 + e^{-\beta\epsilon/2}} + 2 \ln(1 + e^{-\beta\epsilon/2}) \quad (\text{A.22})$$

coincide con la ecuación (3.16).

La probabilidad de que un ábaco particular tenga n_r partículas, ecuación (3.10), puede deducirse también a partir de la ecuación (A.4) sumando sobre los números de ocupación del resto de los ábacos. En concreto, la probabilidad marginal $p_s(n_1, n_2, \dots, n_s)$ de tener los números de ocupación n_1, n_2, \dots, n_s en s de los ábacos del sistema, sería

$$p_s(n_1, n_2, \dots, n_s) = \sum_{n_{s+1}=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \frac{1}{Z_N} \exp \left[-\beta\epsilon \left(N - \sum_{r=1}^N \delta_{n_r,0} \right) \right] \delta_{N, \sum_{r=1}^N n_r} \quad (\text{A.23})$$

Volviendo a introducir la representación integral de la delta de Kronecker, y repitiendo el truco de la ecuación (A.8), se tiene

$$\begin{aligned} p_s(n_1, n_2, \dots, n_s) &= \frac{e^{-\beta\epsilon(N - \sum_{r=1}^s \delta_{n_r,0})}}{Z_N} \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_s} dy y^{(-1+N+\sum_{r=1}^s n_r)} \prod_{r=s+1}^N \sum_{n=0}^{\infty} y^n e^{\beta\epsilon\delta_{n,0}} \\ &= \frac{e^{-\beta\epsilon(N - \sum_{r=1}^s \delta_{n_r,0})}}{Z_N} \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_s} dy y^{(-1+N+\sum_{r=1}^s n_r)} \left(\sum_{n=0}^{\infty} y^n e^{\beta\epsilon\delta_{n,0}} \right)^{N-s} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Tomando ahora el radio ρ de la circunferencia de integración menor que la unidad para poder hacer el sumatorio,

$$p_s(n_1, n_2, \dots, n_s) = \frac{e^{-\beta\epsilon(N - \sum_{r=1}^s \delta_{n_r,0})}}{Z_N} \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_s} dy y^{(-1+N+\sum_{r=1}^s n_r)} \left(e^{\beta\epsilon} + \frac{y}{1-y} \right)^{N-s} \quad (\text{A.25})$$

En el límite $N - s \gg 1$ podemos aplicar, de nuevo, el método del punto de silla,

$$p_s(n_1, n_2, \dots, n_s) = \frac{e^{-\beta\epsilon s}}{Z_N} e^{\beta\epsilon \sum_{r=1}^s \delta_{n_r,0}} e^{-\beta\epsilon(N-s)} \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_p} dy y^{(-s + \sum_{r=1}^s n_r)} \times y^{-1} \exp \left\{ (N-s) \left[-\ln y + \ln \left(e^{\beta\epsilon} + \frac{y}{1-y} \right) \right] \right\}. \quad (\text{A.26})$$

Esta ecuación la podemos comparar con la ecuación (A.9). Resulta claro entonces que la aplicación del punto de silla conduce a

$$p_s(n_1, n_2, \dots, n_s) = \frac{e^{-\beta\epsilon(s - \sum_{r=1}^s \delta_{n_r,0})}}{Z_N} y_*^{(-s + \sum_{r=1}^s n_r)} Z_{N-s}. \quad (\text{A.27})$$

Utilizando la ecuación (A.18), el cociente entre las funciones de partición lo podemos escribir de la forma

$$\frac{Z_N}{Z_{N-s}} = \frac{(1 + e^{-\beta\epsilon/2})^{2s}}{[N/(N-s)]^{1/2}} \sim (1 + e^{-\beta\epsilon/2})^{2s}, \quad (\text{A.28})$$

siempre que $s/N \rightarrow 0$ en el límite $N \rightarrow \infty$. Insertando este resultado en la ecuación (A.27) y teniendo en cuenta la definición de y_* , ecuación (A.12), llegamos por fin a

$$p_s(n_1, n_2, \dots, n_s) = e^{-\beta\epsilon \sum_{r=1}^s (1 - \delta_{n_r,0})} y_*^{\sum_{r=1}^s (n_r - 1)} y_*^{2s} = \prod_{r=1}^s e^{-\beta\epsilon(1 - \delta_{n_r,0})} y_*^{n_r + 1}, \quad (\text{A.29})$$

esto es, la probabilidad marginal $p_s(n_1, n_2, \dots, n_s)$ factoriza,

$$p_s(n_1, n_2, \dots, n_s) = \prod_{r=1}^s p_1(n_r), \quad (\text{A.30})$$

siendo p_1 la probabilidad de que un nudo cualquiera tenga n_r partículas,

$$p_1(n_r) = e^{-\beta\epsilon(1 - \delta_{n_r,0})} y_*^{(1+n_r)}. \quad (\text{A.31})$$

Esta expresión es equivalente a las ecuaciones (3.10), ya que y_* es justo la fugacidad de nuestro modelo $\zeta = e^{-\alpha}$.

Apéndice B

Cálculo de la constante de normalización de los autovectores de la ecuación maestra (3.17)

En este apéndice presentamos el cálculo de la constante de normalización $C(q)$ de los autovectores de la ecuación maestra (3.17). Para ello, retomamos las ecuaciones (3.48) y (3.47) que nos dan los autovectores etiquetados con el índice continuo q ,

$$\begin{aligned}\xi_0(q) &= C(q)e^{\beta\epsilon} \cos \eta(q) \\ \xi_n(q) &= C(q)e^{-\frac{\alpha}{2}n} \cos[nq + \eta(q)], \quad n \geq 1 .\end{aligned}\quad (\text{B.1})$$

Necesitaremos también la expresión de la distribución de equilibrio, ecuación (3.10),

$$\begin{aligned}p_0^{(0)} &= e^{-\alpha} \\ p_n^{(0)} &= e^{-\beta\epsilon - \alpha(n+1)} \quad n \geq 1 .\end{aligned}\quad (\text{B.2})$$

Introduciendo estas expresiones en la condición de ortonormalización

$$I(q, q') \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi_n(q)\xi_n(q')}{p_n^{(0)}} = \delta(q - q') \quad (\text{B.3})$$

y simplificando, resulta

$$I(q, q') = CC' e^{\beta\epsilon + \alpha} \left[e^{\beta\epsilon} \cos \eta \cos \eta' + \sum_{n=1}^{\infty} \cos(nq + \eta) \cos(nq' + \eta') \right]. \quad (\text{B.4})$$

donde $C = C(q)$, $C' = C(q')$, $\eta = \eta(q)$ y $\eta' = \eta(q')$. Nuestro problema fundamental ahora consiste en efectuar el sumatorio que aparece en la ecuación anterior. Con ayuda de las relaciones entre funciones trigonométricas, este sumatorio se puede escribir de la forma

$$B(q, q') \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \cos(nq + \eta) \cos(nq' + \eta') = \frac{1}{2} \left[F(q + q') \cos(\eta + \eta') - G(q + q') \sin(\eta + \eta') + F(q - q') \cos(\eta - \eta') - G(q - q') \sin(\eta - \eta') \right], \quad (\text{B.5})$$

donde

$$F(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \cos nz, \quad (\text{B.6})$$

y

$$G(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{sen} nz. \quad (\text{B.7})$$

Así, hemos reducido el problema al cálculo de las funciones $F(z)$ y $G(z)$.

El cálculo de $F(z)$ es sencillo,

$$F(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} (e^{inz} + e^{-inz}) = \frac{1}{2} \left(\sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{inz} - 1 \right) = \frac{1}{2} [2\pi \delta(z) - 1] \quad (\text{B.8})$$

ya que

$$\delta(z) = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{inz}. \quad (\text{B.9})$$

En cambio, el cálculo de $G(z)$ es algo más complicado. Si consideramos que

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{inz} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{n=1}^{\infty} e^{in(z+i\epsilon)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{e^{i(z+i\epsilon)}}{1 - e^{i(z+i\epsilon)}}, \quad (\text{B.10})$$

y que

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-inz} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-in(z-i\epsilon)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{e^{-i(z-i\epsilon)}}{1 - e^{-i(z-i\epsilon)}}, \quad (\text{B.11})$$

tenemos

$$\begin{aligned} G(z) &= \frac{1}{2i} \sum_{n=1}^{\infty} (e^{inz} - e^{-inz}) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{2i} \left[\frac{e^{i(z+i\epsilon)}}{1 - e^{i(z+i\epsilon)}} - \frac{e^{-i(z-i\epsilon)}}{1 - e^{-i(z-i\epsilon)}} \right] \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{e^{-\epsilon} \operatorname{sen} z}{1 + e^{-2\epsilon} - 2e^{-\epsilon} \cos z} = \frac{\operatorname{sen} z}{2(1 - \cos z)}, \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

siempre que $z \gg \epsilon$. En el caso de que $z = \mathcal{O}(\epsilon)$ tendríamos

$$G(z) = \frac{z + \mathcal{O}(\epsilon z) + \mathcal{O}(\epsilon^2)}{\epsilon^2 + z^2 + \mathcal{O}(\epsilon^3) + \mathcal{O}(\epsilon z^2)} = \frac{z}{\epsilon^2 + z^2} = \mathcal{P}\left(\frac{1}{z}\right), \quad (\text{B.13})$$

donde $\mathcal{P}\left(\frac{1}{z}\right)$ significa la parte principal de la función z^{-1} . En consecuencia,

$$G(z) = \mathcal{P} \frac{\text{senz}}{2(1 - \cos z)}, \quad (\text{B.14})$$

ya que el límite $z \rightarrow 0$ del segundo miembro de la ecuación (B.12) es justamente z^{-1} . Una vez que hemos calculado $F(z)$ y $G(z)$, podemos sustituir su valor en la ecuación (B.5) con lo que obtenemos

$$\begin{aligned} B(q, q') = & \frac{1}{4} \left\{ [2\pi\delta(q + q') - 1] \cos(\eta + \eta') - \frac{\text{sen}(q + q')}{[1 - \cos(q + q')]} \text{sen}(\eta + \eta') \right. \\ & \left. + [2\pi\delta(q - q') - 1] \cos(\eta - \eta') - \frac{\text{sen}(q - q')}{[1 - \cos(q - q')]} \text{sen}(\eta - \eta') \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Introduciendo a su vez la expresión anterior en la ecuación (B.4) resulta

$$I(q, q') = CC' e^{\alpha + \beta\epsilon} \left\{ \frac{\pi}{2} [\delta(q + q') + \delta(q - q')] + S(q, q') \right\}, \quad (\text{B.16})$$

donde

$$\begin{aligned} S(q, q') = & (2e^{\beta\epsilon} - 1) \frac{\cos \eta \cos \eta'}{2} - \frac{\text{sen}(q + q') \text{sen}(\eta + \eta')}{4[1 - \cos(q + q')]} \\ & - \frac{\text{sen}(q - q') \text{sen}(\eta - \eta')}{4[1 - \cos(q - q')]} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Operando en la ecuación (B.17) se obtiene

$$S(q, q') = (2e^{\beta\epsilon} - 1) \frac{\cos \eta \cos \eta'}{2} - \frac{\cos \eta \text{sen} \eta' \text{sen} q' - \text{sen} \eta \cos \eta' \text{sen} q}{2(\cos q - \cos q')}. \quad (\text{B.18})$$

Esta expresión, con ayuda del programa Mathematica [62] y utilizando la definición de la función $\eta(q)$, ecuación (3.36), puede verse que es idénticamente nula,

$$S(q, q') \equiv 0 \quad \forall(q, q'), \quad (\text{B.19})$$

de modo que

$$I(q, q') = CC' e^{\alpha + \beta\epsilon} \frac{\pi}{2} [\delta(q + q') + \delta(q - q')] = CC' e^{\alpha + \beta\epsilon} \frac{\pi}{2} \delta(q - q'), \quad (\text{B.20})$$

puesto que

$$\delta(q + q') = 0 \quad \forall q, q' \in (0, \pi). \quad (\text{B.21})$$

Comparando las ecuaciones (B.20) y (B.3) se concluye que

$$C = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{\alpha + \beta \varepsilon}{2}}, \quad (\text{B.22})$$

con lo que la expresión de los autovectores, ecuación (B.1), finalmente queda

$$\begin{aligned} \xi_0(q) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} e^{\frac{1}{2}(\beta \varepsilon - \alpha)} \cos \eta(q) \\ \xi_n(q) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}[\beta \varepsilon + \alpha(1+n)]} \cos[nq + \eta(q)] \quad \text{para } n \geq 1. \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Apéndice C

Relación de cierre de los autovectores de la ecuación maestra (3.17)

En este apartado vamos a demostrar que los autovectores de la ecuación maestra (3.17) forman un conjunto completo. En concreto, probaremos que verifican la relación de cierre

$$p_n^{(0)} + \int_0^\pi dq \frac{\xi_n(q)\xi_m(q)}{p_m^{(0)}} = \delta_{n,m} \quad \forall(n, m) . \quad (\text{C.1})$$

Para ello, vamos a comenzar centrándonos en el cálculo de la cantidad

$$A(n, m) \equiv \int_0^\pi dq \frac{\xi_n(q)\xi_m(q)}{p_m^{(0)}} , \quad (\text{C.2})$$

para $n, m > 0$. Utilizando las expresiones de los autovectores, ecuación (3.51), tenemos

$$A(n, m) = \frac{2e^{\alpha\frac{m-n}{2}}}{\pi} \int_0^\pi dq \cos[nq + \eta(q)] \cos[mq + \eta(q)] . \quad (\text{C.3})$$

La expresión anterior, haciendo uso de la relación entre $\eta(q)$ y $\eta(-q)$, ecuación (3.38), así como de relaciones entre funciones trigonométricas, puede escribirse en la forma

$$A(n, m) = \frac{e^{\alpha\frac{m-n}{2}}}{2\pi} \int_{-\pi}^\pi dq \{ \cos[(n-m)q] + \cos[(n+m)q + 2\eta(q)] \} . \quad (\text{C.4})$$

Por tanto,

$$A(n, m) = \delta_{n,m} + \frac{e^{\alpha\frac{m-n}{2}}}{2\pi} \text{Re} \int_{-\pi}^\pi dq e^{i(n+m)q} e^{i2\eta(q)} . \quad (\text{C.5})$$

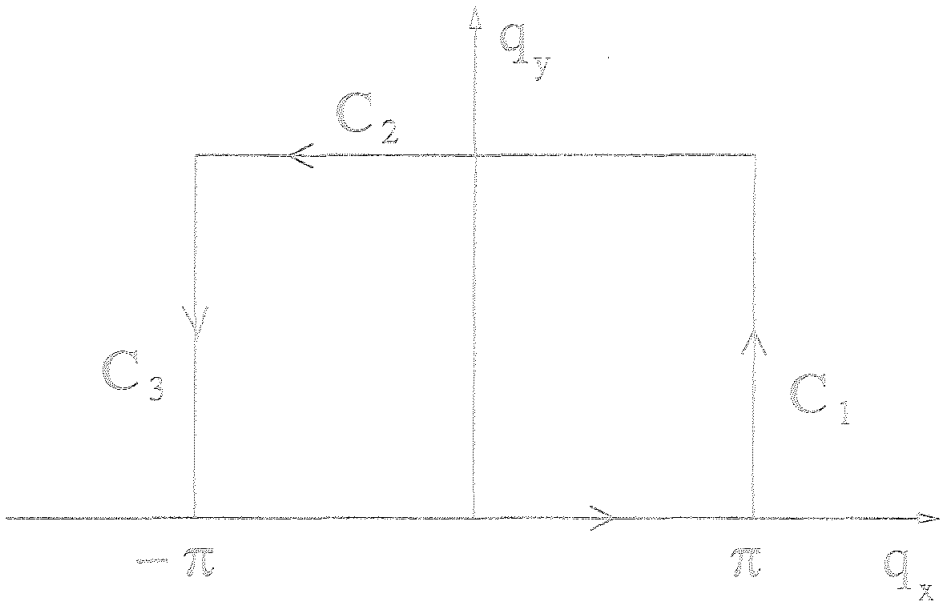


Figura C.1: Contorno de integración para el cálculo de la expresión (C.5).

Para calcular la integral de la ecuación (C.5) utilizaremos el contorno de la figura C.1. Hay que tener en cuenta que debido a que $e^{i2\eta(q)}$ es una función periódica en el campo complejo, ecuación (3.37), las integrales sobre las líneas verticales C_1 y C_3 se cancelan. Además, la integral sobre la línea superior C_2 , donde $q_y = q_{y0}$, se anula en el límite $q_{y0} \rightarrow \infty$ debido al factor $e^{i(n+m)q}$, ya que $e^{i2\eta(q)}$ está acotada en ese límite. Por tanto, el valor de la integral dependerá de la existencia de singularidades de $e^{i2\eta(q)}$ en el interior del contorno de integración.

Recordemos que la función $e^{i2\eta(q)}$ está definida por la ecuación (3.36),

$$e^{2i\eta(q)} = -\frac{e^{-iq-\beta\epsilon-\alpha/2} - e^{-\beta\epsilon-\alpha} + 1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} \cos q}{e^{iq-\beta\epsilon-\alpha/2} - e^{-\beta\epsilon-\alpha} + 1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} \cos q} \quad (\text{C.6})$$

Para encontrar sus singularidades resulta conveniente reescribirla como

$$e^{2i\eta(q)} = -e^{i2q} \frac{e^{-\alpha/2}(e^{-\beta\epsilon} - 1)e^{-i2q} + [1 + e^{-\alpha}(1 - e^{-\beta\epsilon})]e^{-iq} - e^{-\alpha/2}}{e^{-\alpha/2}(e^{-\beta\epsilon} - 1)e^{i2q} + [1 + e^{-\alpha}(1 - e^{-\beta\epsilon})]e^{iq} - e^{-\alpha/2}}, \quad (\text{C.7})$$

y buscar los ceros, q^* , del denominador,

$$e^{-\alpha/2}(e^{-\beta\epsilon} - 1)e^{i2q^*} + [1 + e^{-\alpha}(1 - e^{-\beta\epsilon})]e^{iq^*} - e^{-\alpha/2} = 0. \quad (\text{C.8})$$

Las soluciones de esta ecuación de segundo grado en e^{iq^*} son

$$e^{iq_1} = e^{-\alpha/2} \Rightarrow q_1 = i\alpha/2,$$

$$e^{iq_2} = \frac{e^{-\alpha/2}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \Rightarrow q_2 = -i \left[\frac{\alpha}{2} - \ln(1 - e^{-\beta\epsilon}) \right], \quad (\text{C.9})$$

por lo que el denominador de la ecuación (C.7) puede escribirse como

$$e^{-\alpha/2}(e^{-\beta\epsilon} - 1)(e^{iq} - e^{-\alpha/2}) \left(e^{iq} - \frac{e^{\alpha/2}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right). \quad (\text{C.10})$$

El numerador se obtiene de la ecuación anterior cambiando simplemente q por $-q$, de modo que la expresión (C.7) queda

$$e^{2i\eta(q)} = -e^{i2q} \frac{(e^{-iq} - e^{-\alpha/2}) \left(e^{-iq} - \frac{e^{\alpha/2}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right)}{(e^{iq} - e^{-\alpha/2}) \left(e^{iq} - \frac{e^{\alpha/2}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right)}. \quad (\text{C.11})$$

La única singularidad de esta función en el interior del contorno de integración es q_1 , de modo que

$$\int_{-\pi}^{\pi} dq e^{i(n+m)q} e^{i2\eta(q)} = 2\pi i \text{Res} \left[e^{i(n+m)q} e^{i2\eta(q)}, q = q_1 \right]. \quad (\text{C.12})$$

Para $q \rightarrow q_1$, tenemos

$$e^{2i\eta(q)} \sim -e^{i2q_1} \frac{(e^{-iq_1} - e^{-\alpha/2}) \left(e^{-iq_1} - \frac{e^{\alpha/2}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right)}{ie^{iq_1}(q - q_1) \left(e^{iq} - \frac{e^{\alpha/2}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right)} = -\frac{e^{-\alpha - \beta\epsilon}}{i(q - q_1)}. \quad (\text{C.13})$$

En consecuencia,

$$\int_{-\pi}^{\pi} dq e^{i(n+m)q} e^{i2\eta(q)} = -2\pi e^{-\alpha - \beta\epsilon - (n+m)\alpha/2}. \quad (\text{C.14})$$

Introduciendo este resultado en la ecuación (C.5), llegamos a que para $n, m > 0$,

$$A(n, m) = \delta_{n,m} - e^{-\beta\epsilon - \alpha(1+n)} = \delta_{n,m} - p_n^{(0)}, \quad (\text{C.15})$$

esto es,

$$p_n^{(0)} + \int_0^{\pi} dq \frac{\xi_n(q)\xi_m(q)}{p_m^{(0)}} = \delta_{n,m} \quad \forall (n, m > 0). \quad (\text{C.16})$$

Queda por demostrar la relación de cierre cuando uno de los dos índices n, m , o ambos a la vez, son cero. Consideremos, en primer lugar, el caso $n = 0, m \neq 0$. Entonces, utilizando la expresión (3.51) para los autovectores tenemos,

$$B(m) \equiv \int_0^{\pi} dq \frac{\xi_0(q)\xi_m(q)}{p_m^{(0)}} = \frac{2}{\pi} \frac{e^{\frac{\beta\epsilon - \alpha}{2}} e^{-\frac{\beta\epsilon + \alpha(1+m)}{2}}}{e^{-\beta\epsilon - \alpha(1+m)}} \int_0^{\pi} dq \cos[\eta(q)] \cos[mq + \eta(q)]. \quad (\text{C.17})$$

Operando,

$$B(m) = \frac{e^{\beta\epsilon + \frac{\alpha m}{2}}}{2\pi} \operatorname{Re} \int_{-\pi}^{\pi} dq e^{imq} e^{i2\pi(q)}. \quad (\text{C.18})$$

La integral de la ecuación (C.18) la podemos hacer cerrando el contorno del mismo modo que hicimos anteriormente (figura C.1). Siguiendo la misma pauta de razonamiento,

$$B(m) = \frac{e^{\beta\epsilon + \frac{\alpha m}{2}}}{2\pi} \operatorname{Re} \left[2\pi i \operatorname{Res} \left\{ e^{imq} e^{i2\pi(q)}, q = q_1 = \frac{i\alpha}{2} \right\} \right] = -e^{-\alpha}, \quad (\text{C.19})$$

esto es,

$$B(m) + p_0^{(0)} = 0, \quad (\text{C.20})$$

que es lo que queríamos demostrar.

Finalmente, si $n = 0$ y $m = 0$,

$$D \equiv \int_0^{\pi} dq \frac{\xi_0(q)\xi_0(q)}{p_0^{(0)}} = \frac{2e^{\beta\epsilon}}{\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 \eta(q) = \frac{e^{\beta\epsilon}}{2\pi} \left\{ 2\pi + \operatorname{Re} \int_{-\pi}^{\pi} dq e^{i2\pi(q)} \right\}. \quad (\text{C.21})$$

Volvemos a cerrar el contorno como en la figura (C.1), pero ahora debemos tener en cuenta que la integración a través de C_2 no es cero ya que la función $e^{i2\pi(q)}$ está acotada en el límite $\operatorname{Im} q \rightarrow \infty$. Por tanto,

$$D = \frac{e^{\beta\epsilon}}{2\pi} \left\{ 2\pi + \operatorname{Re} \left[2\pi i \operatorname{Res} e^{i2\pi(q)}, q = q_1 = \frac{i\alpha}{2} \right] - \int_{C_2} dq e^{i2\pi(q)} \right\}. \quad (\text{C.22})$$

Para calcular la integral a lo largo de C_2 hay que tomar el límite de $e^{i2\pi(q)}$ cuando $\operatorname{Im} q \rightarrow \infty$. Esto es fácil de hacer en la ecuación (C.6), ya que en ese límite los términos dominantes son los términos con e^{-iq} , tanto en el numerador como en el denominador, de modo que

$$e^{i2\pi(q)} \sim -\frac{e^{-\frac{\alpha}{2} - \beta\epsilon} - e^{-\frac{\alpha}{2}}}{-e^{-\alpha/2}} = e^{-\beta\epsilon} - 1, \quad \operatorname{Im} q \rightarrow \infty. \quad (\text{C.23})$$

Utilizando de nuevo la ecuación (C.13) para el residuo, se obtiene

$$D = \frac{e^{\beta\epsilon}}{2\pi} \left\{ 2\pi - 2\pi e^{-\alpha - \beta\epsilon} - (-2\pi)(e^{-\beta\epsilon} - 1) \right\} = 1 - e^{-\alpha}, \quad (\text{C.24})$$

es decir,

$$D + p_0^{(0)} = 1, \quad (\text{C.25})$$

con lo que hemos completado la demostración de la relación de cierre.

Apéndice D

Velocidad media de relajación de la función de autocorrelación temporal de la energía (3.70)

La velocidad media de relajación λ_M de la función de autocorrelación temporal de la energía está definida por

$$\lambda_M = \frac{\int_0^\pi dq g(q) \lambda(q)}{\int_0^\pi dq g(q)} = - \left. \frac{d}{dt} \phi(t) \right|_{t=0}, \quad (D.1)$$

donde $g(q)$ es el espectro de relajación, ecuación (3.71), de la función de autocorrelación ϕ , y $\lambda(q)$ el espectro de autovalores de la ecuación maestra (3.23). El cálculo de λ_M podría efectuarse a partir de las expresiones de $g(q)$ y $\lambda(q)$ integrando en el campo complejo, pero resulta más sencillo hacerlo a partir de la definición de $\phi(t)$, ecuación (3.58). En efecto,

$$\begin{aligned} \dot{\phi}(t) &= \frac{1}{\langle E^2 \rangle_0 - \langle E \rangle_0^2} \frac{d}{dt} \langle E(0) E(t) \rangle_0 \\ &= \frac{1}{\langle (\Delta E)^2 \rangle_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon_n \epsilon_m \dot{p}_{1|1}(n, t|m, 0) p_m^{(0)} \\ &= \frac{1}{\langle (\Delta E)^2 \rangle_0} \epsilon^2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \dot{p}_{1|1}(n, t|m, 0) p_m^{(0)} \\ &= \frac{1}{\langle (\Delta E)^2 \rangle_0} \epsilon^2 \left[- \sum_{m=1}^{\infty} \dot{p}_{1|1}(0, t|m, 0) p_m^{(0)} \right]. \end{aligned} \quad (D.2)$$

Si tenemos ahora en cuenta que $p_{1|1}(n\hat{t}|m, 0)$ verifica la ecuación maestra y que

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_0 = \epsilon^2 [1 - p_0^{(0)}] - (\epsilon [1 - p_0^{(0)}])^2 = \epsilon^2 p_0^{(0)} [1 - p_0^{(0)}], \quad (D.3)$$

obtenemos

$$\dot{\phi}(t) = -\frac{1}{p_0^{(0)} [1 - p_0^{(0)}]} \sum_{m=1}^{\infty} [p_{1|1}(1, t|m, 0) - e^{-\alpha - \beta \epsilon} p_{1|1}(0, t|m, 0)] p_m^{(0)}. \quad (\text{D.4})$$

Ahora bien,

$$p_{1|1}(n, 0|m, 0) = \delta_{n,m}, \quad (\text{D.5})$$

luego,

$$\lambda_M = -\frac{d}{dt} \phi(t) |_{t=0} = \frac{p_1^{(0)}}{p_0^{(0)} [1 - p_0^{(0)}]}. \quad (\text{D.6})$$

Sustituyendo en la ecuación (D.6) la expresión para la distribución de de equilibrio, ecuación (3.10), se obtiene finalmente

$$\lambda_M = e^\alpha - 1. \quad (\text{D.7})$$

Otra expresión del capítulo 3 que tenemos que justificar es la ecuación (3.77), esto es, el cálculo de la cantidad

$$\int_0^\pi dq g(q) = e^{2\beta\epsilon + \alpha} \int_0^\pi dq \cos^2 \eta(q), \quad (\text{D.8})$$

donde hemos utilizado que, comparando las ecuaciones (3.68), (3.69) y (3.71), el espectro de relajación puede escribirse de la forma

$$g(q) = e^{2\beta\epsilon + \alpha} \cos^2 \eta(q). \quad (\text{D.9})$$

Para efectuar la integral (D.8) podemos hacer uso de un cálculo realizado en el apéndice C. Concretamente, si tenemos en cuenta las ecuaciones (C.21) y (C.24) del apéndice C tenemos

$$\frac{2}{\pi} e^{\beta\epsilon} \int_0^\pi dq \cos^2 \eta(q) = 1 - e^{-\alpha}. \quad (\text{D.10})$$

En consecuencia,

$$\int_0^\pi dq g(q) = \frac{\pi}{2} e^{\beta\epsilon} (e^\alpha - 1) = \frac{\pi}{2(e^\alpha - 1)}, \quad (\text{D.11})$$

que es justamente la relación (3.77) que queríamos obtener.

Apéndice E

Análisis asintótico de la función de autocorrelación de equilibrio de la energía (3.70) en el límite de bajas temperaturas

Nuestro punto de partida es la ecuación (3.70),

$$\phi(t) = \frac{\int_0^\pi dq g(q) e^{-t\lambda(q)}}{\int_0^\pi dq g(q)}, \quad (\text{E.1})$$

donde

$$g(q) = \frac{\text{sen}^2 q}{\left[1 + e^{-\alpha}(1 - e^{-\beta\epsilon}) - 2e^{-\frac{\alpha}{2}}\left(1 - \frac{e^{-\beta\epsilon}}{2}\right) \cos q\right]^2 + \left[e^{-\frac{\alpha}{2} - \beta\epsilon} \sin q\right]^2}, \quad (\text{E.2})$$

es el espectro de relajación, y

$$\lambda(q) = 1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} \cos q, \quad (\text{E.3})$$

es el espectro de autovalores de la ecuación maestra (3.23). En la región de bajas temperaturas, $\alpha \rightarrow 0$. Entonces, si hacemos $\alpha = 0$ para hallar el comportamiento dominante en ese límite, obtenemos

$$g(q) \sim \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q)^2}, \quad (\text{E.4})$$

$$\lambda(q) \sim 2(1 - \cos q). \quad (\text{E.5})$$

Por tanto, la integral del numerador en la ecuación (E.1) es divergente ya que para $q \rightarrow 0$, el integrando se comporta como q^{-2} . Lo mismo sucede con

la integral del denominador. Para resolver esta indeterminación sumamos y restamos la unidad en el numerador, con lo que nos queda,

$$\phi(t) = 1 - \frac{\int_0^\pi dq g(q) [1 - e^{-t\lambda(q)}]}{\int_0^\pi dq g(q)}. \quad (\text{E.6})$$

Ahora la integral del numerador es convergente ya que para $q \rightarrow 0$ el integrando se mantiene constante, mientras que la que está en el denominador continúa siendo divergente. Por consiguiente,

$$\phi(t)|_{\alpha=0} = 1, \quad \forall t. \quad (\text{E.7})$$

Este resultado no tiene nada de sorprendente ya que simplemente expresa que el sistema no relaja a $T = 0$ K, como era de esperar. Sin embargo, lo que nos interesa es cómo decae la función de autocorrelación para $\alpha \ll 1$ pero $\alpha \neq 0$. ¿Cuál es la escala relevante de tiempos en esa región de temperaturas? Si analizamos la expresión

$$\begin{aligned} t\lambda(q) &= t \left[1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} + 2e^{-\alpha/2}(1 - \cos q) \right] \\ &= \left(1 - e^{-\alpha/2} \right)^2 + 2e^{-\alpha/2}(1 - \cos q), \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

en el límite $\alpha \ll 1$ resulta

$$t\lambda(q) \sim t \left[\frac{\alpha^2}{4} + 2(1 - \cos q) \right], \quad (\text{E.9})$$

esto es, aparece de modo natural una nueva escala de tiempo, definida por $s = \alpha^2 t / 4 = \mathcal{O}(1)$.

Por otra parte, el análisis que efectuamos para $\alpha = 0$ nos muestra cuál va a ser la principal dificultad que nos vamos a encontrar en el límite $\alpha \ll 1$ pero $\alpha \neq 0$: las integrales del numerador y del denominador de la ecuación (E.1) divergen en el límite de integración $q = 0$. Por esta razón vamos a dividir la integral del numerador en dos partes

$$I(t) \equiv \int_0^\pi dq g(q) e^{-t\lambda(q)} = \int_0^\delta dq g(q) e^{-t\lambda(q)} + \int_\delta^\pi dq g(q) e^{-t\lambda(q)}. \quad (\text{E.10})$$

Nuestra esperanza es elegir adecuadamente un $\delta \ll 1$ de modo que la segunda integral, a la que llamaremos $I_2(t, \delta)$, sea subdominante frente a la primera. Para ello tratemos de acotar la segunda integral:

$$\begin{aligned} I_2(t, \delta) &\leq \frac{1}{[1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} \cos \delta]^2} \int_\delta^\pi dq \sin q \exp \left[-2te^{-\alpha/2}(1 - \cos q) \right] \\ &= \frac{1}{[1 + e^{-\alpha} - 2e^{-\alpha/2} \cos \delta]^2} \frac{\exp \left[-2te^{-\alpha/2}(1 - \cos \delta) \right] - \exp \left[-4te^{-\alpha/2} \right]}{2te^{-\alpha/2}} \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

En una escala de tiempos en la que $s = \alpha^2 t/4 = \mathcal{O}(1)$, tomando, por ejemplo, $\delta = \alpha^{1/2}$, tenemos

$$I_2(t, \alpha^{1/2}) \leq \frac{1}{8s(1 - \alpha/2)(1 - \alpha/4)^2} [e^{-4s/\alpha} - e^{-16s/\alpha^2}] \rightarrow 0, \quad \alpha \rightarrow 0. \quad (\text{E.12})$$

Por tanto, $I_2(t, \alpha^{1/2})$ es despreciable frente a la primera integral de la ecuación (E.10) y, en consecuencia,

$$I(t) \sim \int_0^{\alpha^{1/4}} dq g(q) e^{-t\lambda(q)}. \quad (\text{E.13})$$

Para evaluar esta integral resulta conveniente, a partir de las consideraciones sobre la escala de tiempos relevante, introducir una nueva variable u mediante el cambio $q = \alpha u/2$. Desarrollando en serie de potencias de α obtenemos entonces

$$\lambda(q) = \frac{\alpha^2}{4}(1 + u^2) + \mathcal{O}(\alpha^3), \quad (\text{E.14})$$

y

$$g(q) = \frac{4}{\alpha^2} \left[\frac{u^2}{(1 + u^2)^2} + \mathcal{O}(\alpha) \right], \quad (\text{E.15})$$

luego

$$I(t) \sim \int_0^{2\alpha^{-3/4}} du \frac{u^2}{(1 + u^2)^2} e^{-s(1+u^2)}. \quad (\text{E.16})$$

La integral de la ecuación (E.16) se puede extender hasta infinito ya que

$$\int_{2\alpha^{-3/4}}^{\infty} du \frac{u^2}{(1 + u^2)^2} e^{-s(1+u^2)} \leq \frac{1}{2} [\alpha^{3/4} + \mathcal{O}(\alpha^{3/2})]. \quad (\text{E.17})$$

Teniendo en cuenta también que

$$\int_0^{\infty} du \frac{u^2}{(1 + u^2)^2} = \pi/4 \quad (\text{E.18})$$

se obtiene, por fin,

$$\phi(t) \sim \bar{\phi}(s) \sim \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} du \frac{u^2}{(1 + u^2)^2} e^{-s(1+u^2)}. \quad (\text{E.19})$$

Apéndice F

Demostración de la ecuación (3.116)

La forma más sencilla de demostrar que la relajación de la energía, ecuación (3.99), no decae monótonamente es mediante el análisis de la evolución temporal del valor medio de la variable estocástica n ,

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{dp_n}{dt}. \quad (\text{F.1})$$

Puesto que el término $n = 0$ no contribuye a la suma, si hacemos uso de la ecuación maestra (3.23) para $n \neq 0$, tenemos que

$$\frac{dp_n}{dt} = -\left(1 + e^{-\alpha}\right) p_n + p_{n+1} + e^{-\alpha} p_{n-1} (1 - \delta_{n,1}) + e^{-\alpha-\beta\epsilon} p_{n-1} \delta_{n,1}. \quad (\text{F.2})$$

Sustituyendo esta ecuación en la (F.1) y tras un cálculo algebraico sencillo, se obtiene

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = -1 + e^{-\alpha} + \left(e^{-\alpha-\beta\epsilon} - e^{-\alpha} + 1\right) p_0. \quad (\text{F.3})$$

Si utilizamos ahora la relación existente entre α y β , ecuación (3.8), resulta

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = (e^{\alpha} - 1) \left(p_0 - p_0^{(0)}\right), \quad (\text{F.4})$$

donde hemos tenido en cuenta que, de acuerdo con la ecuación (3.10), $p_0^{(0)} = e^{-\alpha}$. El valor de la probabilidad en $n = 0$ está directamente relacionado con la energía media,

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n p_n = \epsilon(1 - p_0), \quad (\text{F.5})$$

de modo que

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = (e^\alpha - 1) \frac{\langle E \rangle_0 - \langle E \rangle}{\epsilon} . \quad (\text{F.6})$$

Esta expresión se puede escribir en función de la relajación de la energía tras una perturbación de la temperatura,

$$\psi(t) = \frac{\langle E(t) \rangle - \langle E \rangle_0}{\langle E(0) \rangle - \langle E \rangle_0} = \frac{\Delta E(t)}{\Delta E(0)} . \quad (\text{F.7})$$

En efecto, comparando las ecuaciones (F.6) y (F.7) se ve que

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = -(e^\alpha - 1) \frac{\Delta E(0)}{\epsilon} \psi(t) . \quad (\text{F.8})$$

Pero como

$$\int_0^\infty dt \frac{d\langle n \rangle}{dt} = \langle n \rangle(\infty) - \langle n \rangle(0) = 0 , \quad (\text{F.9})$$

ya que $\langle n \rangle_0 = 1$ con independencia de la temperatura, se tiene que

$$\int_0^\infty dt \psi(t) = 0 , \quad (\text{F.10})$$

lo que significa que $\psi(t)$ relaja de forma no monótona.

Apéndice G

Algoritmo de Monte Carlo para ecuaciones maestras con probabilidades de transición dependientes del tiempo

G.1 Introducción

En los últimos años, en diferentes campos de la Física Estadística se han empleado ecuaciones maestras para modelar la dinámica de una amplia gama de sistemas. En particular, numerosos modelos basados en ecuaciones maestras han sido empleados para estudiar los mecanismos básicos de la transición vítrea [12, 14, 46, 57, 63], así como el fenómeno de la resonancia estocástica y otros comportamientos resonantes en sistemas estocásticos [64].

En general, las probabilidades de transición de una ecuación maestra son funciones de ciertos parámetros característicos del problema que pueden ser controlados externamente, tales como la temperatura, campos externos, etc... Estrictamente hablando, estos parámetros son tomados como constantes en el tiempo en la derivación usual de la ecuación maestra para un proceso de Markov [49]. Sin embargo, en bastantes de los modelos antes citados, dichos parámetros varían en el tiempo según una ley determinada, de modo que también las probabilidades de transición pasan a ser funciones del tiempo. Por ejemplo, para estudiar la existencia de la transición vítrea en un modelo, las probabilidades de transición dependen del tiempo a través del parámetro de control que es la temperatura, obligada en este caso a seguir una ley dada de enfriamiento o calentamiento. En esta situación, lo más sencillo es suponer que la ecuación maestra sigue siendo válida sin más que sustituir los

parámetros constantes por las correspondientes funciones del tiempo. Realmente, esto es una hipótesis que no tiene por qué ser cierta en una descripción estocástica de un problema cualquiera [65]. Sin embargo, es lo que se hace en la práctica y, además, resulta ser bastante útil para comprender la dinámica de este tipo de sistemas.

Por otra parte, las ecuaciones maestras son a menudo difíciles de resolver mediante métodos analíticos, de ahí que con frecuencia se utilicen técnicas numéricas. Si las probabilidades de transición son constantes independientes del tiempo, existen dos maneras de abordar el problema mediante simulación de Monte Carlo: el algoritmo de Metrópolis [66] y el de Bortz-Kalos-Lebowitz (BKL) [55]. Ambos nos proporcionan una solución numérica de la ecuación maestra [67], si bien su filosofía es completamente diferente. En el algoritmo de Metrópolis, una trayectoria del sistema se construye como una cadena de configuraciones equidistantes en el tiempo. Dada una configuración, la evolución hacia otra configuración posible se acepta con una probabilidad igual a la probabilidad de transición entre ambas configuraciones. Esto quiere decir que es posible rechazar cambios desde una configuración a otra y que, por tanto, dos configuraciones consecutivas pueden coincidir. Lógicamente, si la probabilidad de transición entre estados es muy pequeña, el número de intentos fallidos de cambio de configuración va a ser muy grande y el algoritmo se vuelve poco eficiente.

Por otro lado, el algoritmo BKL se basa en el concepto de tiempo de espera o tiempo de residencia en una configuración. Se trata del tiempo que el sistema permanece en un estado dado desde que llega a él hasta que transita hacia otro. En el algoritmo BKL una trayectoria se construye asignando a una configuración de partida un tiempo de residencia, tras el cual el sistema pasa a una nueva configuración elegida con una probabilidad proporcional a la probabilidad de transición que conecta ambos estados. Por consiguiente, una trayectoria del sistema no es una cadena de configuraciones equidistantes en el tiempo, puesto que los tiempos de espera son variables estocásticas que obedecen una cierta distribución de probabilidad. Necesitaremos, pues, generar tiempos de espera que obedezcan esta distribución. Pero, a cambio, obtendremos como contrapartida que no habrá rechazos a las transiciones elegidas y que, si las probabilidades de transición son pequeñas, los tiempos de residencia asignados serán grandes y el algoritmo se volverá muy eficiente.

La extensión del algoritmo de Metrópolis al caso en que las probabilidades de transición son dependientes del tiempo no presenta gran complicación. La forma de hacerlo es suponiendo que las probabilidades de transición son constantes a lo largo de intervalos de tiempo de longitud Δt . En cada uno de estos intervalos, el algoritmo se aplica como describimos anteriormente. La diferencia estriba en que cuando pasamos de un intervalo a otro las probabi-

lidades de transición se actualizan y, por tanto, cambian. Este procedimiento sería exacto en el límite $\Delta t \rightarrow 0$.

La generalización del algoritmo BKL no es, en cambio, tan sencilla. La aproximación de tomar las probabilidades de transición constantes por intervalos no es suficiente, ya que el tiempo de espera que se asigna a una configuración dada puede desbordar la longitud del intervalo Δt en el que es una buena aproximación considerar las probabilidades de transición constantes. El tiempo de salida de la configuración correspondería entonces a otro intervalo distinto, con otras probabilidades de transición y, por consiguiente, con otra distribución de probabilidad para los tiempos de residencia. Además, está el problema adicional de que el algoritmo BKL se basa también en el hecho de que, para probabilidades de transición constantes, la distribución de probabilidad de los tiempos de espera es exponencial. Pero esta propiedad ya no es válida cuando las probabilidades de transición dependen del tiempo. Este es el principal problema cuando se trata de generalizar el algoritmo BKL: introducir la distribución de tiempos de espera correcta. Realizar esta generalización es el propósito principal de este apéndice. Su interés es evidente: análogamente a lo que sucede con probabilidades de transición constantes, es de esperar que un algoritmo generalizado de tiempos de residencia, GWT (generalized waiting time), sea más eficiente que el de Metrópolis en problemas en los que las probabilidades de transición toman valores pequeños. Este es el caso, por ejemplo, cuando se estudia la transición vítrea con modelos descritos por ecuaciones maestras. De hecho, el algoritmo GWT que presentamos en este apéndice es el que utilizamos en la simulación del modelo con barreras puramente entrópicas que hemos discutido en el capítulo 3 [68].

El modo cómo vamos a introducir el algoritmo es el siguiente: a continuación, discutiremos cuál es la distribución de tiempos de espera correcta para problemas con probabilidades de transición dependientes del tiempo. Veremos que, en general, esta distribución está normalizada a la unidad si se tiene en cuenta la probabilidad de que el sistema se quede congelado en un estado dado. Esto sucederá si las probabilidades de transición se anulan en el límite de tiempos grandes. En la sección siguiente, introduciremos el algoritmo GWT propiamente dicho y mostraremos cómo se reduce al BKL en el caso de probabilidades de transición constantes. Una prueba rigurosa de que el algoritmo GWT proporciona una solución de la ecuación maestra la pondremos para el final del apéndice, sección G.6. Aunque el razonamiento y el cálculo son sencillos, la notación para la demostración es un poco engorrosa, de ahí que prefiéramos no interferir con ella la lectura del apéndice. En la sección G.4 desarrollaremos un método aproximado para calcular los tiempos de espera, ya que su cálculo exacto, en general, puede ser muy complicado.

Utilizaremos para ello la aproximación de considerar las probabilidades de transición dependientes del tiempo como funciones constantes por intervalo. Finalmente, en la sección G.5 aplicaremos el algoritmo GWT a un modelo bien conocido: el modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber [23]. Consideraremos ciclos térmicos de enfriamiento hasta baja temperatura y posterior calentamiento. Mostraremos que los resultados ajustan perfectamente las expresiones analíticas obtenidas en la referencia [17] y que el algoritmo GWT es mucho más rápido que el de Metrópolis, siempre que los ciclos de histéresis alcancen la zona de bajas temperaturas.

G.2 La distribución de probabilidad de los tiempos de espera

Consideremos un sistema con un rango discreto de estados, cuya dinámica viene descrita por una ecuación maestra con probabilidades de transición dependientes del tiempo. Entonces, la probabilidad $p_i(t)$ de encontrar al sistema en el estado i en el instante t , obedece la ecuación

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = \sum_j [W_{ij}(t)p_j(t) - W_{ji}(t)p_i(t)], \quad (\text{G.1})$$

donde $W_{ij}(t)$ es la probabilidad de transición por unidad de tiempo del estado i al j en el instante t , cuya dependencia respecto al tiempo suponemos conocida. La probabilidad total de abandonar el estado i por unidad de tiempo en el instante t será

$$\Omega_i(t) = \sum_{j \neq i} W_{ji}(t). \quad (\text{G.2})$$

Sea ahora $q_i(t + \tau|t)$ la probabilidad de que el sistema permanezca en el estado i en el instante $t + \tau$, suponiendo que estuviera en ese mismo estado en el instante t , sin que haya sucedido ninguna transición en el intervalo entre t y $t + \tau$. De la ecuación (G.1) se tiene que la evolución temporal de esta cantidad debe verificar

$$\frac{\partial}{\partial \tau} q_i(t + \tau|t) = -\Omega_i(t + \tau)q_i(t + \tau|t). \quad (\text{G.3})$$

Esta ecuación ha de ser resuelta con la condición inicial $q_i(t|t) = 1$, por lo que

$$q_i(t + \tau|t) = \exp \left[- \int_t^{t+\tau} dt' \Omega_i(t') \right]. \quad (\text{G.4})$$

Esta cantidad está directamente relacionada con la función de distribución $f_i(t + \tau|t)$ de que el sistema, habiendo llegado al estado i en el instante t , permanezca en él durante un cierto tiempo τ antes de transitar hacia otro estado,

$$f_i(t + \tau|t) = -\frac{\partial}{\partial \tau} g_i(t + \tau|t) = \Omega_i(t + \tau) \exp \left[-\int_t^{t+\tau} dt' \Omega_i(t') \right]. \quad (\text{G.5})$$

Si las probabilidades de transición por unidad de tiempo, Ω_i , son constantes, f_i se reduce a una distribución exponencial para τ independiente de t . En cambio, si son funciones del tiempo, la distribución de tiempos de espera puede ser bastante compleja. Resulta útil, entonces, introducir un conjunto de diferentes escalas de tiempo, una por cada estado posible del sistema. En concreto, para el estado i , la escala de tiempos adimensional correspondiente será

$$s_i = \int_0^t dt' \Omega_i(t'). \quad (\text{G.6})$$

Obsérvese que cuando $\Omega_i(t)$ es positiva y finita para todo t finito, el cambio de escala temporal puede invertirse. Este es el caso para el tipo de procesos en el que nosotros vamos a estar interesados y al que nos restringiremos en adelante. Llegados a este punto, es importante diferenciar entre dos situaciones físicas bien diferentes que pueden plantearse. Para ello, consideremos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' \Omega_i(t') \equiv s_i^{(\infty)}. \quad (\text{G.7})$$

Si el límite anterior es finito, $s_i^{(\infty)}$ proporciona una cota superior para s_i . El significado de $s_i^{(\infty)}$ es claro a partir de la ecuación (G.4). Haciendo $t = 0$, resulta

$$g_i^*(0) \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} g_i(\tau|0) = e^{-s_i^{(\infty)}}, \quad (\text{G.8})$$

esto es, $\exp[-s_i^{(\infty)}]$ es la probabilidad de que, si el sistema está inicialmente en el estado i , permanezca congelado para siempre en ese estado, sin transitar incluso en el límite $t \rightarrow \infty$. Este fenómeno sucede en muchos sistemas reales y, en particular, es el mecanismo responsable del comportamiento vítreo observado cuando ciertos sistemas son enfriados continuamente hasta bajas temperaturas. De acuerdo con la ecuación (G.7), la condición para que $s_i^{(\infty)}$ sea finito y, consecuentemente, exista una cierta posibilidad de que el sistema se quede congelado en el estado i es

$$\lim_{t \rightarrow \infty} t \Omega_i(t) = 0. \quad (\text{G.9})$$

Esta condición depende, en general, del estado i concreto que consideremos. Por consiguiente, es posible que, de todo el rango de estados accesible al

sistema, éste sólo pueda quedarse congelado en algunos de ellos en un experimento dado. Es claro, por otro lado, que no puede haber congelamiento si las probabilidades de transición son constantes, ya que en ese caso la ecuación (G.9) no se verifica.

Sobre la nueva escala de tiempos adimensional s_i la función de distribución de tiempos de espera se escribirá

$$g_i(\sigma_i | s_i) = f_i(\tau | t) \left| \frac{\partial \tau}{\partial \sigma_i} \right| = e^{-\sigma_i}, \quad (\text{G.10})$$

donde hemos hecho uso de que

$$\sigma_i = \int_t^{t+\tau} dt' \Omega_i(t'). \quad (\text{G.11})$$

La ecuación (G.10) es válida mientras

$$s_i + \sigma_i \equiv \int_0^{t+\tau} dt' \Omega_i(t') \leq s_i^{(\infty)}. \quad (\text{G.12})$$

Entonces, si tenemos en cuenta la probabilidad de que el sistema se quede congelado en el estado i , habiendo llegado a este estado en el instante t

$$q_i^*(s_i) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} q_i(t + \tau | t) = e^{-(s_i^{(\infty)} - s_i)}, \quad (\text{G.13})$$

se cumplirá la condición de normalización

$$\int_0^{s_i^{(\infty)} - s_i} d\sigma_i g_i(\sigma_i | s_i) + q_i^*(s_i) = 1. \quad (\text{G.14})$$

En conclusión, la distribución de tiempos de residencia en el estado i a partir del instante t , incluyendo la posibilidad de que el sistema se quede congelado en i , puede generarse de la siguiente manera. Se toma un número aleatorio x distribuido uniformemente en el intervalo $(0, 1)$. Si

$$-\ln x \leq s_i^{(\infty)} - s_i(t), \quad (\text{G.15})$$

se asigna un tiempo de espera τ dado por

$$-\ln x = \sigma_i = \int_t^{t+\tau} dt' \Omega_i(t'). \quad (\text{G.16})$$

Si, por el contrario,

$$-\ln x > s_i^{(\infty)} - s_i(t), \quad (\text{G.17})$$

el sistema se considera congelado en el estado i .

G.3 Algoritmo de Monte Carlo

En esta sección vamos a dar el algoritmo de Monte Carlo GWT para resolver la ecuación maestra (G.1). Se trata de una generalización del algoritmo introducido por Bortz, Kalos y Lebowitz [55] para ecuaciones maestras con probabilidades de transición independientes del tiempo. Lo que se pretende es generar un conjunto de trayectorias del sistema distribuidas de acuerdo con el proceso estocástico descrito por la ecuación (G.1). Por supuesto, los resultados serán exactos en el límite de un número infinito de trayectorias. A lo largo de la sección nos vamos a limitar a describir el algoritmo, dejando para la sección G.6 su justificación matemática en detalle.

Comencemos introduciendo unas probabilidades de transición por unidad de tiempo adimensionales

$$P_{ji}(t) = \frac{W_{ji}(t)}{\Omega_i(t)}, \quad (\text{G.18})$$

para $i \neq j$. A partir de esta definición y de la ecuación (G.2) se sigue que

$$\sum_{j \neq i} P_{ji}(t) = 1. \quad (\text{G.19})$$

Además, resulta conveniente definir las cantidades

$$P_{ji}^{(+)}(t) = \frac{\sum_{k > j, k \neq i} W_{ki}(t)}{\Omega_i(t)} \quad (\text{G.20})$$

y

$$P_{ji}^{(-)}(t) = \frac{\sum_{k < j, k \neq i} W_{ki}(t)}{\Omega_i(t)}, \quad (\text{G.21})$$

lo cual supone admitir que los estados posibles del sistema han sido ordenados siguiendo un criterio arbitrario cualquiera. Las ecuaciones (G.18)-(G.21) conducen también a la relación

$$P_{ji}^{(+)}(t) + P_{ji}^{(-)}(t) + P_{ji}(t) = 1. \quad (\text{G.22})$$

Una trayectoria del sistema se construye en la simulación del modo siguiente:

1. Se toma un estado inicial de acuerdo con la distribución de probabilidad inicial $p_i(0)$. Supongamos que dicho estado de partida, para la trayectoria que estamos considerando, sea el estado i . Se genera a continuación un número aleatorio x_1 uniformemente distribuido en el intervalo $(0, 1)$. Si $x_1 < q_i^*(0)$, donde $q_i^*(0)$ viene dado por la ecuación

(G.8), la trayectoria se detiene ya que el sistema se queda congelado para siempre en i . En caso contrario, se asigna un tiempo de residencia τ_1 en el estado i a través de la ecuación (G.16), esto es

$$-\ln x_1 = \int_0^{\tau_1} dt' \Omega_i(t'). \quad (\text{G.23})$$

2. En el instante τ_1 el sistema tiene que transitar desde el estado i hasta otro estado j . El estado j se elige de acuerdo con las probabilidades de transición reducidas $P_{ij}(\tau_1)$. Concretamente, se genera otro número aleatorio y_1 entre 0 y 1 y se elige el estado j que cumple

$$P_{ji}^{(-)}(\tau_1) < y_1 < 1 - P_{ji}^{(+)}(\tau_1). \quad (\text{G.24})$$

El significado de esta receta es el siguiente: divide el intervalo $(0, 1)$ en segmentos de longitud $P_{ki}(\tau_1)$, con $k = 1, 2, 3, \dots, i-1, i+1, \dots$, y efectúa la transición correspondiente al segmento en el que y_1 cae.

3. En $t = \tau_1^+$ el sistema está ya en el estado j . Se toma, entonces, otro número aleatorio x_2 con el que asignaremos un tiempo de residencia al estado j . De nuevo, si $x_2 < q_j^*(t)$, el sistema se queda congelado en el estado j y el proceso de simulación de la trayectoria ha finalizado. Por el contrario, si $x_2 \geq q_j^*(t)$, se asignará un tiempo de espera dado por

$$-\ln x_2 = \int_{\tau_1}^{\tau_1 + \tau_2} dt' \Omega_j(t'). \quad (\text{G.25})$$

4. Se repite ahora el paso número 2, pero con la distribución de probabilidad de los estados finales k actualizada al instante de tiempo $\tau_1 + \tau_2$, esto es, $P_{kj}(\tau_1 + \tau_2)$. Una vez determinado el estado final de esta nueva transición, se continua aplicando el paso 3, y así sucesivamente.

Tal como lo hemos introducido, el único problema que presenta este algoritmo es el cálculo de los tiempos de espera según las ecuaciones (G.23) y (G.25). A menos que las integrales de la probabilidad de transición total tengan una expresión analítica sencilla, este cálculo puede ser bastante complicado en la práctica, incrementando considerablemente el tiempo de simulación por ordenador. Esta cuestión la hemos resuelto en la sección siguiente, donde discutimos un método aproximado, preciso y eficiente desde un punto de vista computacional, que puede ser utilizado siempre que la probabilidad total de transición sea una función suave del tiempo.

Cuando las probabilidades de transición son independientes del tiempo, el procedimiento anteriormente descrito de asignación de tiempos de espera,

se reduce al propuesto por Bortz, Kalos y Lebowitz [55]. En efecto, si Ω_i es constante, entonces la ecuación (G.11) queda

$$\sigma_i = \tau \Omega_i, \quad (\text{G.26})$$

de modo que es fácil despejar τ de la ecuación (G.16) resultando

$$\tau = -\frac{\ln x}{\Omega_i}. \quad (\text{G.27})$$

Esta es precisamente la expresión para los tiempos de residencia empleada en la referencia [55]. Igualmente, el paso 2 de nuestro algoritmo se reduce al método propuesto por BKL para la elección del estado final de una transición.

En muchas ocasiones, el número de posibles transiciones desde un estado dado es muy grande. Se puede realizar, entonces, una simplificación adicional aprovechando el hecho de que frecuentemente muchas de las transiciones son equiprobables. Esta situación también se produce con probabilidades de transición constantes. De hecho, los detalles de las modificaciones a efectuar en el procedimiento para elegir la transición a realizar ya fueron discutidos por BKL. Nosotros nos limitaremos a ilustrar este método alternativo en el ejemplo que discutiremos en la sección G.5.

G.4 Un método eficiente para el cálculo de tiempos de espera

Ya hemos comentado que determinar el tiempo de residencia τ en un estado i al que se ha llegado en el instante t , requiere resolver la ecuación (G.16). En esta sección discutiremos un método numérico útil para obtener τ cuando no se puede encontrar una expresión analítica. Para ello, vamos a introducir una discretización del tiempo definiendo unos intervalos I_n , todos ellos de amplitud Δt ,

$$I_n = [t_{n-1}, t_n), \quad (\text{G.28})$$

con $t_n = n\Delta t$, $n = 1, 2, 3, \dots$. La extensión del método a intervalos de diferente amplitud es directa. Obsérvese que para ser más precisos hemos definidos los intervalos abiertos por la derecha. La amplitud Δt la elegimos de modo que la probabilidades totales de transición Ω_i puedan ser consideradas aproximadamente constantes en cada intervalo. Si las Ω_i son funciones continuas suaves del tiempo, ésto implica que

$$\frac{\partial \Omega_i(t)}{\partial t} \Delta t \ll \Omega_i(t), \quad (\text{G.29})$$

para todos los estados y tiempos dentro de la región de interés. Por supuesto, el método también será válido si las probabilidades de transición son una sucesión de tramos escalonados de longitud Δt . Por tanto, asignaremos a cada intervalo un valor constante de las probabilidades de transición, esto es,

$$\Omega_i(t) = \Omega_i^{(n)}, \quad (\text{G.30})$$

para $t \in I_n$. Hay muchos criterios posibles para fijar el valor de $\Omega_i^{(n)}$. Algunos de ellos son:

$$\Omega_i^{(n)} = \Omega_i(t_n), \quad (\text{G.31})$$

$$\Omega_i^{(n)} = \Omega_i\left(\frac{t_{n-1} + t_n}{2}\right), \quad (\text{G.32})$$

$$\Omega_i^{(n)} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_{n-1}}^{t_n} dt' \Omega_i(t'). \quad (\text{G.33})$$

En el límite $\Delta t \rightarrow 0$, todas las expresiones anteriores coinciden y, por tanto, la precisión de los cálculos numéricos no debe depender de la elección particular que se haga para $\Omega_i^{(n)}$, si Δt es suficientemente pequeño.

Supongamos, sin pérdida de generalidad, que $t \in I_n$. Entonces con la ayuda de la función de Heaviside $\Theta(t)$, definida como $\Theta(t) = 0$ si $t < 0$, $\Theta(t) = 1$ si $t > 0$, y $\Theta(0) = 1/2$, podemos descomponer la integral de la ecuación (G.16) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\tau} dt' \Omega_i(t') &= \tau \Omega_i^{(n)} \Theta(t_n - t - \tau) + (t_n - t) \Omega_i^{(n)} \Theta(t + \tau - t_n) \\ &+ \Theta(t + \tau - t_n) \int_{t_n}^{t+\tau} dt' \Omega_i(t'), \end{aligned} \quad (\text{G.34})$$

donde hemos separado la contribución a la integral del intervalo I_n del resto de las contribuciones. Podemos continuar este proceso de descomposición sacando a la luz la contribución de todos y cada uno de los intervalos afectados. Esto conduce a

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\tau} dt' \Omega_i(t') &= \tau \Omega_i^{(n)} \Theta(t_n - t - \tau) + (t_n - t) \Omega_i^{(n)} \Theta(t + \tau - t_n) \\ &+ \sum_{m=n}^{n+m_0} (t + \tau - t_m) \Omega_i^{(m+1)} \Theta(t + \tau - t_m) \Theta(t_{m+1} - t - \tau) \\ &+ \sum_{m=n}^{n+m_0} \Delta t \Omega_i^{(m+1)} \Theta(t + \tau - t_{m+1}) \\ &+ \Theta(t + \tau - t_{n+m_0+1}) \int_{t_{n+m_0+1}}^{t+\tau} dt' \Omega_i(t'). \end{aligned} \quad (\text{G.35})$$

Esta ecuación es aparentemente muy complicada, pero es útil porque, si nos fijamos en que la contribución de cada intervalo I_{m+1} es proporcional a $\Omega_i^{(m+1)}$, nos sugiere un método directo para calcular τ dado t y el valor de la integral, esto es, $-\ln x$ (ecuación (G.16)).

Veamos en qué consiste el método. Primero, definimos una cantidad u_0 como

$$u_0 = -\frac{\ln x}{\Omega_i^{(n)}}. \quad (\text{G.36})$$

Si $u_0 \leq t_n - t$, hemos acabado ya y tomamos $\tau = u_0$. En caso contrario, pasamos a definir otra cantidad

$$u_1 = [u_0 - (t_n - t)] \frac{\Omega_i^{(n)}}{\Omega_i^{(n+1)}}. \quad (\text{G.37})$$

Lo que estamos haciendo puede entenderse fácilmente con ayuda de la figura G.1. En efecto, la ecuación (G.36) define la longitud de la base de un rectángulo de altura $\Omega_i^{(n)}$ cuya área es la misma que el valor dado de la integral. Sin embargo, el máximo de área con que puede contribuir el intervalo I_n es $(t - t_n)\Omega_i^{(n)}$. Si esta cantidad es menor que el valor de la integral, $-\ln x$, entonces hay un "exceso" de área $[u_0 - (t_n - t)]\Omega_i^{(n)}$ que debe ser redistribuida en los intervalos siguientes. En concreto, para averiguar qué longitud del intervalo I_{n+1} necesitamos, tendremos que dividir este área de exceso por el valor $\Omega_i^{(n+1)}$. Esta operación define la cantidad u_1 .

Siguiendo con esta filosofía, hay que comprobar si u_1 es menor o mayor que Δt . Si $u_1 \leq \Delta t$, no hay problema y tenemos que

$$\tau = (t_n - t) + u_1, \quad (\text{G.38})$$

pero si $u_1 > \Delta t$ tendremos que hacer otra redistribución del nuevo "exceso" de área, definiendo

$$u_2 = [u_1 - (t_{n+1} - t_n)] \frac{\Omega_i^{(n+1)}}{\Omega_i^{(n+2)}} = (u_1 - \Delta t) \frac{\Omega_i^{(n+1)}}{\Omega_i^{(n+2)}}. \quad (\text{G.39})$$

De nuevo, si $u_2 \leq \Delta t$ resulta

$$\tau = (t_{n+1} - t) + u_2, \quad (\text{G.40})$$

mientras que si $u_2 > \Delta t$, será necesario definir otra cantidad u_3 y así sucesivamente. En general, lo que hacemos es generar un proceso iterativo a través de la relación recursiva

$$u_k = (u_{k-1} - \Delta t) \frac{\Omega_i^{(n+k-1)}}{\Omega_i^{(n+k)}} \quad k > 1, \quad (\text{G.41})$$

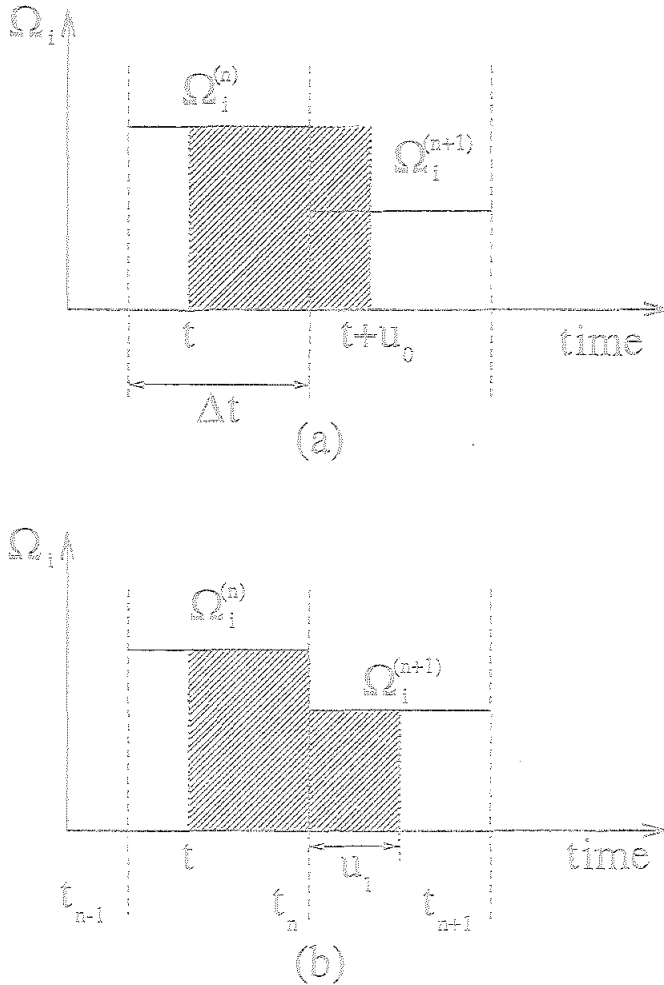


Figura G.1: Visualización de una asignación de tiempo de residencia en la que el método de reescalamiento es necesario. En los intervalos de tiempo I_n e I_{n+1} el valor de la probabilidad de transición total Ω_i es respectivamente $\Omega_i^{(n)}$ y $\Omega_i^{(n+1)}$. Las áreas sombreadas en (a) y (b) son iguales entre sí y de valor $-\ln \omega$. En (a) la cantidad u_0 , dada por la ecuación (G.36), es tal que el tiempo final $t + u_0$ cae dentro del intervalo I_{n+1} . Por tanto, el área fuera de I_n es $[u_0 - (t_n - t)]\Omega_i^{(n)}$. En (b) u_1 es la base de un rectángulo de altura $\Omega_i^{(n+1)}$ que posee dicho "exceso" de área. Si u_1 es menor que Δt , el método de reescalamiento habría finalizado y el tiempo de espera valdría $(t_n - t) + u_1$.

que se detiene cuando se alcanza un valor $u_i \leq \Delta t$. El tiempo de residencia vendrá dado pues por

$$\tau = u_i + (1 - \delta_{i,0})(t_{n+l-1} - t). \quad (G.42)$$

No es difícil comprobar analíticamente que este valor de τ es realmente solución de la ecuación (G.16), cuando las probabilidades de transición son consideradas constantes en cada uno de los intervalos que hemos definido. En efecto, si τ viene dado por la ecuación (G.42) tenemos

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\tau} dt' \Omega_i^{(n)}(t') &= \Omega_i^{(n)}(t_n - t) + \Omega_i^{(n+1)} \Delta t + \dots + \Omega_i^{(n+l-1)} \Delta t + \Omega_i^{(n+l)} u_i \\ &= \Omega_i^{(n)}(t_n - t) + \Omega_i^{(n+1)} \Delta t + \dots + u_{i-1} \Omega_i^{(n+l-1)} \\ &= \dots \\ &= \Omega_i^{(n)}(t_n - t) + u_1 \Omega_i^{(n+1)} = u_0 \Omega_i^{(n)} = -\ln x, \end{aligned} \quad (G.43)$$

sin más que hacer uso de las ecuaciones (G.36) y (G.41). En este cálculo hemos considerado $l > 1$, pero los casos $l = 0$ y $l = 1$ son triviales.

El algoritmo numérico para la evaluación de τ puede reformularse de una manera ligeramente diferente, aunque equivalente, que simplifica su implementación en un programa de simulación. Partiendo de la cantidad

$$\tau^{(0)} = -\frac{\ln x}{\Omega_i^{(n)}} \quad (G.44)$$

se genera la sucesión

$$t + \tau^{(f)} - t_{n+f-1} = \frac{\Omega_i^{(n+f-1)}}{\Omega_i^{(n+f)}} (t + \tau^{(f-1)} - t_{n+f-1}) \quad (f \geq 1). \quad (G.45)$$

La iteración finaliza cuando se alcanza un valor $t + \tau^{(l)} < t_{n+l}$. El tiempo de espera τ valdrá entonces justamente τ^l .

De acuerdo con lo que discutimos en la sección G.2, hay que tener en cuenta que sólo tenemos garantía de encontrar un $u_i < \Delta t$ si el límite de la ecuación (G.7) diverge, esto es, si en la discretización efectuada se cumple

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n \Omega_i^{(n)} = \infty. \quad (G.46)$$

Si no se llega a obtener un valor $u_i < \Delta t$, incluso en el límite $l \rightarrow \infty$, quiere decir que el sistema se ha quedado congelado en el estado i . En principio, comprobar el congelamiento requeriría un tiempo de simulación enorme para poder extrapolar el límite $t \rightarrow \infty$. Sin embargo, en la práctica se procede

de otra manera. Al comienzo de la simulación se define una cota superior de tiempo de simulación, t_{sim} . Y siempre que el tiempo de espera τ sea tal que $t + \tau > t_{sim}$, se corta la trayectoria dejando al sistema en el estado en que se encontraba en el instante t . Esto significa que se sigue la evolución del sistema hasta t_{sim} sin identificar las trayectorias congeladas. En este sentido, el parámetro $s_i^{(\infty)}$ definido en la ecuación (G.24) no juega ningún papel explícito en la simulación.

En resumen, el método que proponemos de asignación de tiempos de residencia es el siguiente. Supongamos que estamos en el instante $t \in I_n$ en el estado i . Entonces:

1. Se calcula un tiempo u_0 de acuerdo con la ecuación (G.36).
2. Se comprueba si $u_0 \leq (t_n - t)$, en cuyo caso se hace avanzar el tiempo hasta el instante $t + u_0$, donde el sistema efectuará una nueva transición. Si u_0 fuera mayor que $(t_n - t)$ se hace avanzar el tiempo hasta t_n y se define u_1 con ayuda de la ecuación (G.37).
3. Se comprueba si $u_1 \leq \Delta t$, en cuyo caso se hace avanzar el tiempo hasta $t_n + u_1$, donde el sistema cambiará de estado. Si $u_1 > \Delta t$ se adelanta el tiempo hasta t_{n+1} y se define u_2 según la ecuación (G.41).
4. Se aplica iterativamente el punto anterior hasta encontrar un $u_l \leq \Delta t$.

Creemos conveniente resaltar que este procedimiento de cálculo de los tiempos de espera ahorra mucho tiempo de cálculo en el ordenador. Téngase en cuenta no sólo la simplicidad del método de cálculo, sino también el hecho de que los intervalos de tiempo I_n son los mismos para cada trayectoria. Entonces, es posible calcular y almacenar al comienzo del programa las probabilidades de transición para cada intervalo, sin que sea necesario reevaluarlas cada vez que hay una transición en el sistema.

G.5 Aplicación al modelo de Ising monodimensional

En esta sección vamos a aplicar el algoritmo generalizado de tiempos de espera (GWT), desarrollado en la sección anterior, al modelo de Ising monodimensional con interacciones entre primeros vecinos. Se trata de un modelo bien conocido, relevante desde un punto de vista físico, para el que se dispone

de expresiones analíticas [17] que permiten contrastar la validez del algoritmo GWT propuesto.

El hamiltoniano de este sistema es

$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \sigma_j \sigma_{j+1}, \quad (\text{G.47})$$

donde $J > 0$ es la constante de acoplo, y $\sigma_j = \pm 1$ el valor que toma el espín j -ésimo de la red. Llamaremos σ a una configuración del sistema, simbolizando por σ los valores que toman cada uno de los espines $\{\dots, \sigma_{-1}, \sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_j, \dots\}$. Para este modelo, adoptamos la dinámica propuesta por Glauber [23], en la que el cambio de configuración viene dado por el "salto" de un sólo espín. Entonces, la probabilidad $p(\sigma, t)$ de encontrar al sistema en el estado σ satisface la ecuación maestra

$$\frac{d}{dt} p(\sigma, t) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} [W_j(R_j\sigma) p(R_j\sigma, t) - W_j(\sigma) p(\sigma, t)], \quad (\text{G.48})$$

donde $R_j\sigma$ es la configuración que se obtiene a partir de σ invirtiendo el espín j -ésimo, esto es, haciendo el cambio de σ_j por $-\sigma_j$. Las probabilidades de transición son

$$W_j(\sigma; T) = \frac{\alpha(T)}{2} \left[1 - \frac{\gamma(T)}{2} \sigma_j (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) \right], \quad (\text{G.49})$$

con

$$\gamma(T) = \tanh \frac{2J}{k_B T}. \quad (\text{G.50})$$

Esta elección de las probabilidades de transición garantiza que se cumplen la condición de balance detallado para un $\alpha(T)$ arbitrario. Una elección razonable para esta función es [17]

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{B}{k_B T}\right), \quad (\text{G.51})$$

que introduce una barrera de activación energética B , que tiene que superar un espín para poder invertir su orientación. La constante α_0 la utilizaremos para establecer la escala de tiempo y, por consiguiente, en adelante la tomaremos igual a la unidad.

La magnitud que vamos a considerar es la energía media por espín convenientemente adimensionalizada

$$e = -\langle \sigma_j \sigma_{j+1} \rangle, \quad (\text{G.52})$$

cuyo valor de equilibrio a una cierta temperatura t es

$$e_0 = - \tanh \frac{J}{k_B T}. \quad (\text{G.53})$$

Concretamente, vamos a estudiar su comportamiento cuando sometemos al sistema a un ciclo térmico, enfriándolo hasta bajas temperaturas y recalentándolo posteriormente. A lo largo del ciclo térmico, las probabilidades de transición (ecuación G.49) dependen del tiempo a través de la temperatura, que juega el papel de un parámetro de control regulado externamente. En nuestro caso, la temperatura va a variar linealmente con el tiempo con una velocidad ρ , siguiendo, por tanto, la ley

$$\frac{dT}{dt} = \mp \rho, \quad (\text{G.54})$$

donde los signos menos y más corresponden a los procesos de enfriamiento y calentamiento respectivamente.

Como ya hemos comentado, las transiciones entre configuraciones se realizan a través de la inversión de un único espín. Obsérvese que la probabilidad de esta inversión (ecuación G.49) depende sólo del espín en cuestión y de sus dos próximos vecinos, a través de la expresión

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \sigma_i (\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}). \quad (\text{G.55})$$

Esto se puede poner explícitamente más de manifiesto reescribiendo las probabilidades de transición de la siguiente manera

$$W_i(\sigma; T) = W_{\lambda_i}(T), \quad (\text{G.56})$$

o, si se quiere, introduciendo una probabilidad de transición para cada valor posible de λ

$$W_\lambda(T) = \alpha(T) [1 - \lambda \gamma(T)]. \quad (\text{G.57})$$

Podemos entonces clasificar la probabilidad de transición de cada spin dentro de una de estas tres clases posibles (figura G.2): (a) espines con los dos vecinos paralelos, $\lambda_i = 1$; (b) espines con un vecino paralelo y otro antiparalelo, $\lambda_i = 0$; (c) espines con los dos vecinos antiparalelos, $\lambda_i = -1$. Puesto que todos los espines que pertenecen a la misma clase tienen la misma probabilidad de transición, la probabilidad de transición total desde una configuración determinada σ vendrá dada en términos de W_λ por

$$\Omega(\sigma; T) = \sum_i W_i(\sigma; T) = \sum_\lambda n_\lambda W_\lambda(T), \quad (\text{G.58})$$

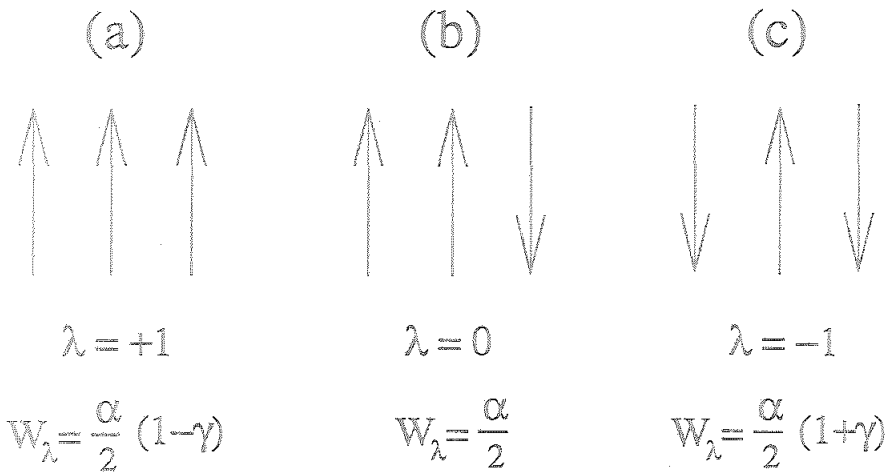


Figura G.2: Las tres clases posibles de espines en el modelo de Ising monodimensional, según los valores de su probabilidad de transición. Bajo cada tipo de clase indicamos su índice y el valor correspondiente de la probabilidad de transición.

donde n_λ es el número de espines pertenecientes a la clase λ . Esta idea de las clases de espines conduce a una simplificación notable a la hora de realizar la simulación de Monte Carlo del sistema, ya que, para elegir el espín que transita, es más eficiente seleccionar primero una clase de espines y luego elegir al azar uno de los pertenecientes a ella.

En la práctica, esto requiere introducir en el programa dos vectores adicionales que llamaremos $\text{IBLOQ}(N)$ y $\text{LOOK}(N)$. En el vector IBLOQ almacenaremos los N espines de la red de simulación de acuerdo con la clase a la que pertenezcan. Si llamamos m_λ al número de espines cuyo número de clase es menor que λ , entonces los espines de la clase λ estarán contenidos en el tramo desde $\text{IBLOQ}(m_\lambda + 1)$ hasta $\text{IBLOQ}(m_{\lambda+1})$. Por otra parte, LOOK nos proporciona la posición que tiene un spin concreto en IBLOQ . Por ejemplo, si $\text{IBLOQ}(j) = i$ (el puesto j de IBLOQ lo ocupa el spin i), entonces $\text{LOOK}(i) = j$. Necesitamos los dos vectores porque cuando el spin i -ésimo rota, cambia de clase él y sus vecinos. Se requiere entonces localizar a estos tres espines en IBLOQ y proceder a un reajuste, a fin de situarlos dentro de la nueva clase a la que pertenecen tras la rotación del espín i -ésimo. Los cambios de clase se pueden resumir en dos reglas muy sencillas: (1) la clase del spin i -ésimo cambia de signo. Obviamente, esto significa que la clase $\lambda = 0$ permanece invariante; (2) la clase de los espines vecinos cambia en $+1$

ó -1 según estuvieran antiparalelos o paralelos al espín que rota.

En la simulación que hemos realizado, hemos considerado una red de $N = 500$ espines con condiciones periódicas de contorno. Hemos tomado una barrera energética $B = 4J$, como en la referencia [17]. Comenzamos colocando todos los espines de la red hacia arriba, dejando relajar el sistema al equilibrio a una cierta temperatura inicial constante T_0 . Una vez el sistema está en equilibrio a T_0 , tomamos en ese instante el origen del tiempo, $t = 0$, y comenzamos el programa de enfriamiento. Éste finaliza cuando la energía se estabiliza en un valor determinado a baja temperatura. En ese momento, comienza el recalentamiento hasta la temperatura de partida T_0 . T_0 varía de un ciclo a otro ya que la temperatura a la que el sistema se aparta de la curva de equilibrio es una función creciente de la velocidad de enfriamiento ρ [17]. Nos interesa, entonces, a medida que decrece ρ , adoptar una temperatura inicial T_0 cada vez más pequeña de modo que el sistema no permanezca demasiado tiempo sobre la curva de equilibrio.

Puesto que hemos utilizado el método de asignación de tiempos de residencia desarrollado en la sección G.4, las probabilidades de transición las hemos considerado constantes a lo largo de intervalos de tiempo Δt . Concretamente, en cada intervalo I_n hemos tomado para las probabilidades de transición el valor correspondiente a la temperatura final del intervalo, esto es, la aproximación (G.31). Por otra parte, como la temperatura varía linealmente con el tiempo, a cada intervalo de tiempo Δt le corresponde una variación de la temperatura $\Delta T = \rho \Delta t$. Hemos elegido Δt de forma que estos saltos de temperatura fueran razonablemente pequeños. En concreto, en nuestra simulación $k_B \Delta T / J = 0.01$. Hemos comprobado que valores menores de ΔT conducen a los mismos resultados.

De acuerdo con la formulación general del algoritmo GWT hemos generado una trayectoria del sistema, a partir de una configuración inicial σ , como sigue:

1. Evaluamos la probabilidad de transición total $\Omega(\sigma; T_1)$, donde $T_1 = T_0 - \rho \Delta t$ es la temperatura correspondiente al primer intervalo de tiempo. Definimos un tiempo

$$u_0 = -\frac{\ln x_1}{\Omega(\sigma; T_1)}, \quad (\text{G.59})$$

y asignamos un tiempo de espera τ_1 de acuerdo con el método que discutimos en la sección anterior, reescalando los "excesos" de tiempo en caso de que $u_0 > \Delta t$.

2. Hacemos transitar al sistema en $t = \tau_1$. El estado al que transita lo elegimos de la siguiente manera: primero, actualizamos las probabilidades de transición si $t > \Delta t$; luego, elegimos una clase de espines λ de acuerdo con

$k_B T_0/J$	$k_B \rho/J$	Metropolis	GWT
4.0	10^{-2}	24.6	16.2
3.0	10^{-3}	169.2	59.3
2.0	10^{-4}	1037.5	110.4
1.5	10^{-5}	7607.5	234.8

Tabla G.1: Comparación del tiempo de CPU (en segundos) empleado por los algoritmos de Metrópolis y GWT en realizar 10 trayectorias de un ciclo término. Un promedio excelente se obtiene con 1000 trayectorias. Indicamos también la temperatura de partida del ciclo y la velocidad de variación de la temperatura. La eficiencia del algoritmo GWT claramente aumenta cuando ρ disminuye, ya que el ciclo alcanza regiones de baja temperatura donde los tiempos de espera toman valores más grandes.

una probabilidad

$$P_\lambda(T_n) = \frac{n_\lambda W_\lambda(T_n)}{\Omega(\sigma; T_n)}, \quad (\text{G.60})$$

generando un número aleatorio entre 0 y 1; finalmente, el espín que transita lo tomamos al azar de la clase preseleccionada con otro número aleatorio q_1 distribuido en el intervalo $[1, n_\lambda]$. Dicho espín será pues $i = \text{IBLOQ}(m_\lambda + q_1)$.

A continuación, reajustamos los vectores IBLOQ y LOOK. Primero, invertimos el signo de la clase del spin i -ésimo y lo trasladamos a una nueva posición en IBLOQ conforme con la nueva clase a la que pertenece. Después, procedemos de forma análoga con sus dos vecinos, según las reglas de cambio de clase que dimos anteriormente. Necesitamos para ello localizar su posición en IBLOQ. Esta es la función de $\text{LOOK}(i \pm 1)$. Por supuesto, los reajustes alcanzan también a los parámetros n_λ y m_λ que se ven afectados asimismo por el cambio de configuración.

3.- Se aplican iterativamente los pasos 1 y 2.

En la Tabla G.1 comparamos la eficiencia del algoritmo GWT propuesto con la del algoritmo de Metrópolis habitual. En el procedimiento de Metrópolis realizamos Δt pasos de Monte Carlo (MCS) en un valor constante de temperatura T_n , efectuando después un salto de temperatura $\mp \Delta T$. Simulamos así un proceso con una velocidad de variación de la temperatura ρ . Como generador de números aleatorios, tanto en el programa GWT como en el de Metrópolis, hemos utilizado el generador RANF (Berkeley random number generator). La simulación la hemos efectuado en una estación de trabajo Digital DEC-3000 AXP. Los resultados muestran inequívocamente que, para el intervalo de velocidades de enfriamiento consideradas, el algo-

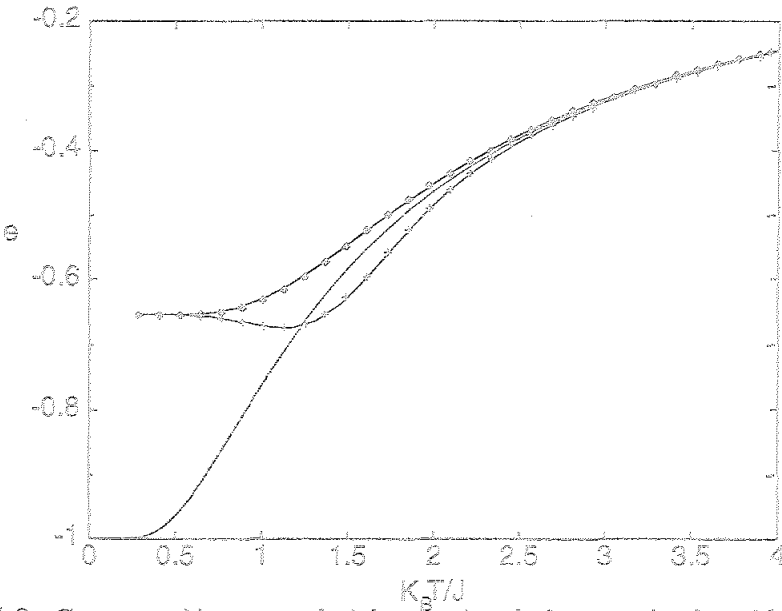


Figura G.3: Comparación entre el ciclo térmico de la energía obtenido mediante la simulación de Monte Carlo GWT (puntos) y la evaluación numérica de las expresiones analíticas de la referencia [17] (línea continua). La ley de variación de la temperatura viene dada por la ecuación (G.54), con una velocidad $k_B \rho / J = 10^{-2}$. La línea punteada representa la energía de equilibrio.

ritmo GWT es mucho más rápido que el de Metrópolis. El cociente de los tiempos de CPU respectivos varía aproximadamente de 1.5 a 30. De acuerdo con lo esperable por la filosofía de fondo del algoritmo GWT, este cociente aumenta conforme la velocidad ρ disminuye. Por supuesto, su valor concreto dependerá del generador de números aleatorios y del ordenador que se emplee. Las velocidades consideradas no son artificialmente pequeñas, están en el rango que habitualmente se maneja en la literatura [15, 47].

A modo de ejemplo, en la figura G.3 hemos representado un ciclo de histéresis obtenido numéricamente de las expresiones analíticas en la referencia [17] y a partir de la simulación de Monte Carlo GWT. Como se aprecia, el ajuste de la simulación (puntos) al resultado exacto (línea continua) es excelente. Desde luego, el algoritmo de Metrópolis conduce a idéntico resultado. Sin embargo, conviene advertir que existe una cierta restricción para los valores de la velocidad ρ en el algoritmo de Metrópolis. Por una parte, los saltos de temperatura deben ser pequeños para poder considerar las probabilidades de transición aproximadamente constantes en cada intervalo temporal. Por otra, dicho intervalo temporal no puede ser menor que un paso de Monte Carlo. Por consiguiente, no es posible simular velocidades de enfriamiento o de calentamiento arbitrariamente grandes. El algoritmo

GWT, en cambio, carece de esta restricción. El salto de temperatura ΔT debe también ser pequeño, pero es posible tomar un tamaño de intervalo temporal Δt tan pequeño como se quiera.

G.6 Justificación teórica del algoritmo GWT

Vamos a demostrar ahora que el algoritmo de Monte Carlo GWT, que presentamos en la sección G.3, proporciona una solución numérica de la ecuación maestra. Nuestro punto de partida es reescribir la ecuación maestra (G.1), con la condición inicial

$$p_i(t=0) = p_i(0), \quad (\text{G.61})$$

en la forma de una ecuación integral:

$$p_i(t) = p_i(0)e^{-\int_0^t dt' \Omega_i(t')} + \sum_{j \neq i} \int_0^t dt_1 W_{ij}(t_1) p_j(t_1) e^{-\int_{t_1}^t dt' \Omega_i(t')}. \quad (\text{G.62})$$

Introducimos esta representación integral porque nos permite escribir una solución iterativa de la ecuación maestra. En efecto, se tiene

$$\begin{aligned} p_i(t) &= p_i(0)e^{-\int_0^t dt' \Omega_i(t')} \\ &+ \sum_{j \neq i} p_j(0) \int_0^t dt_1 e^{-\int_0^{t_1} dt' \Omega_j(t')} W_{ij}(t_1) e^{-\int_{t_1}^t dt' \Omega_i(t')} \\ &+ \sum_{k \neq j} \sum_{j \neq i} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-\int_0^{t_2} dt' \Omega_k(t')} W_{jk}(t_2) e^{-\int_{t_2}^{t_1} dt' \Omega_j(t')} \\ &\quad \times W_{ij}(t_1) e^{-\int_{t_1}^t dt' \Omega_i(t')} + \dots \\ &= p_i^{(0)}(t) + p_i^{(1)}(t) + p_i^{(2)}(t) + \dots, \end{aligned} \quad (\text{G.63})$$

mediante sucesivas sustituciones de la ecuación integral (G.62) en su lado derecho.

La ecuación (G.63) que hemos obtenido para la probabilidad $p_i(t)$ de encontrar al sistema en el estado i en el instante t puede interpretarse de una forma sencilla. El primer término, $p_i^{(0)}$, representa la probabilidad de que el sistema permanezca en el estado i en el instante de tiempo t , sin que haya habido transiciones en el intervalo $(0, t)$. El segundo término, $p_i^{(1)}$, proporciona la contribución correspondiente a que haya tenido lugar una sola transición en el intervalo $(0, t)$. El sistema ha permanecido en el estado j hasta el instante t_1 , en el que ha saltado al estado i ; permaneciendo allí hasta el instante t . En general, el término $p_i^{(\nu)}$ representará una trayectoria con ν transiciones, la última de las cuales finaliza en el estado i .

Lo que vamos a probar es que el algoritmo GWT conduce a la solución iterativa (G.63). En la simulación tendremos un cierto número N_T de trayectorias del sistema. Introduzcamos un índice $\alpha = 1, 2, \dots, N_T$ para numerarlas, y definamos

$$n_{i\alpha}(t) = \begin{cases} 1 & \text{si la trayectoria } \alpha\text{-ésima está en el estado } i \text{ en el instante } t, \\ 0 & \text{en otro caso.} \end{cases} \quad (\text{G.64})$$

El número total de trayectorias en el estado i en el instante t será

$$N_i(t) = \sum_{\alpha=1}^{N_T} n_{i\alpha}(t), \quad (\text{G.65})$$

y, por tanto, la probabilidad de encontrar al sistema en el estado i en el instante t vendrá dada por

$$p_i(t) = \frac{N_i(t)}{N_T}, \quad (\text{G.66})$$

en el límite de un número suficientemente grande de trayectorias, formalmente en el límite $N_T \rightarrow \infty$. Lógicamente, para ser coherentes, la condición inicial $p_i(0)$ debe de cumplirse exigiendo

$$p_i(0) = \frac{N_i(0)}{N_T}. \quad (\text{G.67})$$

El número de trayectorias en el estado i podemos descomponerlo en la forma

$$N_i(t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} N_i^{(\nu)}(t), \quad (\text{G.68})$$

donde $N_i^{(\nu)}(t)$ es el número de trayectorias en el estado i en el instante t , después de ν transiciones en el intervalo $(0, t)$. A su vez, teniendo en cuenta las ecuaciones (G.64-G.65) y definiendo $n_{i\alpha}^{(\nu)}$ de modo análogo a cómo hicimos con $n_{i\alpha}$, pero restringiéndonos a ν transiciones, $N_i^{(\nu)}(t)$ puede escribirse como

$$N_i^{(\nu)}(t) = \sum_{\alpha=1}^{N_T} n_{i\alpha}^{(\nu)}(t). \quad (\text{G.69})$$

Nuestra tarea va a consistir en servirnos de la ecuación anterior para mostrar que la serie de la ecuación (G.68) coincide con la solución iterativa de la ecuación maestra (G.63), esto es, que cada término $N_i^{(\nu)}$ conduce a $p_i^{(\nu)}$ en el límite de un número grande de trayectorias.

Comencemos, entonces, calculando $n_{i\alpha}^{(0)}$. De acuerdo con el paso 1 del algoritmo GWT, $n_{i\alpha}^{(0)}$ será 1 si $x_{1\alpha} < q_i^*(0)$ (trayectoria congelada) o si, para $x_{1\alpha} \geq q_i^*(0)$ el tiempo de espera $\tau_{1\alpha} > t$. Por consiguiente,

$$n_{i\alpha}^{(0)}(t) = n_{i\alpha}(0) \{ \Theta [q_i^*(0) - x_{1\alpha}] + \Theta [x_{1\alpha} - q_i^*(0)] \Theta (\tau_{1\alpha} - t) \}, \quad (\text{G.70})$$

donde $\Theta(x)$ es la función de Heaviside. Hemos escrito el índice α de la trayectoria en las variables aleatorias para subrayar que difieren de una trayectoria a otra. Utilizando ahora la ecuación (G.69), resulta que el número de trayectorias en el estado i en el instante t , sin que se haya efectuado ninguna transición, vale

$$N_i^{(0)}(t) = \sum_{\alpha=1}^{N_T} n_{i\alpha}(0) \{ \Theta [q_i^*(0) - x_{1\alpha}] + \Theta [x_{1\alpha} - q_i^*(0)] \Theta (\tau_{1\alpha} - t) \}. \quad (\text{G.71})$$

En el límite de infinitas realizaciones obtenemos el promedio de la expresión anterior sobre la variable x_1 uniformemente distribuida en el intervalo $(0, 1)$,

$$N_i^{(0)}(t) = N_i(0) A_i(t), \quad (\text{G.72})$$

donde $A_i(t)$ es el promedio de la expresión entre llaves de la ecuación (G.71),

$$\begin{aligned} A_i(t) &= \langle \Theta [q_i^*(0) - x_1] + \Theta [x_1 - q_i^*(0)] \Theta (\tau_1 - t) \rangle \\ &= \int_0^1 dx_1 \{ \Theta [q_i^*(0) - x_1] + \Theta [x_1 - q_i^*(0)] \Theta (\tau_1 - t) \} \\ &= q_i^*(0) + \int_{q_i^*(0)}^1 dx_1 \Theta (\tau_1 - t). \end{aligned} \quad (\text{G.73})$$

Gracias a la relación entre τ_1 y x_1 , ecuación (G.16), es fácil evaluar la integral, obteniéndose

$$A_i(t) = e^{-\int_0^t dt' \Omega_i(t')}, \quad (\text{G.74})$$

lo cual conduce a

$$N_i^{(0)}(t) = N_i(0) e^{-\int_0^t dt' \Omega_i(t')}. \quad (\text{G.75})$$

Es decir, de acuerdo con la simulación, la contribución a $p_i(t)$ sin que tengan lugar transiciones será

$$p_i^{(0)}(t) = p_i(0) e^{-\int_0^t dt' \Omega_i(t')}, \quad (\text{G.76})$$

en coincidencia con el término de orden cero de la solución iterativa de la ecuación maestra, ecuación (G.63).

Consideremos ahora el caso en el que una única transición tiene lugar en el intervalo $(0, t)$. Teniendo en cuenta el modo de proceder en el algoritmo GWT, para una trayectoria α dada resulta

$$\begin{aligned} n_{i\alpha}^{(1)}(t) &= \sum_{j \neq i} n_{j\alpha}(0) \Theta[x_{1\alpha} - q_j^*(0)] \Theta(t - \tau_{1\alpha}) \Theta[y_{1\alpha} - P_{ij}^{(-)}(\tau_{1\alpha})] \\ &\quad \times \Theta[1 - P_{ij}^{(+)}(\tau_{1\alpha}) - y_{1\alpha}] \\ &\quad \times \{ \Theta[q_i^*(\tau_{1\alpha}) - x_2] + \Theta[x_2 - q_i^*(\tau_{1\alpha})] \Theta(\tau_{1\alpha} + \tau_{2\alpha} - t) \}. \end{aligned} \quad (\text{G.77})$$

El sistema parte de un estado $j \neq i$. Las dos primeras funciones de Heaviside dan cuenta de que se produce una primera transición en $0 < \tau_{1\alpha} < t$. Las siguientes dos seleccionan el estado i como estado final de la transición que tiene lugar en $\tau_{1\alpha}$; mientras que las tres últimas garantizan que una segunda transición, en caso de que tenga lugar, suceda en un instante de tiempo $\tau_{1\alpha} + \tau_{2\alpha} > t$.

El número total de trayectorias en el estado i en el instante t , con una sola transición en el intervalo $(0, t)$ será

$$N_i^{(1)}(t) = \sum_{\alpha=1}^{N_T} n_{i\alpha}^{(1)}(t). \quad (\text{G.78})$$

En el límite $N_T \rightarrow \infty$ tendremos que promediar sobre las variables aleatorias x_1, x_2 e y_1 , resultando

$$N_i^{(1)}(t) = \sum_{j \neq i} N_j(0) B_{ij}(t), \quad (\text{G.79})$$

con

$$\begin{aligned} B_{ij}(t) &= \langle \Theta[x_1 - q_j^*(0)] \Theta(t - \tau_1) \Theta[y_1 - P_{ij}^{(-)}(\tau_1)] \Theta[1 - P_{ij}^{(+)}(\tau_1) - y_1] \\ &\quad \times \{ \Theta[q_i^*(\tau_1) - x_2] + \Theta[x_2 - q_i^*(\tau_1)] \Theta(\tau_1 + \tau_2 - t) \} \rangle \\ &= \int_0^1 dx_1 \int_0^1 dy_1 \int_0^1 dx_2 \Theta[x_1 - q_j^*(0)] \Theta(t - \tau_1) \Theta[y_1 - P_{ij}^{(-)}(\tau_1)] \\ &\quad \times \Theta[1 - P_{ij}^{(+)}(\tau_1) - y_1] \\ &\quad \times \{ \Theta[q_i^*(\tau_1) - x_2] + \Theta[x_2 - q_i^*(\tau_1)] \Theta(\tau_1 + \tau_2 - t) \}. \end{aligned} \quad (\text{G.80})$$

La integral sobre x_2 es similar a la realizada anteriormente en la ecuación (G.73), dando

$$\int_0^1 dx_2 \{ \Theta[q_i^*(\tau_1) - x_2] + \Theta[x_2 - q_i^*(\tau_1)] \Theta(\tau_1 + \tau_2 - t) \} = e^{-\int_{\tau_1}^t d\tau \Omega_i(\tau)}. \quad (\text{G.81})$$

La integración sobre y_1 es también directa,

$$\int_0^1 dy_1 \Theta[y_1 - P_{ij}^{(-)}(\tau_1)] \Theta[1 - P_{ij}^{(+)}(\tau_1) - y_1] = 1 - P_{ij}^{(-)}(\tau_1) - P_{ij}^{(+)}(\tau_1) = P_{ij}(\tau_1), \quad (\text{G.82})$$

donde hemos hecho uso de la ecuación (G.22). Por tanto, nos queda

$$B_{ij}(t) = \int_{q_j^*(0)}^1 dx_1 \Theta(t - \tau_1) P_{ij}(\tau_1) e^{-\int_{\tau_1}^t dt' \Omega_i(t')}, \quad (\text{G.83})$$

y cambiando de variable de integración con ayuda de la ecuación (G.16), resulta finalmente

$$\begin{aligned} B_{ij}(t) &= \int_0^\infty d\tau_1 \Omega_j(\tau_1) e^{-\int_0^{\tau_1} dt' \Omega_j(t')} \Theta(t - \tau_1) P_{ij}(\tau_1) e^{-\int_{\tau_1}^t dt' \Omega_i(t')} \\ &= \int_0^t d\tau_1 e^{-\int_0^{\tau_1} dt' \Omega_j(t')} W_{ij}(\tau_1) e^{-\int_{\tau_1}^t dt' \Omega_i(t')}. \end{aligned} \quad (\text{G.84})$$

Por tanto, de acuerdo con la simulación la probabilidad de encontrar al sistema en el estado i , habiendo tenido lugar una sola transición en el intervalo $(0, t)$, es

$$\begin{aligned} p_i^{(1)}(t) &= \sum_{j \neq i} p_j(0) B_{ij}(t) \\ &= \sum_{j \neq i} p_j(0) \int_0^t d\tau_1 e^{-\int_0^{\tau_1} dt' \Omega_j(t')} W_{ij}(\tau_1) e^{-\int_{\tau_1}^t dt' \Omega_i(t')}, \end{aligned} \quad (\text{G.85})$$

en completo acuerdo con el término correspondiente de la solución iterativa de la ecuación maestra, ecuación (G.63).

De manera análoga, se puede probar que todos los términos $p_i^{(\nu)}$ obtenidos por el procedimiento de la simulación, coinciden con el correspondiente de la solución iterativa. La demostración, exceptuando la complejidad de la notación, no difiere del caso $\nu = 1$, por lo que no la vamos a presentar aquí.

Bibliografía

- [1] H. Zhou and R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **94** 6147 (1991); R. Zwanzig, *J. Stat. Phys.* **30** 255 (1983); J. Machta and R. Zwanzig, *Phys. Rev. Lett.* **50** 1959 (1983); R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **97** 3587 (1992).
- [2] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- [3] G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **39**, 149 (1988).
- [4] Robin J. Speedy, *Molec. Phys.*, **80** 1105 (1993).
- [5] C. A. Angell, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 863 (1988).
- [6] J. H. Gibbs and E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
- [7] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [8] M. J. Ruiz-Montero, *Modelos sencillos de relajación estructural en vidrios*, Tesis doctoral, Universidad de Sevilla (Noviembre 1992).
- [9] S. A. Brawer, *Relaxation in Viscous Liquids and Glasses* (American Ceramical Society, Columbus, OH, 1985).
- [10] K. L. Ngai and G. B. Wright, *Relaxation in Complex Systems and Glasses* (U.S. Government Printing Office, 1985).
- [11] G. W. Scherer, *Relaxation in Glass and Composites*, (Wiley, New York, 1986); G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **123**, 75 (1990).
- [12] D. A. Huse and D. S. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2203 (1986).
- [13] J. J. Brey and A. Prados, *Phys. Rev. B* **43**, 8350 (1991).
- [14] J. J. Brey and M. J. Ruiz-Montero, *Phys. Rev. B* **43**, 585 (1991).
- [15] F. Ritort, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1190 (1995).

- [16] J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **79**, 1955 (1983).
- [17] J. J. Brey and A. Prados, *Phys. Rev. B* **49**, 984 (1994).
- [18] A. Prados, *Fenómenos dinámicos en modelos sencillos que muestran comportamiento vítreo*, Tesis doctoral, Universidad de Sevilla (Noviembre 1993).
- [19] J. J. Brey, A. Prados and M. J. Ruiz-Montero, *J. Non-Cryst. Solids* **172-174**, 371 (1994).
- [20] T. A. Weber and F. H. Stillinger, *Phys Rev B* **36**, 7043 (1987); T. A. Weber, G. H. Fredrickson and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. B* **34**, 641 (1986).
- [21] S. Franz and F. Ritort, *Europhys. Lett.* **31**, 507 (1995).
- [22] C. Godrèche, J. P. Bouchaud and M. Mézard, *J. Phys. A: Math. Gen.* **28**, L603 (1995).
- [23] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
- [24] J. J. Brey and A. Prados, *Phys. Rev. E* **47**, 1541 (1993).
- [25] L. C. E. Struik, *Physical aging in amorphous polymers and other materials* (Elsevier, Houston, 1978).
- [26] ver por ejemplo J.J. Ruiz-Lorenzo, *Revista Española de Física* **11** (1), 1997, y las referencias que allí se encuentran.
- [27] M. Alba, J. Hamman, M. Ocio, and Ph. Refrigier, *J. Appl. Phys.*, **61**, 3683 (1987).
- [28] J. P. Bouchaud, *J. Physique I* **2**, 1705 (1992).
- [29] D. S. Fisher and D. A. Huse, *Phys. Rev. B*, **38** 373 (1988); D. S. Fisher and D. A. Huse, *Phys. Rev. Lett.* **56** 1601 (1986).
- [30] G.J.M. Koper and H.J. Hilhorst, *J. Phys. France* **49** 429 (1988); G.J.M. Koper and H. J. Hilhorst, *Physica A* **155** 431 (1989).
- [31] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 173 (1993);
- [32] S. Franz and M. Mézard, *Europhys. Lett.* **26**, 209 (1994);
- [33] E. Marinari and G. Parisi, *J. Phys. A* **26**, L1149 (1993).

- [34] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan and F. Ritort, *Phys. Rev. B* **49** 6331 (1994).
- [35] W. Krauth and M. Mèzard, *Z. Phys. B* **97**, 127 (1995).
- [36] L. Lundgren, P. Svedlindh, P. Nordblad and O. Beckman, *Phys. Rev. Lett.* **51** 911 (1983).
- [37] P. Nordblad, P. Svedlindh, L. Lundgren and L. Sandlund, *Phys. Rev. B* **33** 645 (1986).
- [38] M. Alba, M. Ocio and J. Hamman, *Europhys. Lett.* **2** 45 (1986).
- [39] P. Svedlindh, P. Grandberg, P. Nordblad, L. Lundgren and H. S. Chen, *Phys. Rev. B* **35** 268 (1986).
- [40] Ph. Refrigier, E. Vincent, J. Hamman and M. Ocio, *J. Phys. France* **48** 1533 (1987).
- [41] H. A. Kramers, *Physica* **7** 284 (1940).
- [42] R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams and P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **53** 958 (1984); R. G. Palmer and D. L. Stein, *Proceeding of Workshop on Relaxation Effects in Disordered Systems*, Blacksburg, VA, 1983 (U.S. GPO, Washington D.C., 1984).
- [43] P. Sibani and K. H. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.* **63** 2853 (1989).
- [44] J. P. Bouchaud and M. Mèzard, *J. Phys. France* **4** 1109 (1994).
- [45] C. Godrèche and J. M. Luck, *J. Phys. A: Math. Gen.* **29**, 1915 (1996).
- [46] G. H. Fredrickson and H. C. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1244 (1984); G. H. Fredrickson and S. A. Brawer, *J. Chem. Phys.* **84**, 3351 (1986).
- [47] B. J. Kim, G. S. Jeon and M. Y. Choi, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4648 (1996).
- [48] W. Kob and R. Schilling, *Phys. Rev. A* **42**, 2191 (1990).
- [49] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- [50] J. J. Brey and A. Prados, *Physica A* **197**, 569 (1993).
- [51] J. J. Brey and A. Prados, *Phys. Rev. E* **53**, 458 (1996).
- [52] J. E. Shore and R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **63**, 5445 (1975).

- [53] R. Zwanzig, Phys. Rev. Lett. 54, 364 (1985).
- [54] S. Franz and F. Ritort, J. Stat. Phys. 85, 131 (1996).
- [55] A. B. Bortz, M. H. Kalos and J. L. Lebowitz, Comput. Phys. 17, 10 (1975).
- [56] A. Prados, J. J. Brey and B. Sánchez-Rey, J. Stat. Phys. (aceptado).
- [57] J. C. Dyre, Phys. Rev. Lett. 58, 892 (1987).
- [58] P. Bordewijk, Chem. Phys. Lett. 32, 592 (1975).
- [59] H. Spohn, Commun. Math. Phys. 125, 3 (1989).
- [60] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products* (Academic Press, New York, 1980).
- [61] M. Abramowitz and I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1970).
- [62] S. Wolfram, *Mathematica* (Addison-Wesley, 1992).
- [63] S. A. Brawer, J. Chem. Phys. 81, 149 (1988); R. Schilling, J. Stat. Phys. 53, 1227 (1988);
- [64] B. McNamara and K. Wiesenfeld, Phys. Rev. A 39, 4854 (1989); J. E. Fletcher, S. Havlin and G. H. Weiss, J. Stat. Phys. 51, 215 (1988); M. Gitterman and G. H. Weiss, J. Stat. Phys. 74, 941 (1994); D. S. Leonard, Phys. Rev. A 46, 6742 (1992); J. J. Brey and J. Casado-Pascual, Phys. Rev. E 50, 116 (1994); J. J. Brey, J. Casado-Pascual and B. Sánchez, Phys. Rev. E 52, 6071 (1995); J. Casado-Pascual, *Estudio de Fenómenos Resonantes en Algunos Modelos Estocásticos Sencillos*, Tesis doctoral, Universidad de Sevilla (Diciembre 1996).
- [65] J. J. Brey and J. Casado, J. Stat. Phys. 61, 713 (1991).
- [66] N. G. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, and E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953).
- [67] K. Binder and D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988).
- [68] A. Prados, J. J. Brey and B. Sánchez-Rey, Phys. Rev. E, 55, 6343 (1997).

Sevilla, 18 de DICIEMBRE de 1997

El Vocal

El Vocal

El Vocal

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

El Doctorado