



# UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

---

Tesis presentada para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas

## **Estudio de fenómenos críticos y transiciones de mojado en sistemas confinados**

---

Lic. Leandro Eduardo Guisandez

Director: Dr. Ezequiel Albano  
Co-Director: Dr. Guillermo Zarragoicoechea

Año 2016



# Resumen

El estudio de transiciones de fase resulta un t3pico de inter3s en diversas 3reas de la ciencia. En particular, la condensaci3n de un gas en un l3quido ha sido extensamente estudiada tanto experimental como anal3ticamente. Sin embargo, cuando se consideran sistemas donde la superficie no es despreciable, los efectos que produce 3sta sobre dichas transiciones no pueden ser descartados. En esta tesis doctoral, nos proponemos estudiar los efectos que producen sobre sistemas finitos las paredes que los contienen. En particular, consideramos modelar el sistema con un gas de red confinado en una geometr3a cil3ndrica. Una vez determinada la temperatura cr3tica del modelo, se estudiaron varios aspectos del comportamiento cr3tico para el caso de sistemas cuyas paredes no interactuacionan con el mismo. En tanto, para paredes interactuantes con el sistema, se observaron transiciones an3logas a las transiciones de mojado observadas en otros sistemas finitos. Para el estudio de estos fen3menos se analizaron los datos obtenidos de simulaciones computacionales tipo Monte Carlo.

A continuaci3n detallaremos c3mo est3 organizado el presente trabajo.

En el cap3tulo 1 introducimos la fenomenolog3a que nos motivan a realizar este trabajo y contextualizamos el mismo presentando los aspectos que consideramos m3s relevantes en este 3rea de estudio. Luego, enunciamos los objetivos generales y espec3ficos del trabajo.

En el Cap3tulo 2 justificamos nuestra elecci3n de la Mec3nica Estad3stica como marco para el trabajo. Describimos el modelo del gas de red y presentamos la equivalencia fenomenol3gica con el modelo de Ising, que ser3 el implementado para describir el sistema en estudio. Adem3s, presentamos algunos detalles de las transiciones de fase en general y las que ocurren en el modelo de Ising en particular. Luego, se explicitan todas las herramientas te3ricas que empleadas en el an3lisis de los resultados obtenidos. Al final del cap3tulo hacemos una descripci3n del sistema considerado y comentamos su implementaci3n computacional.

El cap3tulo 3 comienza por la determinaci3n de la temperatura cr3tica del sistema empleando t3cnicas para el tratamiento de efectos de tama3o finito. Se estudian diversas leyes de escala donde se establece una dependencia de 3stas con la relaci3n de aspecto del sistema. Adem3s, se encontr3 una relaci3n lineal entre la longitud de correlaci3n y el tama3o del sistema. Estos an3lisis permitieron confirmar nuestra hip3tesis que la criticidad del sistema pertenece a la clase de universalidad del modelo de Ising tridimensional. 3sto tambi3n fue confirmado analizando las relajaciones del sistema a la temperatura cr3tica, con las cuales se

pudo estimar los exponentes críticos del mismo.

En el capítulo 4 se da una introducción de los fenómenos de mojado, se los enmarca dentro de los fenómenos críticos de superficie y se reseñan las observaciones correspondientes a estos fenómenos en sistemas finitos. A diferencia de lo estudiado en el capítulo 3, se considera la aplicación tanto de campos de bulk como campos superficiales sobre el sistema. En particular, esto permite observar que la condensación capilar en el sistema obedece la ecuación de Kelvin, de forma que se comporta de forma análoga a la observada en otras geometrías discretas finitas. Luego, explorando intensivamente el espacio de parámetros de control del modelo y estudiando los perfiles radiales de magnetización se delinean diagramas de fases, donde en particular se destaca una región correspondiente a la formación de una interfase que podemos identificar con la situación de pre-mojado (prewetting, en inglés), observada en sistemas semi infinitos.

Finalmente, en el capítulo 5 se realiza una discusión global de los resultados obtenidos, se formulan con más detalle las conclusiones mencionadas en los párrafos anteriores y se proponen algunas perspectivas.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación . . . . .	1
1.2. Objetivos . . . . .	5
<b>2. Elección del modelo e introducción a las metodologías implementadas</b>	<b>7</b>
2.1. Camino al gas de red . . . . .	7
2.1.1. Gas real . . . . .	7
2.1.2. Gas de red . . . . .	10
2.2. Modelo de Ising . . . . .	12
2.2.1. Conexión con el modelo de gas de red . . . . .	16
2.3. Transiciones de fase . . . . .	19
2.4. Leyes de escala en equilibrio . . . . .	25
2.4.1. Leyes de escala para sistemas finitos . . . . .	25
2.4.2. Determinación de la temperatura crítica . . . . .	29
2.4.3. Relación de aspecto . . . . .	29
2.4.4. Efectos de tamaño finito en geometrías anisotrópicas . . . . .	30
2.4.5. Función y longitud de correlación . . . . .	30
2.5. Integración termodinámica . . . . .	31
2.6. Interfases . . . . .	34
2.7. Simulaciones Monte Carlo . . . . .	36
2.8. Descripción del sistema . . . . .	38
2.8.1. Ferromagneto de Ising confinado en poros cuasi-cilíndricos . . . . .	38
2.8.2. Implementación computacional del sistema . . . . .	39
<b>3. Análisis de la criticidad del sistema en ausencia de campos</b>	<b>43</b>
3.1. Medidas en equilibrio . . . . .	43
3.1.1. Determinación de la temperatura crítica . . . . .	43
3.1.2. Verificación de relaciones de escaleo de tamaño finito . . . . .	47
3.1.3. Perfiles radiales de magnetización . . . . .	52
3.2. Dinámica crítica . . . . .	56
<b>4. Transición de mojado en sistemas finitos</b>	<b>65</b>
4.1. Descripción fenomenológica de mojado . . . . .	65
4.2. Fenómenos críticos de superficie . . . . .	69

4.3. Mojado en sistemas finitos: transición de localización-deslocalización y condensación capilar . . . . .	73
4.4. Determinación de la curva de coexistencia . . . . .	75
4.5. Análisis de transiciones de mojado . . . . .	81
4.5.1. Resultados para tubos de radio $R = 12$ . . . . .	81
4.5.2. Resultados para un tubo de radio $R = 24$ . . . . .	87
4.5.3. Diagramas de fase . . . . .	93
<b>5. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>105</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

El estudio y comprensión de las transiciones de fase y los fenómenos críticos que ocurren en geometrías confinadas son tópicos de interés tanto a nivel científico como tecnológico. En los últimos años, tanto el estudio de las propiedades de materiales confinados como los procesos de adsorción-desorción en materiales porosos han tenido una considerable atención [1–4]. La combinación de efectos de borde y confinamiento por tamaño finito, ambos debido a la interacción del sistema físico con las paredes que lo contienen, modifican la fenomenología respecto de la que ocurre en el límite termodinámico [5–9]. En efecto, la criticidad no se manifiesta como divergencias en los observables o sus momentos sino como picos suaves que, además, están desplazados respecto de las divergencias del límite termodinámico [10–12]. Este corrimiento se debe fundamentalmente a los efectos de superficie, mientras que la suavidad que adquieren los picos está relacionada con los efectos de tamaño finito [13].

Una de las motivaciones del presente trabajo es el estudio del comportamiento crítico que se observa en fluidos y mezclas de fluidos en nano y micro poros, que es un tema relevante en lo que compete a aplicaciones tecnológicas [4, 14] que van desde la extracción no convencional de gas y petróleo de poros en arcillas y rocas, al diseño y operación de dispositivos en nano y micro fluídica [15, 16]. Además, el estudio de la adsorción de gases en tubos a escala nanométrica ha sido estimulado por el desarrollo y la disponibilidad de diversas técnicas de síntesis de nanotubos, por ejemplo, el método de vaporización con láser de nanotubos de carbono, el cual es de particular interés puesto que permite sintetizar nanotubos de carbono con estructuras bien determinadas. En particular, la estructura que nos interesa son “cuerdas” que típicamente poseen entre 10 y 20  $nm$  de diámetro y 100  $\mu m$  de largo y que pueden ser observadas por técnicas de imagen de microscopía electrónica [17]. Más específicamente, utilizando microscopía de transmisión de electrones ha sido reportado [17] que éstas cuerdas son arreglos de varios nanotubos de carbono de paredes simples que, observados en la dirección axial, se presentan como una red tipo panal de abejas de constante  $1,7nm$  y donde cada

celda corresponde a un nanotubo que está separado de los otros por al menos  $0.315 \text{ nm}$ . Además, los nanotubos de carbono de paredes simples tienen diámetros de  $1,38 \pm 0,02 \text{ nm}$  y están ligados entre sí por fuerzas débiles tipo van der Waals.

Por otro lado, en el contexto de la metalurgia [18, 19] y posteriormente de la petro-física [20–23] el estudio de las transiciones de mojado ha sido un tópico central. La formación de una película de líquido sobre un substrato que separa éste último con la fase de vapor del líquido (u otro líquido) ha sido interpretada tanto con la aparición de interfases como el cambio de ángulos de contacto. Los primeros esfuerzos en establecer un marco teórico para los fenómenos de mojado se deben principalmente a los trabajos de Cahn [24] y de Nakanishi y Fisher [25], en los cuales se hace una descripción tipo campo medio en el contexto de la Mecánica Estadística. A su vez, esta propuesta permite estudiar el mojado de superficies a través de modelos muy sencillos, como el gas de red, cuya implementación en simulaciones tipo Monte Carlo está bien establecida y es ampliamente aceptada desde hace más de tres décadas.

Además, podemos mencionar que, notablemente, los fenómenos de mojado pueden ser también observados en sistemas biológicos [26–29], siendo particularmente interesante la Hipótesis de Adhesión Diferencial. En esta hipótesis se propone modelar el tejido embrional como la mezcla de distintos líquidos que se organizan de acuerdo a la tensión superficial de los agregados que conforman dicho tejido. De esta manera el sistema busca minimizar su energía libre interfacial y maximizar la estabilidad del estado termodinámico. Si bien la motivación original de esta hipótesis fue explicar el ordenamiento de células en embriones de vertebrados, también puede ser utilizada para explicar otros fenómenos biológicos como son los procesos morfogénicos, por ejemplo, la curación de heridas, o el crecimiento de tumores y metástasis [30].

Recientemente, debido al avance en técnicas de litografía y el control sobre la formación de patrones en superficies, se ha estudiado la morfología y la estabilidad de mojado en superficies químicamente preparadas [31–33]. En este estudio, los autores forman patrones tipo cintas sobre una superficie plana alternando regiones recubiertas con  $\text{COOH}$  y  $\text{CH}_3$  e introducen dicha superficie en una atmósfera de etanol. En el substrato se observa que el vapor de etanol condensa únicamente sobre las cintas de  $\text{COOH}$ , conformándose un patrón mojado/no mojado que copia el tratamiento de la superficie. Por otro lado, también se ha estudiado el llenado de depresiones o cavidades en superficies ranuradas donde han sido identificados los regímenes de pre-llenado, condensación capilar y post-llenado [34].

Motivados por estas diversas aplicaciones, trataremos los tópicos arriba mencionados desde un punto de vista más fundamental, es decir, haremos una descripción mecánico-estadística haciendo uso de un modelo arquetípico: el ferromagneto de Ising confinado. A lo largo del trabajo utilizaremos indistintamente la terminología magnética o la correspondiente a fluidos ya que, como veremos en el capítulo 2, existe un isomorfismo entre el modelo de Ising para ferromagnetos y un gas de red, empleado para modelar fluidos [5, 35, 36]. Además, podemos comentar que esta ambivalencia puede extenderse también para estudiar las propiedades

de aleaciones binarias confinadas [37].

Vale la pena mencionar que el ferromagneto de Ising tridimensional confinado por paredes paralelas donde se aplican campos magnéticos superficiales de corto alcance competitivos ha sido estudiado extensivamente [12, 38–40] con la intención de caracterizar el fenómeno de mojado, es decir, la transición de localización-deslocalización de la interfase entre dominios magnéticos de orientación opuesta que se observa y corresponde al precursor de la transición de mojado que ocurre únicamente en el límite termodinámico [41]. Estudios similares han sido realizados en el plano, modelo de Ising en dos dimensiones, donde algunos de los resultados exactos existentes han sido confirmados empleando simulaciones Monte Carlo [42]. Además, empleando esta misma técnica y considerando una geometría de cuña con campos competitivos, ha sido estudiada la transición llamada de llenado [43–45]. En particular, la versión bidimensional de este sistema presenta una transición análoga a la de llenado que se conoce con el nombre de transición de “corner filling” [46] (llenado de esquina, en inglés). Recientemente, el ferromagneto de Ising ha sido empleado para el estudio tanto de la condensación capilar como del suavizado de transiciones de fase en poros cilíndricos [10, 47]. El primer caso también ha sido estudiado en dos dimensiones considerando una geometría rectangular ( $L \times D, L \gg D$ ), es decir, empleando cintas largas entre los que podemos destacar el estudio de estos sistemas manteniendo la relación de aspecto  $D/L = \text{constante}$  [48]. Además, en poros largos, efectuando un barrido de campos magnéticos se pueden observar efectos de histéresis. En particular, el área encerrada por las curvas de histéresis decrece significativamente con el aumento de la temperatura, anulándose para  $T > T_0(D, L)$ , es decir, para temperaturas mayores que el punto crítico efectivo no se observan lazos de histéresis. Para  $H = 0$  y  $T < T_0(D, L)$ , en cambio, se pudo identificar un pico ancho en  $M = 0$ , que puede ser entendido como una configuración tipo multi-dominio, hecho que también fue observado anteriormente [47]. Además, la condensación capilar fue estudiada en poros cilíndricos con y sin campos superficiales [10]. El estudio se focalizaba únicamente en poros largos, es decir,  $L \gg R$ , donde  $L$  y  $R$  son la longitud y el radio de los poros, respectivamente, donde a bajas temperaturas se encontró que el sistema es axialmente homogéneo. Sin embargo, a altas temperaturas, pero todavía por debajo de la temperatura crítica, en la fase de coexistencia en la transición líquido-vapor (acá hemos utilizados la terminología de gas de red) el sistema exhibe una estructura de multi-dominios, generando dominios alternados de líquido-vapor a lo largo del tubo.

Las anteriores observaciones entran dentro del conocido hecho de que las transiciones de fase que ocurren en el material masivo (*bulk*) resultan fuertemente afectadas por las paredes de confinamiento de los poros. Asimismo, la interacción de dichas paredes con el material confinado puede dar lugar a la aparición de interfases cuyo comportamiento, tanto en equilibrio o fuera del mismo, es de gran interés. Por ejemplo, cuando consideramos un material magnético confinado entre dos paredes que ejercen campos magnéticos superficiales competitivos ( $\pm H_S$ ). Es de esperar que se formen dominios magnéticos de diferente orientación, con el espín paralelo a los campos superficiales, lo que da lugar a la presencia de una inter-

fase entre ellos. Esta interfase sufre una transición de localización-deslocalización, por ejemplo cuando se incrementa la temperatura (siempre debajo de la temperatura crítica de bulk) manteniendo los campos superficiales constantes. En efecto, para bajas temperaturas, la interfase permanece ligada a una pared, mientras que al incrementar  $T$ , ésta comienza a separarse de la misma. A una determinada temperatura,  $T^*(L, H_S)$ , que depende de la distancia entre las paredes del film,  $L$ , y de la magnitud de los campos superficiales  $H_S$ , la interfase se deslocaliza por primera vez, mientras que para  $T > T^*$  permanece deslocalizada, siempre que  $T < T_C$ , la temperatura crítica del sistema en el límite termodinámico. Esta transición de localización-deslocalización que se observa en materiales confinados es la precursora de la transición de mojado (*wetting transition*) que ocurre en sistemas semi infinitos, donde la distancia entre las paredes  $L \rightarrow \infty$  (límite termodinámico). La transición de “mojado” del material magnético es del mismo tipo que la observada en fluidos o polímeros en contacto con una superficie, es decir, los procesos de adsorción-desorción que mencionamos al comienzo.

Por otra parte, considerando campos superficiales de igual dirección y magnitud, pero compitiendo con el campo de bulk, es posible observar el fenómeno de condensación capilar. Esto se manifiesta con la formación de un film (o película líquida) con magnetización paralela al campo superficial y la subsiguiente y abrupta irrupción de la magnetización de bulk, cuando variamos el campo de bulk. Esta transición de primer orden corresponde a una isoterma de adsorción cuando consideramos las curvas de magnetización (densidad del fluido) vs. campo de bulk (potencial químico). La determinación del punto de coexistencia se lleva a cabo mediante técnicas estándar de integración termodinámica. Eventualmente la extrapolación de los resultados en función de la longitud de confinamiento impuesta por las paredes del recipiente permite verificar la ecuación de Kelvin, que establece el cambio en la presión de vapor de un líquido por efectos de confinamiento, a escala microscópica y en un sistema discreto. Cabe destacar que los fenómenos de mojado y condensación capilar son relevantes en muchas aplicaciones tecnológicas, tales como aquellas que involucran microfluídica, adhesión, fricción y crecimiento de films o películas por deposición en superficies sólidas, etc.

Dentro de este amplio contexto, el objetivo de este trabajo es realizar estudios sobre el comportamiento de fase y sus transiciones en un modelo de dos estados. Específicamente, el modelo de Ising cuyo hamiltoniano  $\mathcal{H}_{Ising}$  en una geometría confinada resulta

$$\mathcal{H}_{Ising} = -J \sum_{\langle i,j=1 \rangle}^N s_i s_j + H \sum_{i=1}^N s_i + H_s \sum_{i_s}^N s_{i_s}, \quad (1.1)$$

donde la variable de espín puede tomar dos valores  $s_i = \pm 1$ ,  $J$  es la constante de acoplamiento,  $H$  es el campo magnético que actúa sobre todos los espines y  $H_s$  los campos magnéticos superficiales que actúan en las paredes. La primera suma comprende primeros vecinos, la segunda todos los espines y la restante sólo la superficie del sistema. Los campos están dados en unidades de  $J$ .

Podemos destacar que, dado que consideramos un sistema finito, no sólo podemos inferir propiedades observadas en el límite termodinámico, como transiciones de fase (efectivas en el caso finito) y fenómenos de histéresis, sino que además presenta una gran variedad de características originadas por la finitud del sistema como lo son la condensación capilar y la transición de localización-deslocalización. Además, la presencia de superficies se manifiesta en regímenes no presentes en sistemas infinitos, dando lugar a diagramas de fase más complejos. Por otro lado, empleando la hipótesis de escaleo de tamaño finito, a partir de la cual se obtienen leyes de escala que dependen del tamaño del sistema, permiten extrapolar los resultados obtenidos en sistemas finitos al límite termodinámico. Si bien existe una gran cantidad de alternativas teóricas y numéricas, hemos optado por emplear simulaciones computacionales tipo Monte Carlo puesto que han mostrado ser una herramienta económica y robusta a la hora de explorar extensivamente el espacio de parámetros de sistemas como el considerado en el presente estudio.

Finalmente haremos un comentario respecto de la terminología utilizada en este trabajo. Dada la falta de una traducción adecuada al español para ciertos términos, nos vemos obligados o bien a usar la palabra original en inglés, por ejemplo *bulk* y *prewetting*, o bien emplear una versión castellanizada coloquial, como es “escaleo” para *scaling*. En ambos casos, esperamos que el contexto evite cualquier confusión que pueda causar esta carencia de palabras.

## 1.2. Objetivos

Dentro del contexto discutido más arriba, se plantea el estudio del comportamiento de las fases y la caracterización de las transiciones entre ellas de un modelo para la adsorción en nano y micro poros. El sistema considerado consiste en un tubo cuasi-cilíndrico de radio  $R$  y largo  $L$ . En el interior del mismo se define una red que es triangular en las secciones transversales y que se replica a lo largo del tubo. De esta forma el tubo está conformado por una sucesión de  $L$  discos de radio  $R$  cuya red es triangular. Sobre el sistema podrán actuar campos (empleando terminología magnética) tanto en el bulk  $H$ , como en la superficie  $H_S$ . El parámetro de control restante será la temperatura, como habitualmente se define en el modelo de Ising, y el parámetro de orden será la magnetización por espín  $m = M/N$ , con  $M$  la magnetización total y  $N$  el número total de espines.

Con el sistema descrito en las anteriores líneas, este trabajo adopta una alternativa al estudio de los fenómenos críticos en poros cuasi-cilíndricos. A saber, comenzaremos focalizando nuestro interés en muestras donde la relación de aspecto  $C \equiv R/L$  se mantiene constante, de forma tal que nuestros resultados pueden ser directamente extrapolados al límite termodinámico y, consecuentemente, poder ubicar el punto crítico del sistema. Por lo tanto, nuestro objetivo general es caracterizar el comportamiento crítico del ferromagneto de Ising confinado en poros cuasi-cilíndricos analizando resultados obtenidos a partir de simulaciones computacionales tipo Monte Carlo. Se considerarán sistemas de diferentes tamaños y se hará uso de herramientas como es el escaleo de tamaño finito o integración termo-

dinámica para estudiar la transición de fase según sea continua o de primer orden. Vale la pena mencionar que el escaleo de tamaño finito depende no sólo de la clase de universalidad de la transición sino también de la geometría y las condiciones de borde utilizadas, que en nuestro caso serán abiertas en la superficie del poro, simulando una fase espectadora que interactúa a través del campo superficial (de corto alcance) con el sistema y periódicas a lo largo del tubo. Por supuesto, aunque el modelo propuesto para la absorción de poros es específico, en el régimen donde la distancia de correlación  $\xi$  es mucho más grande que la constante de la red empleada los detalles microscópicos del modelo se vuelven irrelevantes, en virtud de los trabajos basados en grupo de renormalización [49–52], con lo cual podemos describir la termodinámica de la adsorción de fluidos con un modelo simple como el de gas de red. En otras palabras, podemos caracterizar el comportamiento con un modelo minimalista. Para la localización del punto crítico se determinarán la magnetización, las fluctuaciones de ésta (susceptibilidad) y sus respectivos perfiles tomados en la dirección radial de la muestra. Además, en la cercanías del punto crítico se medirá la correlación entre dos espines en función de la distancia para determinar la longitud de correlación y se intentará determinar los exponentes críticos del modelo usando métodos de dinámica crítica.

En el mismo sistema cuasi-cilíndrico aplicaremos campos superficiales con el fin de determinar las curvas de coexistencia para poros de distintos radios y así determinar la condensación capilar en el sistema propuesto. Verificaremos si, para valores de temperatura y campo superficial dados, los puntos que conforman las curvas de coexistencia correspondientes a poros de distintos tamaños satisfacen la ecuación de Kelvin y, en caso de no hacerlo, si requieren de correcciones [53]. A diferencia de los trabajos citados en las Refs. [10] y [47] donde la condensación capilar es determinada estudiando picos de la distribución de probabilidad de para magnetización, nosotros emplearemos métodos de integración termodinámica puesto que no presentan las dificultades detalladas en dichos trabajos para hallar el campo de coexistencia y son herramientas más precisas [103]. Además, en dichos trabajos no ha sido estudiada la dependencia de los campos de coexistencia con el tamaño del sistema y los campos superficiales aplicados sobre éste. Dentro del contexto de la transición de localización-deslocalización, se evaluarán la posición y el ancho de las interfases entre dominios de diferente magnetización. Puesto que el sistema que consideramos posee sólo una superficie, no es posible definir campos de distinto signo, con lo cual, se estudiará si la competencia entre el campo de bulk y el campo superficial, exhibe una fenomenología similar a la observada en los sistemas mencionados anteriormente [12, 38–40]. Es decir, considerando sistemas de distintos tamaños a diversas temperaturas y sometidos a diferentes campos de bulk y superficiales, trataremos de caracterizar las isothermas de adsorción (usando el lenguaje de fluidos), las transiciones de fase de localización-deslocalización (wetting) y de condensación capilar. Con todos los datos recopilados se confeccionarán diagramas de fase correspondientes a distintos planos del espacio de parámetros  $T - H - H_s$ , temperatura, campo de bulk y campo superficial, respectivamente.

# Capítulo 2

## Elección del modelo e introducción a las metodologías implementadas

Este capítulo está desarrollado en dos partes. En la primera explicitamos la elección del modelo con el cual describiremos el sistema propuesto en el Capítulo 1, así como también algunos elementos básicos que emplearemos para la caracterización. También se esbozan algunos detalles sobre el marco teórico donde formulamos el modelo con el fin de contextualizar y justificar la elección de las herramientas empleadas en el estudio. En la segunda parte se especifica cómo será la implementación, es decir, se presentará la forma en la cual serán obtenidos los datos y cómo serán analizados.

### 2.1. Camino al gas de red

#### 2.1.1. Gas real

Como ya hemos detallado anteriormente, nuestro objetivo es hacer una descripción mecánico estadística del llenado de cavidades, en particular de poros cuasi-cilíndricos de radio  $R$  y largo  $L$ . La elección de la Mecánica Estadística como herramienta para éste estudio no es ingenua, puesto que, como es sabido, una vez definidos los detalles microscópicos del sistema es posible hacer una descripción termodinámica que conste de unos pocos parámetros para analizar las propiedades del sistema. Si bien es cierto que esta afirmación es válida justamente en el límite termodinámico, es decir, cuando el sistema es infinitamente grande, en la literatura existen ejemplos donde una descripción “termodinámica” de sistemas finitos permite hacer excelentes caracterizaciones, en particular cuando se realizan simulaciones computacionales (ver, por ejemplo, la reseña [54]).

Debemos recordar que, en principio, todas las partículas obedecen la Mecánica Estadística cuántica. No obstante, en regímenes de baja densidad y temperaturas lejos del cero absoluto, la separación promedio entre partículas es mucho mayor

a la longitud de onda térmica,  $\lambda$ , es decir,

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda$$

con

$$\lambda = \left(\frac{h}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2},$$

donde  $k_B = 1,3806488(13) \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  [59] es la constante de Boltzmann,  $m$  la masa de una de las  $N$  partículas idénticas del sistema y  $T$  la temperatura. La desigualdad anterior establece que el *overlap* de las funciones de onda de las partículas es despreciable y la Mecánica Estadística clásica es una buena aproximación de su versión cuántica. Como consecuencia, en lugar de las distribuciones de Fermi-Dirac o Bose-Einstein podremos usar la distribución de Maxwell-Boltzmann, para describir la probabilidad que el sistema, en equilibrio, se encuentre en un dado estado. A lo largo de este estudio éste será el régimen donde nos encontraremos, de forma tal que podemos descartar todo efecto cuántico.

En este contexto mecánico estadístico una forma de describir un fluido es emplear un modelo de partículas no puntuales e interactuantes, también conocido como *gas real*. El Hamiltoniano de  $N$  partículas interactuantes en una caja es

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right] + \sum_{i>j=1}^N u(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad (2.1)$$

donde  $\vec{r}_i$  y  $\vec{p}_i$  son la posición y el momento de la  $i$ -ésima partícula,  $U$  es el potencial de las paredes de la caja y  $u(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$  es la energía de interacción entre las partículas  $i$  y  $j$ . Si consideramos que la interacción sólo dependa de la distancia entre partículas,  $r$ , entonces

$$u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = u(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|) = u(r).$$

En general las partículas que se estudian son polarizables por lo que la interacción entre ellas es del tipo van der Waals, es decir, atractiva y decae proporcionalmente a  $r^{-6}$ . Sin embargo, a muy cortas distancias la repulsión electrónica es mucho más intensa que la atracción, estableciendo una barrera repulsiva que aumenta cuando la separación entre disminuye. Si consideramos que las energías cinéticas de las partículas no es suficientemente grande como para “deformar” la nube electrónica, podemos definir a  $u$ , como una interacción de a pares atractiva y de corto alcance que compite con un potencial repulsivo que contribuye sólo cuando las partículas están muy próximas entre sí y define un núcleo duro repulsivo. La expresión matemática de  $u$  la escribiremos de la siguiente forma:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < 2r_0 \\ \epsilon \left[ \left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - \left(\frac{2r_m}{r}\right)^6 \right] & \text{si } r > 2r_0 \end{cases}, \quad (2.2)$$

donde  $r_m$  corresponde al valor de  $r$  para el cual ocurre el mínimo de  $u$ . Notar que, dado que hemos considerado que las partículas no pueden deformarse y que la mínima distancia entre dos partículas es  $r_0$  como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1. En la misma figura se representa cualitativamente el potencial  $u$ , donde se observa que la interacción atractiva es percibida a grandes distancias, a diferencia de la repulsión, que es importante sólo cuando las partículas están muy próximas.

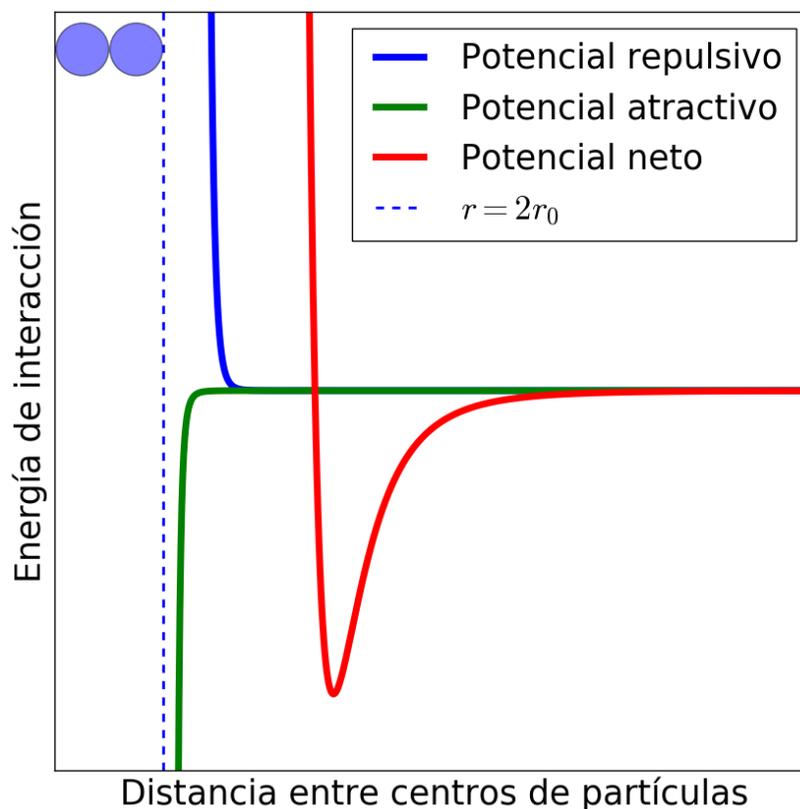


Figura 2.1: Esquema de la interacción entre dos partículas en un gas real. La línea roja representa la interacción atractiva entre las partículas debido a la polarización de las mismas. La línea azul es la interacción repulsiva entre los electrones que aumenta abruptamente cuando la separación entre las partículas es de  $r = 2r_0$ . En particular, en este modelo las partículas son indeformables con lo cual la energía de repulsión para dicha separación es infinita. La línea negra representa la energía de interacción entre las partículas considerando las contribuciones atractiva y repulsiva.

Haciendo una aproximación tipo campo medio, puede demostrarse que, una vez calculada la función de partición  $Z$  para este modelo, es posible obtener la ecuación de van der Waals para gases reales. Como es sabido, esta ecuación no predice correctamente el comportamiento crítico, puesto que al ser obtenida utilizando la aproximación de campo medio no son tenidas en cuenta las correlaciones entre partículas que son muy importantes cerca del punto crítico. Esto indica que,

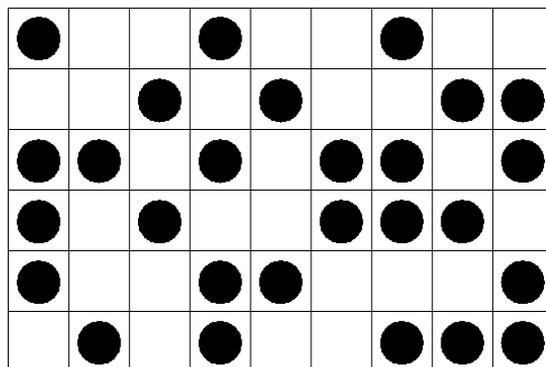


Figura 2.2: Típico esquema de un gas de red en dos dimensiones. Los círculos llenos representan partículas ocupando la celda que los contiene, el resto de las celdas se encuentran vacías o desocupadas.

si bien el modelo describe adecuadamente el cambio de la fase líquida a la fase gaseosa, no resulta adecuado para estudiar la criticidad del sistema. No obstante, si uno pretende caracterizar este sistema sin hacer aproximaciones de campo medio y recurre a métodos de grupo de renormalización, el estudio resulta extremadamente complejo. Existe una alternativa, que es la que consideramos en este trabajo, que, si bien a priori podría parecer una aproximación muy simple, permite tanto describir adecuadamente la fenomenología del gas real como estudiar cualitativa y cuantitativamente la criticalidad del sistema. Dicha aproximación se conoce como *gas de red* y la veremos con más detalle en la próxima sección.

### 2.1.2. Gas de red

Consideremos un fluido (líquido o gas) contenido en una cavidad que es dividida en una red de celdas idénticas, donde cada celda tiene, aproximadamente, el volumen de la partícula del fluido, ya sea un átomo o una molécula y que denotaremos con  $a$ , el parámetro de red (ver Figura 2.2). Diremos que la celda está *ocupada* si el centro de una partícula se encuentra dentro de la primera, en caso contrario, diremos que la celda está *vacía*. Debe notarse que, como el volumen de las celdas es del tamaño de una partícula, cada una de éstas puede estar ocupada únicamente por una sola partícula. En este punto podría objetarse si el modelo es adecuado o no ya que las partículas están forzadas a moverse de forma discreta y esto también afecta a la definición de sus energías cinéticas. No obstante, nuestra intención es hacer una descripción termodinámica y, en particular, estudiar la criticalidad. Además, como veremos más adelante, en la región crítica los detalles microscópicos, como la posición de la partícula, se vuelven irrelevantes. Como parte de la aproximación, consideraremos que la energía cinética no contribuye al término singular de la función de partición (responsable en describir el comportamiento crítico del sistema). Por consiguiente, el gas de red corresponde a un sistema de partículas que pueden ubicarse en celdas idénticas y regularmente distribuidas en el espacio. La contribución correspondiente a

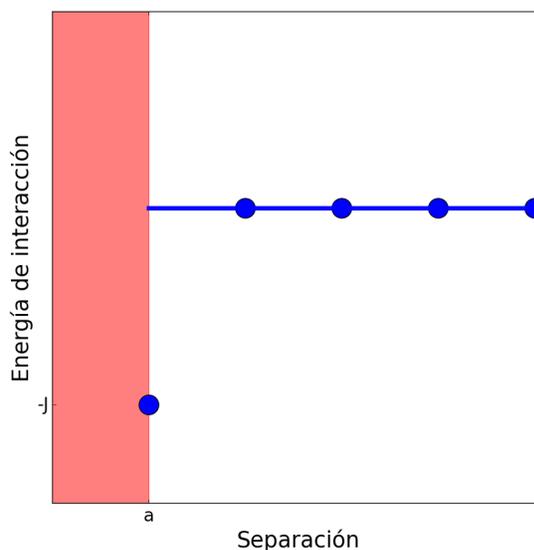


Figura 2.3: Esquema de la interacción entre celdas para un gas de red. En el eje de las abcisas se mide la separación medido en parámetros de red  $a$ . Para las celdas contiguas (o primeros vecinos) se observa un pozo de potencial, indicando una atracción entre las partículas. Para celdas más lejanas la interacción es nula, expresando el carácter de corto alcance. La repulsión, que priva a dos partículas a ocupar la misma celda, se representa como un potencial infinito para separaciones menores al parámetro de red  $a$ , marcado con la región roja.

las energías cinéticas de las partículas se encuentra contenida en un factor que acompaña a la suma de configuraciones pero puesto que dicho factor es analítico en todo su dominio no aporta información termodinámica de las transiciones de fase que pretendemos estudiar. Para más detalles respecto del tratamiento de la contribución cinética recomendamos la lectura de la Ref [36]. El Hamiltoniano de este modelo es:

$$\mathcal{H}_{gr} = \sum_{\langle i,j \rangle} u(r_{ij}) n_i n_j - \mu \sum_{i=1}^N n_i \quad (2.3)$$

donde  $\langle i, j \rangle$  debe leerse como la suma entre pares,  $n_i$  es el número de ocupación de la celda  $i$ , definido como  $n_i = 1$  si el  $i$ -ésimo sitio está ocupado y  $n_i = 0$  si está desocupado o vacío y  $\mu$  corresponde al potencial químico. El primer término de la Ec. (2.3) representa la interacción entre partículas y corresponde a una versión discreta del potencial de un gas real anteriormente visto. El segundo término, determina la acción de algún agente externo que favorece o no la presencia de partículas en el volumen considerado.

Para definir el potencial de interacción  $u$  del gas de red debemos tener un poco más de cuidado y recordar que estamos haciendo una aproximación del gas real. En aquél modelo la interacción se resumía en dos ítems: interacción de a pares de corto alcance atractiva y núcleo duro repulsivo. Una buena propuesta

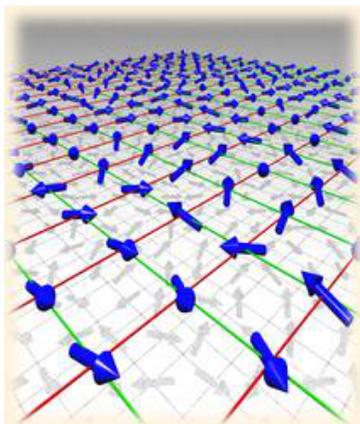


Figura 2.4: Imágen del modelo de Heisenberg en 3D. Las flechas, que representan los espines descritos por  $\vec{s}(\vec{r})$  y se encuentran distribuidas uniformemente en la red, pueden apuntar en cualquier dirección del espacio.

para cumplir con estas características es

$$u(r_{i,j}) = \begin{cases} \infty & r_{i,j} = 0 \\ -u_0 & r_{i,j} = 1 \text{ (primeros vecinos)} \\ 0 & \text{otro caso.} \end{cases} \quad (2.4)$$

De esta forma la primer línea prohíbe que dos partículas ocupen la misma celda simulando un potencial repulsivo, la segunda define una interacción atractiva sólo para celdas contiguas y la última reafirma el carácter de corto alcance del potencial al no establecer una interacción para celdas que se distancian en más de un parámetro de red. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de la Ec. (2.4). La región roja representa el núcleo duro repulsivo donde dos partículas no pueden ocupar el mismo sitio. Para una separación igual al parámetro de red los sitios interactúan con un potencial atractivo y constante de valor  $-J$ , en cambio para separaciones mayores no hay interacción, es decir, el potencial es nulo.

Como veremos en el final de la siguiente sección, el modelo de gas de red tiene el mismo comportamiento que un modelo icónico en la Mecánica Estadística, el modelo de Ising, considerando a ambos en equilibrio. No obstante, antes de ver la conexión entre estos dos modelos daremos algunos detalles sobre el modelo de Ising.

## 2.2. Modelo de Ising

La forma más sencilla de modelar un ferromagneto es considerar que los espines, caracterizados por el vector  $\vec{s}_i$ , de origen cuántico, están dispuestos en los  $i$ -ésimos sitios de una red donde interactúan de a pares y pueden ser afectados

por un campo externo  $\vec{H}$ . El hamiltoniano de este modelo se puede escribir como

$$\mathcal{H}_{Heisenberg} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - \vec{H} \cdot \sum_i \vec{s}_i \quad (2.5)$$

donde  $J_{ij} > 0$  representa la interacción ferromagnética y se reduce con el incremento de la distancia entre  $i$  y  $j$ . El modelo descrito por este Hamiltoniano se denomina *ferromagneto de Heisenberg* y fue propuesto por Werner Heisenberg en 1926 [55, 56]. Hemos enfatizado el hecho que los espines son representados por vectores,  $\vec{s}(r) = (s_x(r), s_y(r), s_z(r))$ , que pueden orientarse en todas las direcciones, es decir, los espines no tienen una dirección preferencial con la cual alinearse (ver Figura 2.4). Si los espines están dispuestos sobre una red cristalina, además de las interacciones ya consideradas, se debe tener en cuenta la acción de campos cristalinos sobre éstos que los fuerzan a alinearse a lo largo de ciertas direcciones, puesto que la red no posee simetría rotacional continua. Es decir, existirá un acoplamiento espín-órbita entre los espines y los electrones presentes en la densidad de electrónica de la red, en la cual subyace la simetría cristalina [5]. En particular, en el caso que la red cristalina presente anisotropía uniaxial, los espines preferirán alinearse en una única dirección, restringiendo los grados de libertad de éstos. Tomando un sistema de referencia  $xyz$ , de forma tal que el eje  $z$  coincida con la dirección preferencial, los espines tomarán los valores  $\vec{s} = (0, 0, \pm\frac{1}{2})$ , o simplemente  $s = \pm\frac{1}{2}$ . Si además consideramos que la interacción es la misma para todos los espines de la red y que es exclusivamente a primeros vecinos, el Hamiltoniano de la Ec. (2.5) toma la forma

$$\mathcal{H}_{Ising} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - H \sum_i s_i \quad (2.6)$$

donde en el primer término se suma, para el  $i$ -ésimo sitio, sobre sus primeros vecinos, denotados con  $j$ , y el campo externo  $H$ , sólo apunta en la dirección de la anisotropía. Este nuevo Hamiltoniano corresponde al *ferromagneto de Ising* y fue propuesto Ernst Ising en 1925 [57]. Debemos notar que en este caso tanto el campo externo,  $H$ , como la constante de acoplamiento,  $J$ , son homogéneas, tomando el mismo valor para todos los sitios de la red, no obstante pueden considerarse situaciones más generales donde éstas cambien de sitio a sitio, es decir,  $H(i) = H_i$  y  $J(i, j) = J_{ij}$ , respectivamente. Respecto de la constante de acoplamiento podemos comentar que el signo de ésta define dos materiales muy distintos. Si, como en el caso del modelo de Ising  $J > 0$ , el sistema corresponde a un material ferromagnético, donde los espines tenderán a apuntar en la misma dirección. En cambio, si  $J < 0$ , se tiene un sistema antiferromagnético, donde los espines tienden a alinearse en la dirección opuesta a sus vecinos. En este estudio sólo trataremos con  $J > 0$  y será igual para todos los sitios de la red.

En la literatura puede encontrarse [58] que este sistema satisface tanto el Principio de Máxima Entropía como la hipótesis de Ergodicidad, con lo cual estamos habilitados a considerar que el sistema alcanza el equilibrio y podemos utilizar todas las herramientas que provee la Mecánica Estadística de Gibbs. En

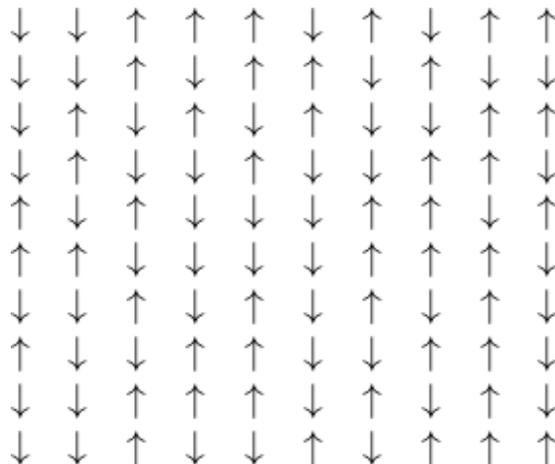


Figura 2.5: Típico esquema del modelo de Ising en dos dimensiones. A diferencia del modelo de Heisenberg, ver Figura 2.4, las flechas se alinean en una sola dirección, pudiendo apuntar hacia “arriba” o hacia “abajo”.

particular, si  $A(x)$  es un observable del sistema, es posible calcular el valor de expectación de éste, a temperatura  $T$  constante, de la siguiente forma:

$$\langle A(x) \rangle_T = \frac{1}{Z} \int e^{-\mathcal{H}(x)/k_B T} A(x) dx \quad (2.7)$$

con

$$Z = \int e^{-\mathcal{H}(x)/k_B T} dx,$$

la *función de partición* del sistema. En nuestro caso trabajamos con un sistema discreto, con lo cual

$$Z[T, H, N] \equiv \text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}_{Ising}}) \quad (2.8)$$

donde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . La traza,  $\text{Tr}$ , implica sumar sobre todos los valores que cada grado de libertad pueda tomar, es decir,

$$\text{Tr} \equiv \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 2} \cdots \sum_{s_N=\pm N} . \quad (2.9)$$

Por otro lado, debemos notar que hemos puesto explícitamente la dependencia de la función de partición con el número de espines del sistema,  $N$ . Este detalle es relevante a la hora de estudiar sistemas finitos y, en particular, cuando se realizan escalo de tamaño finito para estudiar la criticidad del sistema.

Como vimos en los párrafos anteriores, nuestra intención es caracterizar el sistema a través de sus valores medios, definidos en forma genérica por la Ec. (2.7). Es posible hallar dichos observables a partir de la *energía libre*, definida como

$$f[T, H, N] \equiv -k_B T \ln Z[T, H, N]. \quad (2.10)$$

Toda la información termodinámica del sistema, valores medios y sus momentos, pueden ser obtenidos calculando las derivadas de  $f$  [36, 58]. Dicho de otro modo,

si conocemos la función de partición del sistema,  $f[\{K\}]$ , donde  $\{K\}$  son sus argumentos, basta derivar la energía libre respecto de éstos últimos para hallar los valores medios de los observables cuando el sistema se encuentra en equilibrio.

En particular, para un sistema magnético, como el que estamos considerando, la magnetización se obtiene como la primer derivada de la energía libre respecto del campo magnético aplicado, manteniendo fija la temperatura  $T$ ,

$$M = - \left. \frac{\partial f}{\partial H} \right|_T. \quad (2.11)$$

Podemos también obtener la magnetización por espín simplemente dividiendo por la cantidad de sitios que tiene la red

$$m = \frac{M}{N}.$$

Esta cantidad resulta más cómoda para trabajar que la magnetización puesto que no depende del tamaño del sistema y toma valores  $-1 \leq m \leq 1$ . Es decir, cuando todos los espines apuntan en la dirección “abajo” la magnetización por espín es  $m = -1$ , en cambio cuando todos éstos apuntan hacia “arriba”,  $m = 1$ . Claramente, esta cantidad puede ser usada como parámetro de orden del sistema ya que, cuando el sistema se encuentra en la fase desordenada,  $M = 0$ , implica que  $m = 0$  también.

La energía interna puede obtenerse análogamente a la magnetización:

$$E = - \left. \frac{\partial(\beta f)}{\partial \beta} \right|_H \quad (2.12)$$

donde hemos dejado fijo el campo magnético aplicado.

Las funciones respuesta de la magnetización y la energía interna, la susceptibilidad y el calor específico, pueden ser calculados respectivamente como

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T = - \frac{\partial^2 f}{\partial H^2}, \quad (2.13)$$

y

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_H = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}, \quad (2.14)$$

Debemos aclarar que el subíndice de Ec. (2.14), en el contexto de fluidos, se refiere al calor específico a volumen constante. Las Ecs. (2.13) y (2.14) pueden escribirse como [58]

$$\chi = \frac{N}{k_B T} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (2.15)$$

y

$$C_V = \frac{N}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2), \quad (2.16)$$

respectivamente. Escrita de esta forma, es claro que la susceptibilidad es interpretada también como las fluctuaciones del parámetro de orden, en nuestro caso la

magnetización. Esta interpretación de la susceptibilidad es de gran importancia a la hora de definir transiciones de fase críticas o continuas, como veremos en la siguiente sección.

Finalmente otra cantidad útil para caracterizar el sistema que podemos definir es la *función de correlación de dos puntos* que, en ausencia de campos externos, su expresión es

$$g(i, j) = \langle (S_i - \langle S_i \rangle)(S_j - \langle S_j \rangle) \rangle. \quad (2.17)$$

Esta forma de expresar la correlación muestra que  $g$  mide las fluctuaciones de los espines respecto de su valor medio en diferentes sitios. Es posible mostrar que ésta función sólo depende de la distancia entre espines [36], por lo que resulta invariante traslacional, incluso para sistemas finitos con condiciones de borde periódicas, como usaremos en este trabajo. De esta forma podemos escribir

$$g(i, j) = g(i - j). \quad (2.18)$$

Otra forma de caracterizar la correlación entre las partículas del sistema es a través de la *longitud de correlación*,  $\xi$ . Daremos una definición precisa de esta cantidad más adelante, sin embargo, podemos adelantar que la longitud de correlación describe el alcance espacial de las fluctuaciones de una cantidad física alrededor de su valor medio. En general,  $\xi$  depende de las condiciones en las que se encuentre el sistema y en particular presenta una fuerte dependencia con la temperatura cuando el sistema se encuentra en las cercanías del punto crítico.

Como es detallado en la literatura [5, 36], las transiciones de fase que sufre un sistema pueden ser estudiadas analizando el comportamiento de los observables físicos introducidos en las Ecs. (2.11) y (2.12) y sus funciones respuestas, Ecs. (2.13) y (2.14), así como la correlación entre los espines del sistema. En efecto, como veremos con mayor detenimiento en la siguiente sección, las transiciones de fase suelen discriminarse en dos grandes grupos: las de primer orden y las continuas.

### 2.2.1. Conexión con el modelo de gas de red

Observando los Hamiltonianos de los modelos de Ising, Ec. (2.6), y de gas de red, Ec. (2.3), se pueden notar ciertas similitudes. En principio ambos tienen un término que manifiesta la interacción entre dos componentes contiguas de la red (sitios), pesados por una constante que indica la intensidad de esa interacción. Además, ambos Hamiltonianos poseen un término que representa la influencia de agentes externos sobre la celda. No obstante, la característica más relevante es que en ambos modelos, cada sitio puede tomar dos estados: en el caso del modelo de Ising el espín puede apuntar en la dirección “arriba” o “abajo” y en el caso del gas de red el sitio puede estar “ocupado” o “desocupado”. Más aún, consideremos nuevamente el Hamiltoniano del gas de red

$$\mathcal{H}_{gr} = -u \sum_{\langle i, j \rangle} n_i n_j - \mu \sum_{i=1}^N n_i \quad (2.19)$$

si hacemos el cambio de variable

$$n_i = \frac{1 + s_i}{2},$$

tenemos que el espín “abajo” en el modelo de Ising,  $s_i = -1$ , se corresponde con el estado de sitio “desocupado”,  $n_i = 0$ , en el modelo de gas de red. Análogamente, el espín “arriba”,  $s_i = +1$ , se corresponde con el estado de sitio “ocupado”,  $n_i = 1$ . Si reemplazamos el cambio de variable propuesto en la Ec. (2.19) y desarrollamos se obtiene

$$\mathcal{H}_{gr} = -\frac{u}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} -s_i s_j - \left( \frac{\mu}{2} + \frac{uz}{4} \right) \sum_{i=1}^N s_i - \mathcal{H}_0. \quad (2.20)$$

En esta expresión,  $\mathcal{H}_0$  es una constante, independiente de  $s$ , y  $z$  es el número de coordinación, es decir, el número de primeros vecinos de cada sitio. Si consideramos que  $\frac{u}{4} = J$  y  $\frac{\mu}{2} + \frac{uz}{4} = H$ , recuperaremos el Hamiltoniano del modelo de Ising, Ec. (2.6).

Debemos recordar el hecho de que  $u > 0$  implica que los átomos se atraen, con lo cual “condensan” al disminuir la temperatura. En el modelo de Ising, esto se corresponde con un material ferromagnético que al disminuir la temperatura los espines tienden a alinearse en la misma dirección. En cambio cuando  $u < 0$  los átomos se repelen, describiendo en el caso magnético un sistema antiferromagnético donde los espines tienen a alinearse en la dirección opuesta a la de su vecino, cuando, con la disminución de la temperatura, se reduce su agitación térmica.

Se debe aclarar que, a pesar de esta equivalencia, existe una importante diferencia entre los dos modelos: si el número de sitios del sistema no cambia, en el modelo de Ising el número de partículas es constante, en cambio en el caso del gas de red no. Esto es, cada vez que un espín cambie de estado, se corresponde con la incorporación o salida de una partícula en el gas de red, es decir, el cambio de la magnetización en el modelo de Ising se corresponde con el cambio de número de partículas en el gas de red. Hablando en el lenguaje de la Mecánica Estadística, el modelo de Ising en el ensamble canónico es equivalente al modelo del gas de red en el ensamble gran canónico. Si bien esto no implica una diferencia en el comportamiento en equilibrio, debido a la equivalencia de ensambles, sí da lugar a importantes diferencias entre las dinámicas de ambos modelos [5, 36].

Existe otro modelo que también comparte similitudes con el modelo de Ising y se trata del modelo de *mezclas binarias* o *aleaciones binarias*. En este caso, también se considera que el espacio está arreglado en celdas como en el caso del gas de red, sin embargo, el sistema está compuesto por especies,  $A$  y  $B$ , que pueden ser metales, líquidos, etc.. Los números de ocupación en este modelo se definen como:

$$p_i = \begin{cases} 1 & \text{si } i \text{ está ocupado por } A \\ 0 & \text{si } i \text{ está ocupado por } B \end{cases}$$

$$q_i = \begin{cases} 1 & \text{si } i \text{ está ocupado por } B. \\ 0 & \text{si } i \text{ está ocupado por } A \end{cases}$$

Modelo de Ising	Gas de Red
Ensamble Canónico	Ensamble Gran Canónico
Constante de acoplamiento $J$	Energía de interacción $\epsilon$
Campo externo $H$	Potencial químico $\mu$
Magnetización $M$	Densidad (relativa) $\rho - \rho_{coex}$
Energía libre $f$	Presión $P$
Susceptibilidad $\chi$	Compresibilidad $\epsilon$
Fase paramagnética	Fluido supercrítico
Fase ferromagnética	Líquido o gas
Temperatura de Curie	Punto crítico

Cuadro 2.1: Cuadro comparativa entre el modelo de Ising y el gas de red.

Es claro que, para todo  $i$ ,  $p_i + q_i = 1$ , con lo cual nos aseguramos que en la red no quedan espacios sin ocupar por alguna de las especies. Dependiendo de qué especie esté en la celda contigua hay tres tipos de energías de interacción:

$$u_{ij} = \begin{cases} u_{AA} & \text{si } i \text{ está ocupado por } A \text{ y } j \text{ está ocupado por } A \\ u_{BB} & \text{si } i \text{ está ocupado por } B \text{ y } j \text{ está ocupado por } B \\ u_{AB} & \text{si } i \text{ está ocupado por } A \text{ y } j \text{ está ocupado por } B \end{cases}$$

Con estas definiciones el Hamiltoniano de la aleación binaria es

$$\mathcal{H}_{ab} = -u_{AA} \sum_{\langle i,j \rangle} p_i p_j - u_{BB} \sum_{\langle i,j \rangle} q_i q_j - u_{AB} \sum_{\langle i,j \rangle} (p_i q_j - p_j q_i), \quad (2.21)$$

donde  $\langle , \rangle$  implica sumar sobre primeros vecinos. Si, como en el caso de gas de red, suponemos que

$$p_i = \frac{1 + s_i}{2}$$

y

$$q_i = \frac{1 - s_i}{2}$$

tenemos que los sitios ocupados por  $A$  se corresponden con espines “arriba” y los sitios ocupados por  $B$  con espines “abajo”. Además, en el caso donde cada especie aporta con un 50% a la totalidad de partículas, tendremos que  $\sum_i s_i = 0$  y obtenemos el Hamiltoniano de Ising en ausencia de campos externos:

$$\mathcal{H}_{ba} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \mathcal{H}_0, \quad (2.22)$$

donde  $\mathcal{H}_0$  es una constante y  $J = \frac{u_{AA} + u_{BB} - 2u_{AB}}{4}$ . Claramente, como en el caso del gas de red, para mezclas binarias el parámetro de orden se conserva.

Cómo pudimos ver en los anteriores párrafos, existe una equivalencia entre modelos que poseen distinto origen. Este isomorfismo permite tomar como objeto

de estudio, por ejemplo, el modelo de Ising y sacar conclusiones del modelo de gas de red, puesto que al compartir la misma termodinámica: lo que es cierto para un modelo también lo será para el otro. Ésto es sùmamente útil, en particular, cuando se estudian transiciones de fase. Como consecuencia de esta equivalencia, podemos hablar indistintamente en el lenguaje magnético y el de fluidos puesto que para cada magnitud en uno de los modelos existe una correspondencia en el otro como puede verse en el Cuadro 2.1.

## 2.3. Transiciones de fase

Cuando hablamos de fases de un sistema intuitivamente podemos pensar en regiones macroscópicas de un sistema, esto es, suficientemente grandes, donde propiedades características de éste lo diferencian de otras regiones. Por ejemplo, consideremos un sistema conformado por un material confinado en un volumen donde se observa que en cierta región hay una gran cantidad de partículas y en el resto sólo unas pocas. En este caso podemos distinguir dos fases: la de alta densidad, que llamaremos, por ejemplo, líquido y la de baja densidad que llamaremos gas. Con el ajuste de alguna variable del sistema, como la temperatura, que llamaremos *parámetro de control*, es posible pasar de una fase a la otra y en tal caso se dice que el sistema sufre una *transición de fase*. Si bien existen distintas transiciones de fase, en nuestro sistema sólo observaremos transiciones de fase termodinámicas, de las cuales se destacan dos tipos. Una de ellas se denomina transición de fase de *primer orden* y se observa cuando hay un cambio discontinuo en alguna cantidad termodinámica. En el caso de un ferromagneto, la magnetización del sistema cambia abruptamente con la variación del parámetro de control, por ejemplo, cuando se aumenta la temperatura (ver panel izquierdo de la Figura 2.6). Es decir, cuando el sistema alcanza la temperatura  $T_C$ , la magnetización presenta una discontinuidad. Lo mismo ocurre con la susceptibilidad (y otras funciones respuesta, por ejemplo, el calor específico) como se muestra esquemáticamente en el panel central de la Figura 2.6. Además, las transiciones de primer orden también se caracterizan por la presencia de estados metaestables, coexistencia de fases e histéresis. Por ejemplo, si el sistema se acerca al punto donde ocurre la transición de fase, éste puede adoptar estados que si bien no son de equilibrio, presentan cierto grado de estabilidad: el sistema puede quedarse indefinidamente en un estado metaestable, no obstante, una perturbación puede sacarlo del mismo sin posibilidad de volver éste. A estos estados se los llama *estados metaestables*. Desde el punto de vista termodinámico, podemos decir que los estados metaestables son mínimos locales de la energía libre a diferencia de los estados de equilibrio que son mínimos absolutos. Por otro lado, para las transiciones de primer orden existe una región del espacio de fases, usualmente una curva o una superficie, en la cual la energía libre de ambas fases son iguales, es decir, el sistema no tiene preferencia por alguna de ellas. El típico ejemplo de esta coexistencia es la mezcla de agua y hielo a  $T = 0^\circ C$  y presión atmosférica. Finalmente, consideremos fija la temperatura y tomemos como parámetro de

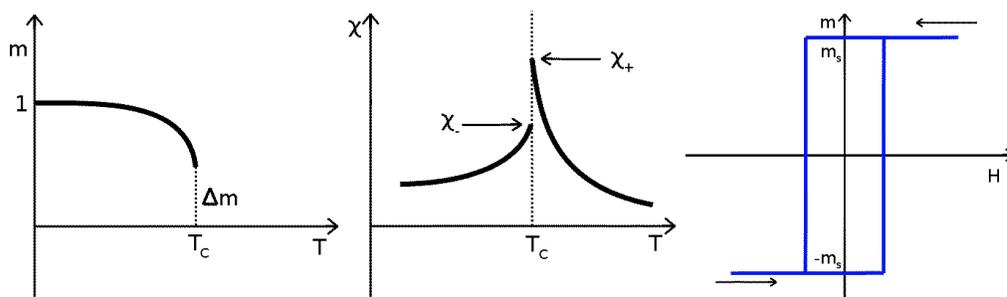


Figura 2.6: Gráficos esquemáticos de una transición de primer orden en un ferromagneto de Ising. En el panel izquierdo se muestra cómo la magnetización por espín sufre cambio abrupto al llegar a  $T = T_C$ . Lo mismo ocurre con la susceptibilidad  $\chi$ , presentada en el panel central. Por otro lado, en el panel derecho se mantiene fija la temperatura y se varía el campo magnético  $H$ . La magnetización del sistema pasa de  $m = m_s$  a  $m = -m_s$ , donde  $m_s$  es la magnetización espontánea del ferromagneto a la temperatura dada. La curva azul corresponde a un típico lazo de histéresis que indica la existencia de una transición de primer orden.

control el campo magnético. En este caso, el sistema tendrá una magnetización inicial  $m_s$  y al disminuir el campo a valores negativos, podremos observar que el sistema mantiene esa magnetización incluso cuando se ha pasado por el punto donde ocurre la transición,  $H = 0$ . Si continuamos reduciendo el campo el sistema abruptamente cambiara su magnetización a  $-m_s$ . Análogamente, cuando aumentamos el campo magnético, la magnetización se mantendrá en  $-m_s$  incluso para valores positivos de  $H$  y luego cambiará abruptamente. Éste comportamiento se denomina *histéresis* y está representado esquemáticamente en el panel derecho de la Figura 2.6.

Consideremos ahora un ferromagneto de Ising en ausencia de campos externos. En este caso, cuando variamos la temperatura se presentan tres fases bien definidas: a altas temperaturas se tiene la *fase paramagnética*, donde se observa un alto grado de aleatoriedad en las direcciones de los espines y no existe un orden de largo alcance (ver panel derecho de la Figura 2.7). Por el contrario, a temperaturas muy bajas pero no nulas, todos los espines del sistema tienden a apuntar en una misma dirección, salvo por algunas pequeñas “islas” que apuntan en dirección contraria debido a las fluctuaciones térmicas. Para éste régimen de temperaturas se dice que el sistema se encuentra en la *fase ferromagnética* y está representado esquemáticamente en el panel izquierdo de la Figura 2.7. Finalmente, existe una temperatura particular, que llamaremos *temperatura crítica*,  $T = T_C$ , donde el sistema se encuentra en una fase intermedia de las dos anteriores, la *fase crítica*. Si bien las correlaciones entre espines es muy grande, ninguna de las direcciones predomina sobre la otra y da lugar a la formación de dominios “arriba” y “abajo” de diversos tamaños, distribuidos aleatoriamente y autosimilares. Del anterior ejemplo resulta evidente porqué es posible llamar a la magnetización *parámetro de orden* del modelo Ising. En efecto, para  $T > T_C$  el sistema está completamente

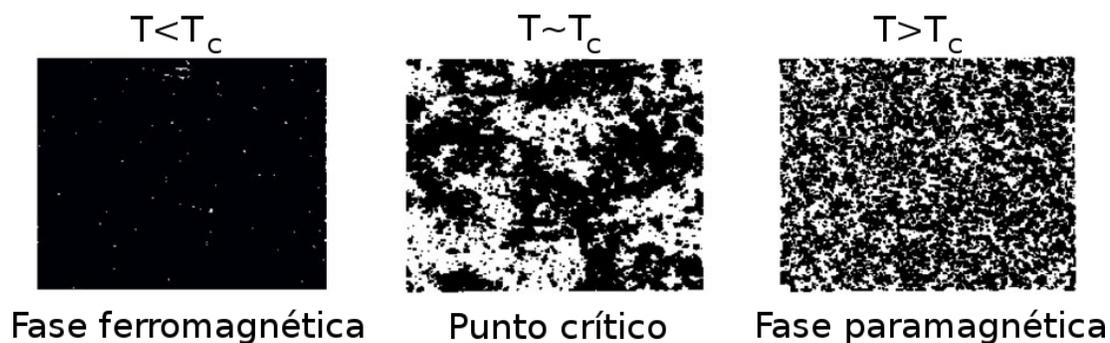


Figura 2.7: Típicas instantáneas del modelo de Ising en dos dimensiones. Los puntos negros y blancos corresponden a espines apuntando en la dirección “arriba” y “abajo”, respectivamente. Para temperaturas menores a  $T_c$  se observa que la mayor parte de los espines apunta en la misma dirección, por lo que la magnetización del sistema es no nula. Cerca de la temperatura crítica, se presentan dominios de espines en ambas direcciones, distribuidos de forma aleatoria. Para temperaturas mayores a la crítica el sistema se encuentra completamente desordenado y, en promedio, hay igual cantidad de espines apuntando en ambas direcciones.

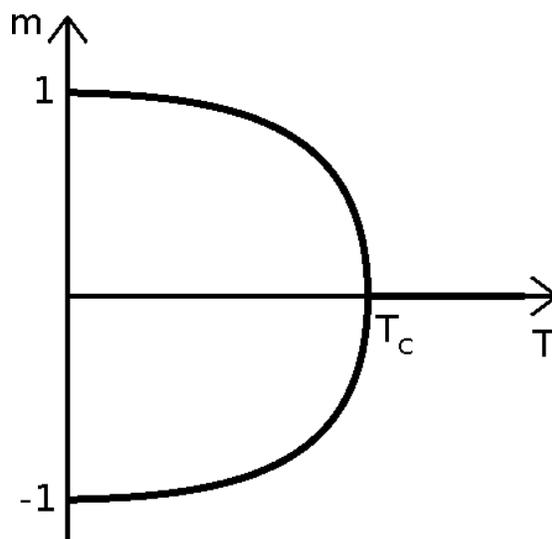


Figura 2.8: Gráfico esquemático de la variación de la magnetización por espín con la temperatura en ausencia de campos externos para el modelo de Ising. Para temperaturas bajas se observa una magnetización no nula, que se corresponde a la formación de un gran dominio de espines que apunta en una misma dirección y unos pocos que apuntan en la opuesta. Cuando el sistema se acerca a la temperatura crítica la magnetización disminuye rápidamente según una ley de potencias (ver detalles en el texto). Para temperaturas mayores a la crítica, el sistema posee magnetización nula, correspondiente a configuraciones que, en promedio, poseen igual cantidad de espines apuntando en direcciones opuestas. Las ramas de  $m > 0$  y  $m < 0$  corresponden a los dos estados de equilibrio que posee el modelo para temperaturas menores que la crítica.

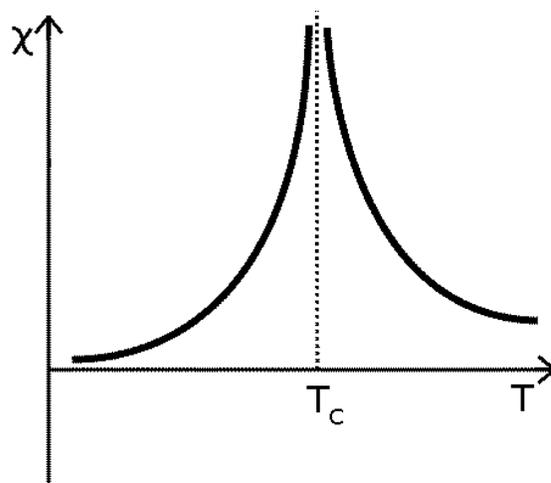


Figura 2.9: Gráfico esquemático del comportamiento de la susceptibilidad alrededor de  $T = T_C$ . La divergencia observada en  $T = T_C$  es típica en las cercanías de la criticidad y está dada por una ley de potencias. Otros observables físicos como el calor específico o la longitud de correlación presentan el mismo tipo de comportamiento.

desordenado y su magnetización promedio es  $M = 0$ , es decir, en promedio hay igual cantidad de espines apuntando en la dirección “arriba” (positivos) que en la dirección “abajo” (negativos), ver Figura 2.8. Cuando  $T < T_C$ , en cambio,  $M \neq 0$  y los espines tienden a apuntar todos en la misma dirección ya sea hacia arriba o hacia abajo con la misma probabilidad. Por consiguiente, para valores mayores que la temperatura crítica, diremos que el sistema se encuentra *desordenado*, es decir, no hay orden de largo alcance, y por debajo de ella, *ordenado*. El punto crítico corresponde a la temperatura para la cual ocurre la transición de una fase a la otra. De esta forma, la magnetización es una medida del orden del sistema, es decir, es nulo cuando no hay orden y no nulo en caso contrario. En el punto crítico el sistema es escenario de una rica fenomenología que ha sido estudiada extensivamente y que veremos sólo superficialmente en lo que sigue.

La fenomenología descrita en el anterior párrafo es un típico caso de transición de segundo orden donde podemos destacar una diferencia con respecto a las transiciones de primer orden: el cambio en el parámetro de control para pasar de una fase a la otra es continuo (ver Figura 2.8). En este caso la magnetización disminuye (en valor absoluto) cada vez más rápido a medida que se acerca a la temperatura crítica, a partir de la cual es nula. En particular, resulta notable que la forma en la que el sistema alcanza el desorden está dada por una ley de potencias, es decir,

$$|m| \propto (1 - T/T_C)^\beta$$

para temperaturas menores pero cercanas al punto crítico  $T_C$ . Además, las funciones respuestas, como la susceptibilidad y el calor específico presentan una divergencia en  $T_C$ , como se observa en la Figura 2.9, que también está dada por una ley de potencias. Más aún, los exponentes que caracterizan éstas leyes de potencia

definen la *clase de universalidad* del modelo. Como hemos descrito más arriba, en el punto crítico las correlaciones entre espines son tan importantes que espines muy distantes entre sí pueden “sentirse” con lo cual los detalles microscópicos del modelo se vuelven irrelevantes. Es decir, cerca del punto crítico el comportamiento del sistema no lo dictan los detalles microscópicos del modelo, por ejemplo el valor de la interacción entre partículas, sino los exponentes críticos que reflejan propiedades más esenciales del mismo, por ejemplo, la simetría de éste [60]. Como consecuencia, todos los modelos que compartan este tipo de propiedades se comportarán de la misma forma en las cercanías del punto crítico. En este contexto, es esperable que el gas de red y el modelo de Ising estén en la misma clase de universalidad y, por lo tanto, presenten la misma fenomenología cerca del punto crítico. En efecto, las redes que se definen en dichos modelos poseen las mismas simetrías de traslación y, en particular, ambos tienen dos estados para los sitios de sendas redes. Los exponentes críticos que utilizaremos en este trabajo son:

- $\alpha$ , correspondiente al calor específico con campo nulo,  $C_V \sim A|1 - T/T_C|^{-\alpha}$ . Debemos notar que la constante  $A$ , la *amplitud*, no es universal y en general es distinta para valores menores de  $T_C$  y mayores que  $T_C$ .
- $\beta$ , asociado a la magnetización con campo nulo  $|m| \propto (1 - T/T_C)^\beta$ .
- $\gamma$ , corresponde a la susceptibilidad cuando  $H = 0$ ,  $\chi \propto |1 - T/T_C|^{-\gamma}$ .
- $\nu$ , está asociado a la longitud de correlación  $\xi \propto |1 - T/T_C|^{-\nu}$ . Cerca del punto crítico la función de correlación se comporta como  $g(l) \propto \exp^{-l/\xi} / l^{(d-1)/2}$ , con  $l$  la distancia entre espines y  $d$  la dimensión del sistema.
- $\eta$ , en  $T = T_C$  la función de correlación no decae exponencialmente sino como  $g(l) \propto 1/l^{d-2+\eta}$ .

Puesto que trabajaremos con un sistema tridimensional nuestra primera hipótesis es que los exponentes críticos correspondientes pertenecen a la clase de universalidad de Ising en tres dimensiones. En particular, los valores reportados que utilizaremos en este trabajo son [61]  $\alpha = 0,11008$ ,  $\beta = 0,3265$ ,  $\nu = 0,63022$ ,  $\gamma = 1,2372$  y  $\eta = 0,03627$ .

En la Figura 2.10 representamos las distintas fases que exhibe el modelo de Ising. Para temperaturas mayores que  $T = T_C$  el sistema se comporta como un material paramagnético donde los espines no tienen una orientación particular en la cual apuntar cuando  $H = 0$ . La aplicación de un campo orientará a los espines en la misma dirección que el campo y si éste se varía desde valores negativos a positivos el cambio de signo de la magnetización será suave. Para  $T < T_C$ , en cambio, el sistema adopta un comportamiento ferromagnético donde se forman dominios con espines apuntando en una de las dos direcciones. Variando el valor del campo magnético la magnetización cambia de signo de forma abrupta en  $H = 0$ , resaltada con una línea sólida para  $0 < T < T_C$ . Dicha línea, por lo tanto, representa los puntos del espacio de fases donde el sistema sufre una transición

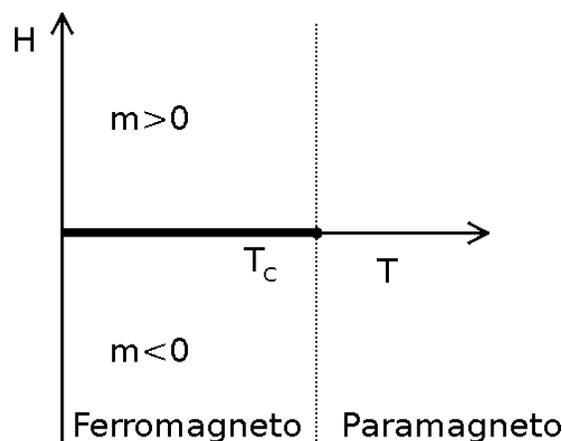


Figura 2.10: Diagrama de fases para el modelo de Ising. El eje de las abscisas representa la temperatura y el de las ordenadas el campo magnético aplicado. Para temperaturas menores que la crítica, representada por un punto sobre el eje  $T$ , se encuentra la línea de transiciones de fase de primer orden, línea sólida, que separa la región donde la magnetización es positiva de la región donde la magnetización es negativa. En esta región el sistema presenta un comportamiento ferromagnético. Para  $T > T_C$ , en cambio, el sistema se comporta como un paramagneto.

de primer orden. Los diagramas de fase como el de la Figura 2.10 resultan muy útiles a la hora de identificar regiones del espacio de parámetros donde el sistema se presenta en alguna de las fases que adopta.

Hasta ahora hemos dado una descripción cualitativa de las fases y sus transiciones, sin embargo podemos formalizarlas definiendo como fase toda región donde la energía libre definida en la Ec. (2.10) sea analítica. Se puede mostrar que la energía libre es continua en todo el espacio de fases con lo cual, la no analiticidad sólo puede provenir de discontinuidades en sus derivadas. En efecto, si  $K_i$  es uno de los argumentos de la energía libre  $f$ , diremos que

- la transición es de primer orden cuando para al menos un  $K_i$ ,  $\partial f / \partial K_i$  presenta una discontinuidad,
- la transición es continua cuando todas las derivadas parciales  $\partial f / \partial K_i$  son continuas.

En la anterior descripción no hemos destacado un detalle fundamental sobre las transiciones de fase: las transiciones de fase sólo ocurren en el límite termodinámico, es decir, cuando  $N \rightarrow \infty$  y  $V \rightarrow \infty$  con  $\frac{N}{V} = cte$ . Una transición de fase manifiesta las diferencias entre dos fases de un sistema termodinámico y ocurren cuando hay una discontinuidad en el comportamiento del sistema al variar alguno de sus parámetros de control. Sin embargo, es fácil ver que estas discontinuidades no pueden ocurrir cuando el sistema es finito. En efecto, los potenciales termodinámicos se obtienen de derivar la energía libre, que es el logaritmo de la función de partición  $Z$ . Para un sistema finito,  $Z$  corresponde a una suma finita

y por lo tanto, una función analítica de sus parámetros. Como consecuencia, las transiciones de fase sólo ocurren en el límite termodinámico.

## 2.4. Leyes de escala en equilibrio

Los tópicos que presentaremos en esta sección se enmarcan dentro de lo que se conoce como *grupo de renormalización* [49–52]. Éste corresponde a una transformación que explota la “autosimilaridad” que adquiere un sistema cuando se encuentra cerca del punto crítico y que es consecuencia de la divergencia de fluctuaciones. No entraremos en detalles de cómo opera esta transformación pero sí presentaremos algunos de sus corolarios, que serán empleados en el análisis del sistema que estamos estudiando. Entre éstos podemos destacar el escaleo de funciones o leyes de escala, el colapso de datos y la obtención de exponentes críticos. En particular, los dos primeros serán empleados para determinar la temperatura crítica del sistema.

Como hemos visto, las transiciones de fase continuas se manifiestan como discontinuidades y/o divergencias en la energía libre cuando hemos tomado el límite termodinámico. Esto nos permite a expresar ésta última como la suma de un término regular, que es una función analítica en el punto crítico, y otro singular, que contiene toda la información del comportamiento crítico del sistema y puede escribirse como una función homogénea [5, 13]. Debemos recordar que una función,  $f$ , de  $n$  argumentos es homogénea de grado  $\{\sigma\}$  si satisface

$$\lambda f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \tilde{f}(x_1 \lambda^{\sigma_1}, x_2 \lambda^{\sigma_2}, \dots, x_n \lambda^{\sigma_n}), \quad (2.23)$$

para todo  $\lambda \in (0, \infty)$  y  $\sigma_i$  define el grado de homogeneidad de  $x_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ . En particular, tomando  $\lambda = |x_1|^{-1/\sigma_1}$  se obtiene

$$|x_1|^{-1/\sigma_1} f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \tilde{f}(\pm 1, x_2 \lambda^{\sigma_2}, \dots, x_n \lambda^{\sigma_n}), \quad (2.24)$$

lo cual presenta una característica interesante de los sistemas en el punto crítico: dado que la función de escaleo  $\tilde{f}$  no depende de  $x_1$ , conjunto de datos correspondientes a distintos valores de  $x_1$  colapsan en un mismo subespacio determinado por  $\tilde{f}$  o, equivalentemente, por  $|x_1|^{-1/\sigma_1} f(x_1, \dots, x_n)$ . A esta propiedad de los sistemas en el punto crítico se la conoce como *colapso de datos* y es una característica significativa del escaleo de funciones. Una vez identificados los parámetros de control con las variables  $x_i$  y los exponentes críticos con los  $\sigma_i$ , el colapso se dará para los valores de parámetros de control donde ocurre la transición de fase continua, es decir, para esa región del espacio de parámetros donde la energía libre posee las propiedades de una función homogénea. Por esta razón, emplearemos el colapso de las magnitudes físicas para estimar tanto la temperatura como los exponentes críticos.

### 2.4.1. Leyes de escala para sistemas finitos

Para analizar el comportamiento crítico del sistema se deben estudiar las singularidades de las variables termodinámicas que, como hemos visto, ocurren úni-

amente en el límite termodinámico. Sin embargo, cuando se estudian sistemas confinados o se realizan experimentos en sistemas reales o se efectúan análisis numéricos con técnicas de matriz de transferencia, o simulaciones computacionales tipo Monte Carlo, se opera con sistemas de tamaño finito. En particular con respecto a las simulaciones computacionales, que emplearemos como herramienta básica para la obtención de resultados, la finitud del sistema tiene origen en las limitaciones tanto físicas de memoria computacional como de tiempo de procesamiento y, por lo tanto, no es posible simular un sistema en el límite termodinámico. Una consecuencia directa de estas restricciones es la imposibilidad de encontrar la temperatura crítica del sistema con un simple barrido de temperaturas. En efecto, si se consideran sistemas de distintos tamaños, las curvas correspondientes al parámetro de orden y sus momentos presentarán características que pueden ser interpretadas como precursoras de la transición de fase pero ocurrirán para diferentes valores del parámetro de control. Estas observaciones sugieren que las simulaciones computacionales son una herramienta insuficiente para estudiar la criticalidad de un sistema. No obstante, es posible superar estas dificultades y deducir conclusiones para el límite termodinámico al estudiar sistemas finitos empleando *escalamiento de tamaño finito* (*finite size scaling*, en inglés).

Consideremos un sistema que pueda ser caracterizado por una longitud  $\Lambda$ . El sistema puede ser finito o infinito, por ejemplo, un cubo de lado  $\Lambda$  o una rendija de ancho  $\Lambda$ , respectivamente. Esta longitud característica del sistema estará presente en la energía libre del sistema de forma tal que, ante la renormalización  $\Lambda \rightarrow l\Lambda$ , la parte singular de la energía libre escala como

$$f_s(\{K\}, \Lambda^{-1}) = l^{-d} \tilde{f}_s(\{K'\}, l\Lambda^{-1}) \quad (2.25)$$

donde  $d$  es la dimensión del sistema y  $\{K\}$  representa todos los campos de los cuales depende el Hamiltoniano, por ejemplo, el caso de un ferromagneto, la temperatura  $T$ , constante de acoplamiento  $J$ , campos magnéticos  $H$ , etc. En el lado derecho de la igualdad  $\{K'\}$  corresponde a las variables  $\{K\}$  transformadas por el grupo de renormalización. En este punto es conveniente enfatizar que la ventaja de escribir la energía libre dependiendo de  $\Lambda^{-1}$  en vez de directamente de  $\Lambda$  es que al tomar el límite termodinámico  $\Lambda^{-1} \rightarrow 0$  queda en evidencia la no dependencia de la energía con este parámetro. Por otro lado, debemos también recalcar que la validez de esta transformación sobre un sistema finito se debe a que las transformaciones del grupo de renormalización son de carácter local [36]. Es decir, la definición de una transformación en particular involucra sólo la vecindad de un sitio con lo cual para estas transformaciones es irrelevante el tamaño del sistema. Además, siempre que las interacciones sean de corto alcance, como en nuestro caso en el modelo de Ising, es posible considerar que  $\Lambda^{-1}$  no afecta las ecuaciones del grupo de renormalización para los parámetros  $\{K\}$  [5]. Por otro lado, es posible mostrar que el autovalor asociado a  $\Lambda^{-1}$  en el grupo de renormalización es  $y = 1$ , con lo cual dicha longitud característica resulta ser una variable de escalo relevante. Esto es consistente con la interpretación de este tipo de variables: son aquellas que deben ser ajustadas para llevar al sistema a una transición de

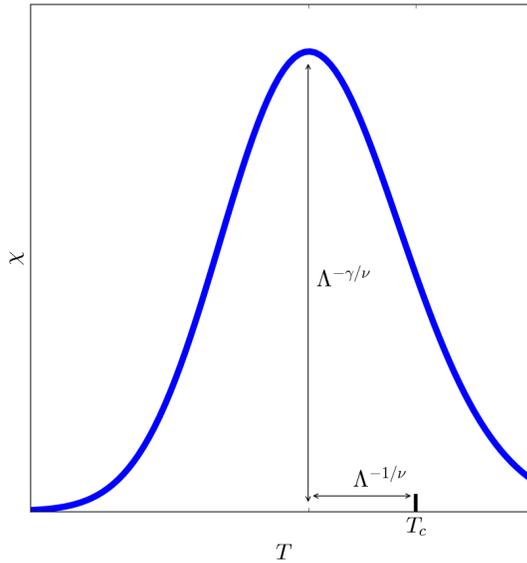


Figura 2.11: Forma esquemática de la susceptibilidad en un sistema de tamaño finito. Notar que la susceptibilidad no es divergente sino que presenta un pico en el punto crítico efectivo y además existe un desplazamiento de este pico respecto de la temperatura crítica. Ver detalles en el texto.

fase, en este caso cuando llevamos al sistema al límite termodinámico, es decir,  $\Lambda^{-1} = 0$  [36].

Retomando el escaleo de la energía libre, consideremos, por simplicidad, el caso donde nuestro único parámetro de control es la temperatura, que escribiremos como  $t = \frac{T-T_c}{T_C}$ . Si nos encontramos cerca del punto fijo del grupo de renormalización podemos aplicar  $n$  veces la transformación de forma tal que la aproximación lineal siga siendo válida. En este caso, encontraremos que la densidad de energía libre es

$$f_s(t, \Lambda^{-1}) = |t|^{2-\alpha} F_f^\pm(\Lambda^{-1}|t|^{-\nu}). \quad (2.26)$$

donde, como es habitual,  $F_f^\pm$  es la función de escaleo. Si recordamos que en las cercanías del punto crítico la longitud de correlación del sistema infinito, en unidades del parámetro de la red  $a$ , satisface la ley de potencia  $\xi \propto |t|^{-\nu}$ , el argumento de la función de escaleo,  $F_f^\pm$ , no es más que  $\xi/\Lambda$ . Esto implica que si  $\Lambda \gg \xi$ , el comportamiento será similar al del límite termodinámico puesto que la longitud de correlación no se verá afectada por los bordes del sistema. En cambio, si la anterior condición no se cumple y  $\Lambda \sim \xi$  o  $\Lambda \ll \xi$ , el sistema no estará gobernado por el punto crítico fijo y la longitud de correlación estará limitada por los bordes del sistema. En otras palabras, cuando  $t \rightarrow 0$ ,  $\xi$  no podrá crecer más que la longitud característica  $\Lambda$ . Como consecuencia de esto, la transición de fase ya no presenta las características singularidades de los potenciales termodinámicos en el punto crítico, sino que exhibe un pico suave de altura finita como puede observarse esquemáticamente en la Figura 2.11 para el caso de la susceptibilidad.

Una vez conocida la forma de escaleo la energía libre resulta directo el escaleo

de tamaño finito de otros observables físicos. Por ejemplo, consideremos el calor específico,  $C_V$ , dado por la expresión

$$C_V = \frac{\partial^2 f_s}{\partial t^2}.$$

Luego, en virtud de la Ec. (2.25), se tiene que  $C_V$  escala como

$$C_V(t, \Lambda^{-1}) = |t|^{-\alpha} F_f^\pm(\Lambda^{-1}t^{-\nu}) \quad (2.27)$$

$$= |t|^{-\alpha} (\Lambda^{-1}t^{-\nu})^{-\alpha/\nu} \tilde{F}_f^\pm(\Lambda^{-1}t^{-\nu}) \quad (2.28)$$

$$= \Lambda^{\alpha/\nu} \tilde{F}_f^\pm(t\Lambda^{1/\nu}), \quad (2.29)$$

donde  $\tilde{F}_f^\pm$  es una nueva función de escalamiento. Claramente, el máximo de ésta función, será también el máximo valor del calor específico. Supongamos que el máximo se encuentra en  $x_0$ , entonces,

$$x_0 = t_\Lambda \Lambda^{1/\nu}$$

o bien

$$t_\Lambda = x_0 \Lambda^{-1/\nu}.$$

Esto significa que el pico del calor específico se desplaza del punto crítico de acuerdo al tamaño del sistema. Es decir,

$$t_\Lambda \propto \Lambda^{-1/\nu}. \quad (2.30)$$

A  $t_\Lambda = t_C(\Lambda)$ , la llamaremos *temperatura crítica efectiva del sistema finito de tamaño  $\Lambda$* . Debemos aclarar que  $t = \frac{T-T_C}{T_C}$ , donde  $T_C$  es la temperatura crítica del sistema, con lo cual  $t_\Lambda$  nos dice que la temperatura crítica efectiva del sistema se desplaza proporcionalmente a la longitud característica del mismo.

Análogamente, puede determinarse la dependencia de la altura de los picos con el tamaño del sistema si evaluamos el calor específico en  $x_0$ :

$$C_V(t, \Lambda^{-1}) = \Lambda^{\alpha/\nu} \tilde{F}_f^\pm(x_0) \propto \Lambda^{\alpha/\nu}. \quad (2.31)$$

Con respecto a los corrimientos de las temperaturas críticas efectivas, podemos observar que los mismos dependen de las condiciones de contorno del sistema. En efecto, si éstas son, por ejemplo, periódicas, los números de onda de las fluctuaciones se ven restringidas a tomar múltiplos de  $2\pi/\Lambda$  y aumentan el valor de la temperatura crítica efectiva. En cambio, si las condiciones de borde son libres, los grados de libertad cerca del borde fluctúan con mayor libertad haciendo que las temperaturas críticas efectivas sean menores que la crítica del sistema infinito. En nuestro caso, estudiamos un cilindro de radio  $R$  y longitud  $L$  por lo que la superficie libre es  $2L/R$  veces la superficie de las secciones transversales, donde las condiciones de contorno son periódicas. Puesto que en este trabajo usaremos típicamente la relación de aspecto  $L/R = 12$ , es esperable que ocurra lo segundo porque la superficie libre es un orden de magnitud mayor que la sección transversal.

### 2.4.2. Determinación de la temperatura crítica

El análisis hecho hasta ahora permite localizar los máximos de los potenciales termodinámicos y así asignar una temperatura crítica efectiva del sistema dada por la Ec. (2.30). Realizando un poco de álgebra sobre esta expresión podemos ver que [62, 63]

$$\begin{aligned} T_C(\Lambda) - T_C(\infty) &\propto t_\Lambda \\ T_C(\Lambda) - T_C(\infty) &= A\Lambda^{-1/\nu} \\ T_C(\Lambda) &= T_C(\infty) + A\Lambda^{-1/\nu}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

La Ec. (2.32) puede interpretarse como una función lineal de  $\Lambda^{-1}$ , en efecto,  $A$  corresponde a la pendiente de dicha función y la ordenada al origen no es sino la temperatura crítica en el límite termodinámico. Es decir, si se aumenta la longitud característica del sistema, la temperatura crítica efectiva tiende de forma asintótica a  $T_C(\infty)$ . En nuestro caso particular, usaremos al radio del poro como longitud característica del sistema por lo que la Ec. (2.32) resulta

$$T_C(R) = T_C(\infty) + AR^{-1/\nu}. \quad (2.33)$$

De esta forma, la Ec. (2.33) nos provee de un método para estimar la temperatura crítica del sistema,  $T_C$ , simplemente ajustando la ordenada al origen de una función lineal.

### 2.4.3. Relación de aspecto

Hasta ahora, en nuestro análisis de escaleo de tamaño finito, hemos supuesto que el sistema tiene las mismas dimensiones en todas las direcciones, es decir un cubo de lado  $\Lambda$ . Sin embargo, si bien lo definiremos con más detalle en la Sección 2.8 el sistema con el que trabajaremos no es igual en todas direcciones. Por otro lado, cuando se consideran sistemas de tamaño finito, como en nuestro caso, la relación entre la dimensiones lineales del sistema,  $R$  y  $L$ , y la constante de la red,  $a$ , es decir,  $N_R = R/a$  y  $N_L = L/a$  también son variables relevantes. En particular, considerando que los campos magnéticos externos son nulos y que la interacción entre espines sólo depende de la distancia entre éstos, el tubo posee un comportamiento crítico isotrópico por lo que la relación de escaleo para el valor absoluto de la magnetización está dada por [64]

$$\langle |m| \rangle = R^{-\beta/\nu} \tilde{M}(R/\xi_b, R/L) = R^{-\beta/\nu} \tilde{M}(tR^{1/\nu}, R/L) \quad (2.34)$$

donde  $t = 1 - \frac{T}{T_C}$ . Aquí hemos usado el hecho que la longitud de correlación para el sistema infinito  $\xi_b$  diverge como  $\xi_b \propto |t|^{-\nu}$ ,  $\nu$  siendo el exponente crítico de la longitud de correlación. Además, en el límite termodinámico la magnetización se anula como  $\langle |M| \rangle \propto |t|^\beta$ , donde  $\beta$  es el exponente crítico del parámetro de orden. Por otro lado, es posible encontrar una ley similar para la susceptibilidad [65]

$$k_B T \chi = R^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}(R/\xi_b, R/L) = R^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}(tR^{1/\nu}, R/L). \quad (2.35)$$

Vale la pena mencionar que las anteriores relaciones de escala son válidas sólo si, tomando  $R \rightarrow \infty$  y  $t \rightarrow 0$ , tanto  $tR^{1/\nu}$  como la relación de aspecto  $R/L$  son tomadas constantes. Como es bien sabido, estos resultados provenientes del tratamiento de escaleo de tamaño finito suelen ser usados para evaluar la validez de la temperatura crítica y los valores de los exponentes críticos.

#### 2.4.4. Efectos de tamaño finito en geometrías anisotrópicas

En el punto crítico, la magnetización exhibe una particular dependencia con la relación de aspecto. Esto puede verse tomando  $t = 0$  en la Ec. (2.35) donde la susceptibilidad depende únicamente de la relación de aspecto:

$$k_B T \chi = R^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}(R/L) = R^{d-2\beta/\nu} \tilde{\chi}(R/L), \quad (2.36)$$

donde hemos usado la relación de hiperescala [13]

$$\gamma/\nu = 2 - \eta = d - 2\beta/\nu \quad (2.37)$$

siendo  $d = 3$  la dimensionalidad del sistema. Por otro lado, para  $T = T_C$ , la magnetización es proporcional a  $\sqrt{\langle m^2 \rangle}$  y puede ser relacionada con la susceptibilidad [48]

$$\langle |m| \rangle_{T_C} \propto \sqrt{\frac{k_B T_C \chi(T_C)}{N_S}}.$$

Usando el último término de la Ec. (2.36) y el hecho que en nuestro sistema el número de sitios es  $N_S \propto LR^2$ , obtenemos

$$\langle |m| \rangle_{T_C} \propto \left[ \frac{k_B T_C R^{d-2\beta/\nu}}{LR^2} \tilde{\chi}(R/L) \right]^{1/2} = R^{-\beta/\nu} [R/L]^{1/2} [\tilde{\chi}(R/L)]^{1/2} \quad (2.38)$$

o más explícitamente y usando el hecho que en nuestro caso  $d = 3$ ,

$$\langle |m| \rangle_{T_C} R^{\beta/\nu} \propto \left[ \frac{R}{L} \right]^{1/2}, \quad (2.39)$$

lo que implica que en el punto crítico la magnetización escaleada depende de la raíz cuadrada de la relación de aspecto puesto que  $\tilde{\chi}(R/L)$  es constante. La Ec. (2.39), nos permitirá, así como las anteriores leyes de escala, evaluar el valor de la temperatura crítica hallado con la Ec. (2.33) y los exponentes críticos empleados.

#### 2.4.5. Función y longitud de correlación

La anisotropía geométrica que presenta nuestro sistema sugiere que las correlaciones críticas serán limitadas por la dimensión más pequeña o, en otras palabras,

esperamos que la longitud de correlación del sistema finito esté limitada por el radio del tubo,  $\xi \propto R$ . Para poder evaluar esta relación consideremos la función de correlación. En nuestro caso, las interacciones sólo dependen de la distancia entre espines  $l$ , por lo que la función de correlación es isotrópica y, cerca de la temperatura crítica  $T_C$ , puede ser expresada en términos de una función de escala  $g^*(l)$ , dada por [48]

$$g(l) = r^{-\eta} g^* \left( \frac{l}{\xi_b} \right) \quad \text{con} \quad \xi_b \propto |t|^{-\nu}, \quad (2.40)$$

donde los exponentes críticos están relacionados a través de relaciones de hiperescala, como la Ec. (2.37) y hemos usado el subíndice  $b$  para identificar la longitud de correlación de bulk, es decir, la correspondiente al límite termodinámico. Sin embargo, en el caso de tubos largos, es conveniente considerar el límite de  $L \rightarrow \infty$ , dejando el radio  $R$  fijo, donde el sistema se vuelve cuasi unidimensional y presenta desorden para toda temperatura finita. Como consecuencia, se espera que la función de correlación, definida por la Ec. (2.17) decaiga exponencialmente [66], es decir,

$$g(l) \propto e^{-\frac{l}{\xi}}, \quad (2.41)$$

con

$$\xi = BR, \quad (2.42)$$

donde  $B$  es una constante y  $\xi$  puede ser identificada con la longitud de correlación del sistema finito, que está asociada al tamaño de los dominios alternados de magnetización. Por lo tanto, la Ec. (2.40), puede ser reescrita como

$$g(l) \propto R^{-\eta} g^* \left( \frac{l}{BR} \right). \quad (2.43)$$

Vale la pena mencionar que el factor  $B$  en la Ec. (2.42) depende de las condiciones de borde utilizadas y no está dada por argumentos de escaleo. Además, para el caso bidimensional el factor  $B$  puede ser estimado empleando métodos de invarianza conforme, ver Ref. [67].

## 2.5. Integración termodinámica

Existen situaciones en la cuales las transiciones de fase ocurren para valores no nulos de campo, por ejemplo, en sistemas confinados como los estudiados en este trabajo. En particular, cuando las transiciones son de primer orden, el escaleo de tamaño finito no brinda herramientas adecuadas para estudiarlas y es recomendable valerse del método de *integración termodinámica*. Este método permite determinar dónde se localizan los puntos de coexistencia en el diagrama de fases o, en otras palabras, hallar para cada temperatura los valores de campo donde ocurren las transiciones de fase de primer orden. La colección de puntos donde el sistema sufre la transición de primer orden se llama curva de coexistencia

y ya hemos visto un ejemplo en la Figura 2.10, donde dicha curva se encuentra en  $H = 0$  para  $T < T_C$ .

Los puntos de coexistencia se caracterizan por permitir que convivan dos fases termodinámicas de un sistema. Sabemos que en general siempre hay dos fases coexistiendo y dependiendo de las condiciones a la que se somete el sistema, una de ellas es más estable que la otra. Dicha estabilidad está determinada por la energía libre: la fase con menor energía libre es la más estable. La curva de coexistencia es, justamente, la región del espacio de parámetros donde las energías libres de ambas fases son iguales. Una estrategia para hallar estos puntos es registrar la energía libre cuando se pasa una de las fases hacia a la otra, por ejemplo variando el campo desde  $H = H_1$  hasta  $H = H_2$  a temperatura constante y compararla con la energía libre del camino inverso, es decir, variando el campo desde  $H = H_2$  hasta  $H = H_1$  a la misma temperatura. El valor de campo magnético para el cual las energías libres correspondientes a ambos caminos son iguales corresponde al punto de coexistencia. Sin embargo, como ocurre en este trabajo, existen situaciones en donde no es posible medir directamente la energía libre del sistema sino, por ejemplo, la energía interna. Para este caso, cabe entonces recordar que ambas cantidades están relacionadas por

$$u = \left[ \frac{\partial f(T, H, H_s, R)}{\partial \beta} \right]_{H, H_s} \quad (2.44)$$

con  $\beta = 1/T$ ,  $T$  la temperatura y donde hemos convenido en tomar  $k_B = 1$ <sup>1</sup>. Es decir, la energía interna por espín,  $u$ , se obtiene como la derivada de la energía libre,  $f$ , respecto de la inversa de la temperatura tomando fijos tanto el campo aplicado,  $H$ , como el campo superficial,  $H_s$ . Hacemos notar el hecho que la energía libre, además de depender de las magnitudes recién enunciadas, presenta una dependencia con el tamaño del sistema, en particular de la longitud característica del mismo,  $R$ .<sup>2</sup> Considerando fijo el campo magnético,  $H$ , e integrando la anterior ecuación respecto de  $\beta$  se obtiene

$$\beta \Delta_H f = \beta_0 f(\beta_0) + \int_{\beta_0}^{\beta} u(\beta') d\beta' \quad (2.45)$$

donde  $\beta_0$  corresponde a un estado que tomamos como referencia y  $\beta$  al estado con la temperatura de trabajo, es decir, la temperatura a la cual pretendemos hallar el punto de coexistencia. Además hemos explicitado el hecho que la integral corresponde a una diferencia de energías libres a campo fijo con el símbolo  $\Delta_H$ . La opción más tentadora es tomar  $\beta_0 = 0$ , pero, dado que trabajaremos con temperaturas menores que la crítica del sistema, ésto no resulta conveniente. Una alternativa es considerar como estado de referencia a  $T = 0$ , donde la entropía es

---

<sup>1</sup>En esta sección abusaremos de la nomenclatura y usaremos  $\beta$  como la inversa de la temperatura, pero no debe confundirse con el exponente crítico asociado a la magnetización.

<sup>2</sup>Recordemos que trabajamos considerando la relación de aspecto constante. En caso de no hacerlo debería considerarse una posible dependencia con el largo del tubo.

nula y podemos considerar la energía libre igual a la energía interna en virtud de la relación

$$U = F - TS.$$

En la implementación numérica que haremos bastará con tomar una temperatura no nula pero muy pequeña para considerar irrelevantes las contribuciones entrópicas.

Hasta ahora hemos encontrado una expresión, la Ec. (2.45), que nos permite estimar la energía libre del sistema sometido a los campos  $H$  y  $H_S$  a la temperatura de trabajo  $T$ . Sin embargo, resta encontrar una expresión para la energía libre cuando variamos el campo a temperatura fija,  $T$ . Para ello, debemos recordar que la magnetización espontánea está dada por

$$m = - \left[ \frac{\partial f(T, H, H_s, R)}{\partial H} \right]_{T, H_S}. \quad (2.46)$$

Si integramos la anterior ecuación, obtenemos la diferencia de energía libre entre el estado donde el campo aplicado es  $H_1$  y el estado donde  $H = H_2$ ,

$$\Delta_T f = - \int_{H_1}^{H_2} m_{es}(H') dH'. \quad (2.47)$$

Donde en este caso hemos hecho explícito que la diferencia de energías libres se calcula a temperatura constante con el símbolo  $\Delta_T$ . Sumando ésta última expresión y la Ec. (2.45) tenemos que la diferencia de energía libre entre los estados de referencia y el estado final, es decir, entre  $(\beta_0, H_1)$  y  $(\beta, H_2)$  es

$$\Delta f_1 = \Delta_{H_1} f + \Delta_T f \quad (2.48)$$

$$= \frac{\beta_0}{\beta} f_1(\beta_0) + \frac{1}{\beta} \int_{\beta_0}^{\beta} u(\beta', H_1) d\beta' - \int_{H_1}^{H_2} m(\beta, H') dH' \quad (2.49)$$

donde explicitamos que el campo inicial es  $H = H_1$  en los subíndices de la energía libre, la energía interna y la magnetización. Análogamente, la diferencia de energía libre entre los estados  $(\beta_0, H_2)$  y  $(\beta, H_1)$  es

$$\Delta f_2 = \Delta_{H_2} f + \Delta_T f \quad (2.50)$$

$$= \frac{\beta_0}{\beta} f_2(\beta_0) + \frac{1}{\beta} \int_{\beta_0}^{\beta} u(\beta', H_2) d\beta' - \int_{H_2}^{H_1} m(\beta, H') dH' \quad (2.51)$$

Puesto que el punto de referencia que se toma es arbitrario y se elige en función de las magnitudes que se pueden calcular, podemos considerar un nuevo estado de referencia que, convenientemente elegimos en  $(\beta, H_1)$ . Es decir, restamos una cantidad igual a  $\Delta_{H_1}$  en las Ecs. (2.49) y (2.51) con lo cual resultan

$$\begin{aligned} \Delta f_1 &= - \int_{H_1}^{H_2} m_{es_1} dH' \\ \Delta f_2 &= \beta_0(f_2(\beta_0) - f_1(\beta_0)) + \int_{\beta_0}^{\beta} (u_2(\beta') - u_1(\beta')) d\beta - \int_{H_2}^{H_1} m_{es_2} dH' \end{aligned} \quad (2.52)$$

donde hemos abusado de la notación al mantener los mismos símbolos con el fin de no agregar nuevos. El primer término de la última ecuación es una constante que es medida en la simulación puesto que  $\beta_0 = 1/T_0$  es la inversa de la temperatura de referencia y  $f(\beta_0, H_1)$  y  $f(\beta_0, H_2)$  son las energías libres a dicha temperatura. El segundo término es también una constante puesto que la temperatura de trabajo  $\beta$  es fija. Por lo tanto, la Ec. (2.52) queda

$$\Delta f_2 = \mathcal{C}(\beta) - \int_{H_2}^{H_1} m(\beta, H') dH'. \quad (2.53)$$

Finalmente, el punto donde las fases coexisten corresponde al punto donde ambas diferencias de energía libre son iguales, es decir, donde  $\Delta f_1 = \Delta f_2$ . De esta forma podemos estimar, para una dada temperatura de trabajo,  $T$ , el valor del campo al cual ocurre la transición de fase buscada, es decir, el campo crítico  $H_C$ . Este método resulta particularmente útil puesto que las cantidades involucradas en las integrales con las cuales se estiman las diferencias de energía libre, son medidas directamente en la simulación, como se detalla en la Sección 2.8.

## 2.6. Interfases

Como ya hemos mencionado, estamos considerando un modelo de Ising de dos estados. En este tipo de sistema se forman interfases que separan regiones de la red que poseen magnetizaciones de signo opuesto. Esto es, una interfase corresponde al límite de una extensión de la red donde la mayoría de los espines son  $s = +1$  de otra donde la mayoría de los espines son  $s = -1$ . Una interfase también puede separar una región ordenada,  $m \neq 0$ , de otra desordenada,  $m = 0$ . Claramente las interfases son los límites de las fases que pueden observarse en una muestra.

Las condiciones de contorno del sistema juegan un rol determinante en la formación de interfases. Consideremos un sistema tridimensional semi infinito donde la superficie del mismo se ubica en  $z = 0$  y sobre la cual se aplica un campo superficial  $H_S > 0$  y ningún campo externo  $H$ . Para una situación como ésta, el valor de la magnetización no provee información suficiente sobre la formación de estructuras, es decir, dominios de magnetización de signos opuestos. En efecto, para este tipo de sistemas, se observa que los espines más cercanos a la pared apuntan en la misma dirección que el campo superficial a diferencia de lo que ocurre con los más lejanos que pueden formar un dominio de espines de signo opuesto a  $H_S$  [53,54]. Es decir, la magnetización pasará de tener valores positivos a tener valores negativos a medida que nos alejamos de la superficie, dando origen, en alguna región intermedia, a una interfase que separará estos dos dominios. Si consideramos una de las fases, por ejemplo, la de espines positivos como líquido y la de espines negativos como gas, los desplazamientos de esta interfase por variación de parámetros de control como la temperatura pueden ser reinterpretados en el contexto de los fenómenos de mojado.<sup>3</sup> Es decir, podemos, con el modelo de

---

<sup>3</sup>La conexión entre los fenómenos críticos de superficie y mojado comienza con los trabajos

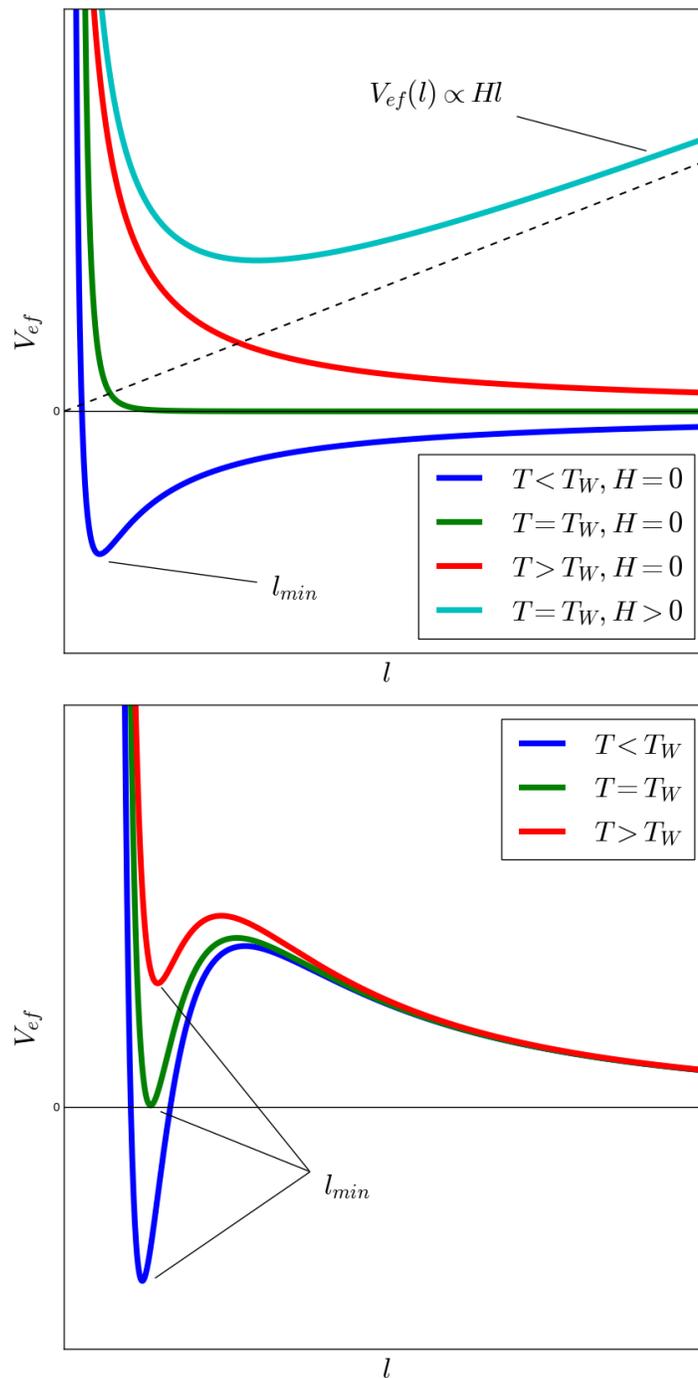


Figura 2.12: Variación esquemática del potencial interfacial efectivo,  $V_{ef}(l)$ . En el panel superior se considera el caso donde la transición de mojado es continua y en el panel inferior cuando la misma es de primer orden. Ver texto para más detalles. Figura tomada de la reseña [54].

Ising, modelar la “condensación” de un vapor sobre un sustrato y estudiar cómo se moja la superficie de éste último. En este contexto, si la interfase se encuentra muy próxima a la superficie, diremos que el sustrato no está mojado, en tanto que si esta interfase se libera, pudiendo alejarse tanto como quiera del sustrato diremos que éste está mojado. Como veremos en el Capítulo 4, la transición entre las fases mojado y no mojado puede ser de primer orden o continua, dependiendo de los valores de los parámetros de control que se estén considerando.

El comportamiento de la interfase puede ser descrito por un potencial interfacial efectivo,  $V_{ef}(l)$  que mide el costo de energía libre para ubicar la interfase a una distancia  $l$  de la superficie (sustrato) comparada con la situación de mojado completo, es decir, cuando  $l \rightarrow \infty$ . En la Figura 2.12 se muestra un esquema cualitativo de la forma de los potenciales interfaciales cuando el mojado del sustrato ocurre como una transición de primer orden o como una transición continua. Los estados de equilibrio se encuentran minimizando este potencial con respecto a la posición de la interfase. Supongamos que la temperatura a la que se moja la superficie es  $T_W$ , entonces cuando  $T < T_W$ ,  $l_{min}$  es siempre finito ya que la interfase debe estar próxima al sustrato. Cuando la transición es continua,  $l_{min} \rightarrow \infty$  suavemente cuando  $T \rightarrow T_C$  y, en particular cuando  $T > T_W$  no existen estados metaestables donde la interfase pueda quedar próxima a la superficie. Si la transición de mojado es de primer orden, para  $T \geq T_W$  se presentan estados metaestables, donde  $l_{min}$  es finito. Para  $T = T_W$ ,  $V_{ef}(l_{min}) = 0$ , por consiguiente, la solución de equilibrio presenta un salto de  $l_{min}$  finito a  $l_{min} \rightarrow \infty$ . Podemos considerar también el caso en el que se aplica un campo externo  $H$ . En ese caso cuando la transición es de segundo orden se observa un mínimo del potencial interfacial efectivo para toda  $T > T_W$  puesto que la acción del campo, a grandes distancias, aporta un término  $\approx Hl$  a  $V_{ef}(l)$ . Cuando  $H \rightarrow 0$  se recupera la situación de mojado y  $l_{min} \rightarrow \infty$ .

## 2.7. Simulaciones Monte Carlo

Anteriormente hemos mencionado que, para estudiar el ferromagneto de Ising, hemos elegido hacer un análisis mecánico estadístico del sistema, para lo cual hallamos, en forma genérica, la función de partición a partir de la cual obtuvimos las magnitudes físicas que deseamos medir. Un primer inconveniente que se presenta a la hora de calcular explícitamente la función de partición es la gran cantidad de grados de libertad acoplados que posee el sistema, a pesar de ser finito. En otras palabras, intentar calcular esa función con desarrollos matemáticos representa una gigantesca empresa que incluso, hoy día, no ha podido ser concretada para el caso de Ising en tres dimensiones. Una forma de sortear esta dificultad es empleando métodos *Monte Carlo*. Éstas técnicas se basan en la resolución numérica de problemas que puedan ser interpretados de forma probabilística, es decir, que puedan ser transformados en problemas estocásticos [68]. En particular, para problemas de Mecánica Estadística en equilibrio, los métodos Monte Carlo aproximan las

---

de Cahn [24] y Nakanishi y Fisher [25], como veremos en más detalle más adelante.

soluciones exactas dadas por ecuaciones de la forma Ec. (2.7), con el promedio obtenido a partir de un subconjunto del espacio de fases que son usados como muestreo estadístico. Por lo tanto, los valores medios de un observable físico son estimados de la siguiente forma:

$$A(x) = \frac{\sum_{j=1}^{N_c} e^{-\mathcal{H}(x_j)/k_B T} A(x_j)}{\sum_{j=1}^{N_c} e^{-\mathcal{H}(x_j)/k_B T}}, \quad (2.54)$$

donde  $N_c$  es el número de configuraciones distintas del espacio de fases que tomamos para el muestreo. En principio se podría pensar que la mejor estrategia es tomar configuraciones del espacio de fases del sistema de forma aleatoria. No obstante, es posible demostrar [68] que existen métodos más eficientes a la hora de obtener un muestreo de configuraciones para realizar promedios. Uno de ellos es el que propusieron Metropolis et al., ver Ref. [69], donde sugieren no elegir estados  $\{x_k\}$  independientes entre sí sino construir un proceso de Markov, donde cada estado  $x_k$  se obtiene a partir de un estado anterior  $x_{k-1}$  con una probabilidad de transición  $W(x_{k-1} \rightarrow x_k)$ . Claramente, este proceso de Markov debe recuperar la distribución de equilibrio cuando se considere  $N \rightarrow \infty$ . La condición suficiente para este último requerimiento es que se cumpla el principio del balance detallado [70]

$$P_{eq}(x_k)W(x_k \rightarrow x_l) = P_{eq}(x_l)W(x_l \rightarrow x_k). \quad (2.55)$$

donde  $P_{eq}$  es la distribución de probabilidades de equilibrio que da la probabilidad de que el sistema esté en el estado  $x_k$ . Puesto que en el límite  $N_c \rightarrow \infty$ ,  $P_{eq}$  resulta la distribución de Boltzmann-Gibbs para el ensamble canónico, la anterior igualdad implica que

$$\frac{W(x_k \rightarrow x_l)}{W(x_l \rightarrow x_k)} = e^{-\frac{\delta\mathcal{H}}{k_B T}} \quad (2.56)$$

donde  $\delta\mathcal{H} = \mathcal{H}_l - \mathcal{H}_k$ . Claramente, la Ec. (2.55) sugiere que existe una arbitrariedad en la definición de  $W$  y la experiencia ha demostrado que una buena elección es

$$W(x_k \rightarrow x_l) = \begin{cases} e^{-\delta\mathcal{H}/k_B T} & \text{si } \delta\mathcal{H} > 0, \\ 1 & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

La implementación de éste procedimiento en el modelo de Ising consta en elegir un sitio de forma aleatoria y calcular la energía que es necesario para cambiar su estado. Si la diferencia de energía entre el estado final e inicial es negativa, se acepta cambio de estado, en cambio, si dicha diferencia es positiva el cambio de estado es aceptado con una probabilidad  $e^{-\delta\mathcal{H}/k_B T}$ . Para evaluar la aceptación del cambio de estado en este último caso, de forma aleatoria se toma un número,  $x$ , en el intervalo real  $[0, 1]$  y se lo compara con la probabilidad de cambio anteriormente mencionada. Si dicho número  $x < e^{-\delta\mathcal{H}/k_B T}$  se acepta el cambio, en caso contrario, se descarta dicho cambio y se vuelve a sortear otro sitio de la red para realizar el mismo procedimiento. Se dice que se ha realizado un paso Monte Carlo cuando se han realizado tantos sorteos como número de sitios tiene el sistema.

Finalmente, debemos mencionar que existen varias opciones a la hora de elegir un algoritmo adecuado para implementar los métodos Monte Carlo. En particular, si se estudian casos donde los campos aplicados son nulos y los campos superficiales son muy pequeños los algoritmos de Wolff [71] y Swendsen-Wang [72] resultan ser una excelente opción. Otra alternativa, reciente y que actualmente ha cobrado mucha notoriedad, es el algoritmo de Wang-Landau [73, 74], que ha sido exitosamente implementado para el estudio de la transición de localización de interfases con campos asimétricos [75]. No obstante, se ha encontrado que este muestreo presenta inconvenientes a la hora de estudiar transiciones de primer orden debido a la presencia de “barreras entrópicas” [76]. Por consiguiente, concluimos que el muestreo más adecuado para utilizar en las simulaciones es el de Metropolis. Podría argumentarse que lo más razonable es usar alguno de los algoritmos mencionados en el párrafo anterior puesto que a la hora de estudiar el sistema en ausencia de campos son más eficientes que el de Metropolis. No obstante, creemos que emplear un único muestro proporciona mayor consistencia al estudio puesto que evita hacer consideraciones a la hora de comparar resultados obtenidos a partir de algoritmos distintos, es decir, cuando se considera al sistema con o sin presencia de campos externos.

## 2.8. Descripción del sistema

### 2.8.1. Ferromagneto de Ising confinado en poros cuasi-cilíndricos

Para poder representar tubos o poros cuasi-cilíndricos de una forma simplificada, consideramos un disco bidimensional de radio  $R$ , donde los sitios forman una red triagular (ver Figura 2.13), que se replica axialmente  $n = L/a$  veces para obtener la red tridimensional deseada. Típicamente elegimos  $a = 1$  como espacio entre las réplicas sucesivas y una *relación de aspecto*  $L/R \equiv C = 12$ . Consideramos que esta proporción es adecuada para considerar al sistema como un tubo sin comprometer el carácter tridimensional del sistema. En otras palabras, si  $L \gg R$  el sistema podría presentar un *crossover* que manifieste comportamientos típicos de un sistema unidimensional. En cambio si  $R \gg L$ , esperamos observar un *crossover* con un sistema de dos dimensiones. Si bien estos comportamientos resultan atractivos para su estudio optamos por conservar una única relación de aspecto. Salvo los sitios ubicados en la superficie, todo el resto posee ocho primeros vecinos: seis de ellos pertenecen al mismo disco del sitio y los dos restantes pertenecen a las réplicas contiguas. Sobre el sistema se imponen condiciones de borde periódicas en los extremos del tubo con el fin de evitar efectos de borde no deseados, mientras que la superficie del tubo cuasi-cilíndrico se mantiene libre. Además, con el fin de simplificar el modelo, se considera que tanto la distancia entre vecinos como la interacción entre ellos es igual para todos los sitios pero, por supuesto, esta hipótesis puede ser relajada para representar una situación más general. También hemos asumido que cada sitio de la red es ocupado por un

espín que puede adoptar sólo dos orientaciones, a saber,  $s = \pm 1$ . Por lo tanto, el ferromagneto confinado que estamos modelando puede ser representado por un típico hamiltoniano de Ising tridimensional,  $\mathcal{H}$ :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{nm} S_n S_m \quad (2.57)$$

donde la suma que se realiza sobre los ocho primeros vecinos anteriormente mencionados se denota con  $nm$ . En este caso, hemos considerado que no actúan campos magnéticos sobre el sistema, pero los mismos podrían actuar sobre todos los sitios de la red, o sólo sobre los que conforman la superficie. En este punto es necesario definir cuál será la superficie del sistema puesto que en nuestro caso no es trivial. Dada la red que hemos considerado, si la superficie la definiéramos como el conjunto de sitios tales que su distancia respecto del centro del tubo fuera  $r = R$  tendríamos unos pocos sitios, separados por una longitud de arco mayor a la constante de la red, que cumplan con esta condición. Para evitar esto, y en virtud que usaremos sólo números enteros como radios de los tubos, consideraremos que la superficie está conformada por todos los sitios cuya distancia al centro,  $r$ , cumpla con  $R - 1 < r < R$ . De esta forma nos aseguramos que la superficie tenga continuidad y un número de sitios no despreciable frente al sistema. Podemos agregar, además, que los sitios que se encuentran en la superficie tienen una distribución de vecinos con lo cual los sistemas con los que trabajaremos serán cuasi cilíndricos.

Como hemos indicado anteriormente, estamos interesados en implementar el modelo de Ising en sistemas confinados con lo cual el sistema posee superficies. La presencia de estas superficies modifica el comportamiento crítico del sistema al generar nuevas topologías en los diagramas de fase. En particular, la aplicación de campos superficiales produce distintos fenómenos, como capilaridad y transiciones de mojado y localización-deslocalización de interfases, como veremos con más detalle en el Capítulo 4. Por lo tanto, el Hamiltoniano más general que describe los problemas que ahondaremos en este trabajo está dado por

$$\mathcal{H}_{Ising} = -J \sum_{i,j} s_i s_j - H \sum_i s_i - H_s \sum_{sup} s_j \quad (2.58)$$

donde  $H$  es el campo magnético aplicado y  $H_s$  es el campo superficial que actúa sólo en la superficie definida en el anterior párrafo,  $J$  es la constante de acoplamiento entre los primeros vecinos,  $s_i$ , que pueden tomar valores  $\pm 1$ .

### 2.8.2. Implementación computacional del sistema

Para el estudio del comportamiento crítico del sistema hemos elegido efectuar simulaciones tipo Monte Carlo haciendo uso del algoritmo de Metrópolis presentado en la Sección 2.7. Esto es, de todos los sitios de la red se selecciona uno de ellos al azar y se estima la probabilidad de cambiar la dirección del espín como  $p_{flip} = \exp(-\frac{\Delta\mathcal{H}}{k_B T})$ , donde  $\Delta\mathcal{H}$  es el cambio en la energía al realizar el cambio de

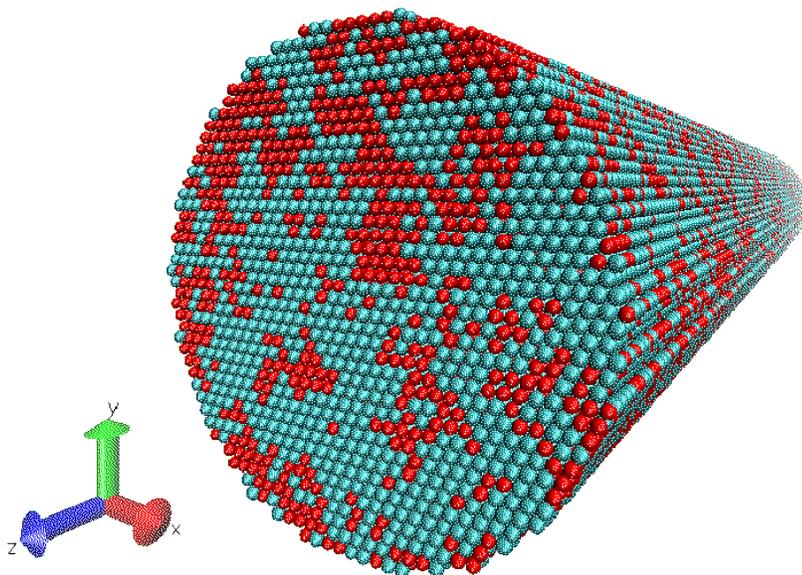


Figura 2.13: Típica instantánea obtenida durante la simulación numérica del sistema. La imagen corresponde a un tubo de radio  $R = 18$  y largo  $L = 12R$  donde el color de cada sitio indica el estado del mismo, es decir, de rojo los espines con estado “arriba” y de azul los espines con estado “abajo”. Para la visualización tridimensional hemos usado el *software* VMD [77].

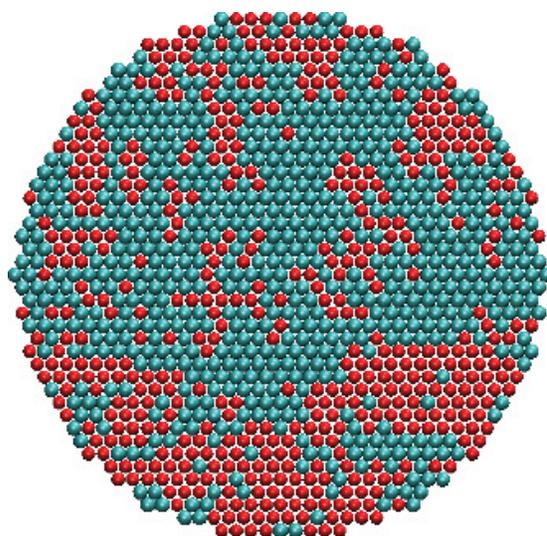


Figura 2.14: Sección transversal del tubo de radio  $R = 18$ . En cada sección los sitios conforman redes triangulares y los colores son empleados para diferenciar los espines con estado “arriba” de los espines con estados “abajo”. Notar que, salvo los sitios de la superficie, cada espín posee seis primeros vecinos.

dirección del espín. En particular,  $T$  se considera en unidades de  $J/k_B$ . Diremos que ha transcurrido un paso Monte Carlo (pMC) en el sistema cuando se hallan efectuado  $N_R L$  intentos de cambio de estado, donde  $N_R$  es el número de sitios pertenecientes a un disco de radio  $R$ . De este modo, durante un pMC cada sitio de la muestra es sorteado, en promedio, una vez.

Las simulaciones comienzan con una configuración de espines aleatoria donde los primeros  $N_D$  pMC son descartados para la medición de observables y se utilizan sólo para la termalización del sistema. En otras palabras, luego de  $N_D$  pMC el sistema ha alcanzado su estado estacionario. Para realizar las medidas en equilibrio, típicamente se efectúan simulaciones de  $N_T = 1 \times 10^6$  pMC y luego de descartar los primeros  $N_D = 5 \times 10^4$  pMC, los observables físicos detallados más adelante son medidos durante  $N_M = (N_T - N_D)$  pMC y almacenados para su posterior análisis. Las medidas son realizadas a temperaturas entre  $5,2 \leq T \leq 6,8$  y se han usado poros de diversos radios, a saber,  $R = 6, 9, 12, 18, 24$  y  $36$ . En la mayoría de las simulaciones se ha mantenido una relación de aspecto  $C = \frac{L}{R} = 12$  constante.

La magnetización por espín medida en la simulación se obtiene como la suma de todos los espines del sistema sobre el total de espines y es medida durante  $N_M$  pMC para obtener un valor medio,

$$\langle m \rangle = \frac{1}{N_S} \sum_{i,j,k} s(i, j, k) = \frac{1}{N_S} M_S \quad (2.59)$$

donde  $N_S \propto R^2 L$  es el número total de espines en la muestra y la sumatoria define  $M_S$ , la magnetización espontánea, Como usualmente ocurre en sistemas finitos para temperaturas menores a la crítica del sistema,  $T_C$ , a lo largo de la simulación la magnetización oscila entre valores cercanos a  $\pm M_S$ , por lo que el valor medido en la Ec. 2.59 se anula. Para superar esta limitación se suele también medir el promedio del valor absoluto de la magnetización,  $\langle |m| \rangle$ .

Otro observable relevante que es medido en el transcurso de la simulación es la susceptibilidad definida como la fluctuación del parámetro de orden:

$$\chi = \frac{N_S}{k_B T} (\langle M_S^2 \rangle - \langle M_S \rangle^2), \quad (2.60)$$

donde  $M$  es la magnetización total.

En las simulaciones, en cambio, para medir la energía, en unidades de  $J$ , se calcula la energía de interacción de cada espín con todos sus vecinos y se suma sobre todos los sitios de la red. A su vez, se realiza un promedio durante  $N_M$  pMC de esta cantidad:

$$E = \frac{1}{N_S} \sum_{i,j,k} E_S \quad (2.61)$$

con

$$E_S = \left\langle \frac{1}{N_S} \sum_{i,j,k} \sum_{\{i,j,k\}} -J_S(i, j, k) s(\{i, j, k\}) \right\rangle \quad (2.62)$$

donde las llaves indican que la suma se realiza sobre todos los vecinos del sitio ubicado en las coordenadas  $(i, j, k)$ . Como en el caso de la magnetización, también resulta útil medir la fluctuación de la energía interna del sistema, esto es, el calor específico,

$$C_V = \frac{N_S}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2). \quad (2.63)$$

Los sistemas de tamaño finito presentan dominios de distinta magnetización [10] por lo que la magnetización espontánea no da información alguna sobre la distribución de estos dominios. Por esto es conveniente estudiar cantidades como los perfiles de magnetización que dan el valor de la magnetización promedio para un radio interno  $0 < r < R$  del poro. Para ello se obtiene la magnetización de los  $N_r$  sitios que se encuentran a una distancia  $r$ , con  $r^2 = i(r)^2 + j(r)^2$  del centro del tubo y se promedia sobre el largo del tubo,  $L$ .

$$\langle m(r) \rangle = \left\langle \frac{1}{N_r L} \sum_{i(r), j(r), k} s(i(r), j(r), k) \right\rangle. \quad (2.64)$$

Cómo ya fue mencionado anteriormente, se espera que para temperaturas menores y cercanas a la  $T_C$  el sistema presenta un patrón inhomogéneo que consiste en dominios alternados de espín con orientación opuesta. El tamaño de estos dominios puede estimarse midiendo la correlación espacial de espines,

$$g(l) = \frac{1}{N_l} \sum_{i, j} \sum_{k=1}^{L/2} s(i, j, k) s(i, j, k + l), \quad (2.65)$$

donde  $N_l$  es el factor de normalización. Además, dado que los dominios anteriormente mencionados se distribuyen a lo largo del tubo, es natural calcular la correlación sólo en la dirección axial y no en la dirección radial ni tangencial.

# Capítulo 3

## Análisis de la criticidad del sistema en ausencia de campos

En este capítulo presentamos los datos obtenidos de las simulaciones numéricas donde se midieron los observables físicos mencionados en el capítulo 2 en equilibrio y en ausencia tanto de campos superficiales como de bulk. Como veremos en mayor detalle en las secciones de este capítulo, se logró determinar la temperatura crítica del modelo y verificar que éste se encuentra en la misma clase de universalidad que el ferromagneto tridimensional de Ising con red cúbica. Los resultados de este capítulo fueron publicados en [78].

Por otro lado, una vez conocida la temperatura crítica y haciendo uso de la dinámica crítica estimaremos los exponentes críticos del modelo y compararemos los resultados obtenidos con los exponentes utilizados en la primer parte del capítulo.

### 3.1. Medidas en equilibrio

#### 3.1.1. Determinación de la temperatura crítica

Comenzamos la caracterización del sistema estudiando la dependencia de la magnetización absoluta por espín,  $\langle |m| \rangle$ , con la temperatura para cilindros de distintos tamaños, como se muestra en la Figura 3.1. En todos los casos, la relación de aspecto entre el largo del tubo y su radio es  $R/L = 1/12$ . Como puede observarse, la magnetización correspondiente al tubo de radio  $R = 36$  presenta una rápida disminución para temperaturas cercanas pero menores a la crítica efectiva, cerca de  $T \sim 6,2$ . En cambio, para temperaturas mayores se observa apenas una pequeña desviación respecto de  $\langle m \rangle = 0$ . El comportamiento de esta curva es muy similar al presentado en la Figura 2.8 para un sistema infinito, y se debe a que el gran número de partículas del sistema es una buena aproximación del límite termodinámico. En efecto, a medida que reducimos el tamaño del sistema se observa, no sólo un aumento de la magnetización remanente para las temperaturas más altas consideradas sino también una caída mucho más suave en el valor de

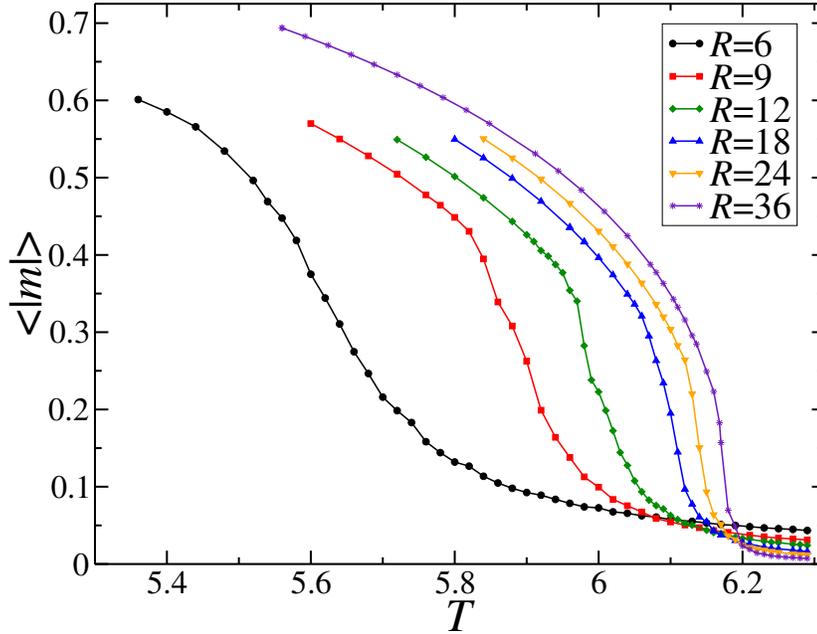


Figura 3.1: Gráficos de la magnetización absoluta por espín,  $\langle |m| \rangle$  en función de  $T$ , obtenidas para cilindros de diferentes tamaños. La relación de aspecto,  $C = R/L = 1/12$ , es la misma para todos los casos.

la magnetización al aumentar la temperatura. Además existe un corrimiento del punto de inflexión de las curvas, sugiriendo el desplazamiento de la temperatura crítica efectiva con el tamaño del sistema. Cabe destacar que la temperatura donde se observa la caída de la magnetización correspondiente al tubo con  $R = 36$  es una temperatura superior a las temperaturas críticas tanto del modelo de Ising tridimensional con red cuadrada como bidimensional con red triangular estimadas, respectivamente, en  $T_{SL_{3D}} = 4,51142(5)$  [63] y  $T_{triang_{2D}} = 3,6410$  [79]. Por supuesto, dado que los sitios de los poros estudiados en este trabajo tienen primeros vecinos adicionales respecto de los otros sistemas, es natural que la estimación de la temperatura crítica de la red empleada sea mayor que los casos mencionados. En efecto, la temperatura crítica efectiva para  $R = 36$ , que asumimos cercana a la temperatura crítica de nuestro modelo, es similar a  $T_{hipercubo} = 6,682(2)$  [80], la temperatura crítica del modelo de Ising tetradimensional de red rectangular en la que, como en nuestro caso, cada sitio posee ocho vecinos.

Las Figuras 3.2 y 3.3 muestran los gráficos de la susceptibilidad,  $\chi$ , y el calor específico  $C_V$ , en función de la temperatura para diferentes radios, respectivamente. Puede notarse que, en ambos casos, los picos no sólo coinciden aproximadamente con los valores de temperatura donde la magnetización cambia su concavidad sino que, además, los picos aumentan su tamaño significativamente cuanto mayor es el radio del tubo. Para el caso del calor específico, se observa una disminución en la suavidad del pico a medida que aumenta el tamaño de la muestra manifestando una reducción de los efectos de borde del sistema. En el caso de la susceptibilidad hay un claro aumento del valor máximo para tubos de

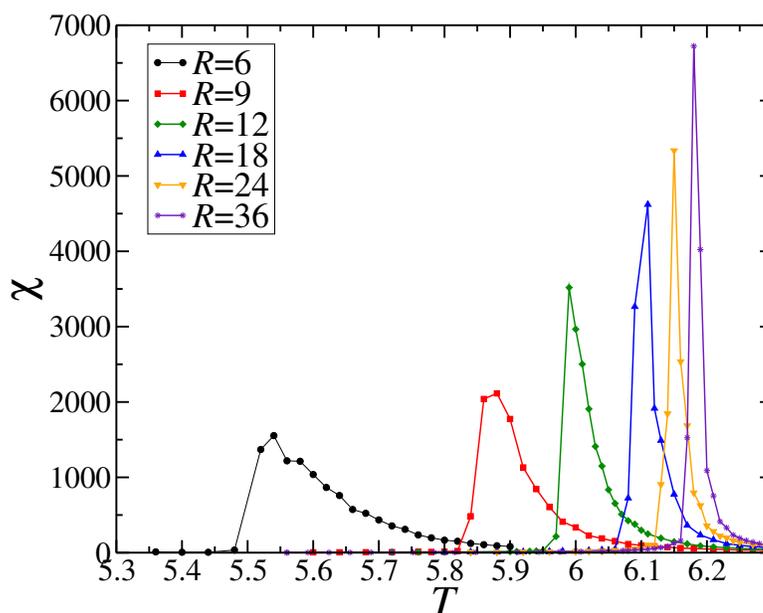


Figura 3.2: Gráficos de la susceptibilidad,  $\chi$ , en función de la temperatura  $T$  obtenida para cilindros de distintos tamaños. La relación de aspecto  $R/L = 1/12$  se mantiene constante en todos los casos. El corrimiento y tamaño de los picos se debe a los efectos de borde que se hacen menos evidentes cuanto mayor es el radio del tubo.

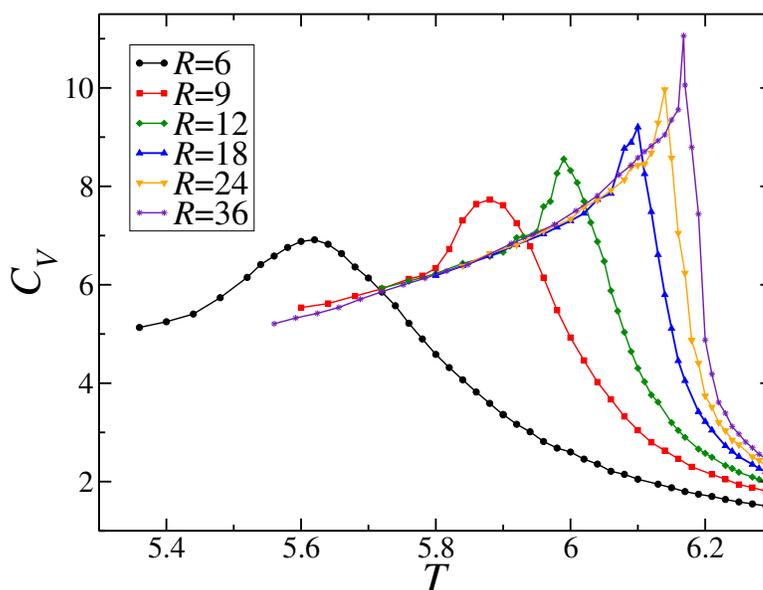


Figura 3.3: Gráficos del calor específico,  $C_V$ , en función de la temperatura  $T$  obtenida para cilindros de distintos tamaños. La relación de aspecto  $R/L = 1/12$  se mantiene constante en todos los casos. Así como en el caso de la susceptibilidad mostrada en la Figura 3.2, el desplazamiento de los picos se debe a los efectos de borde debido al tamaño del sistema.

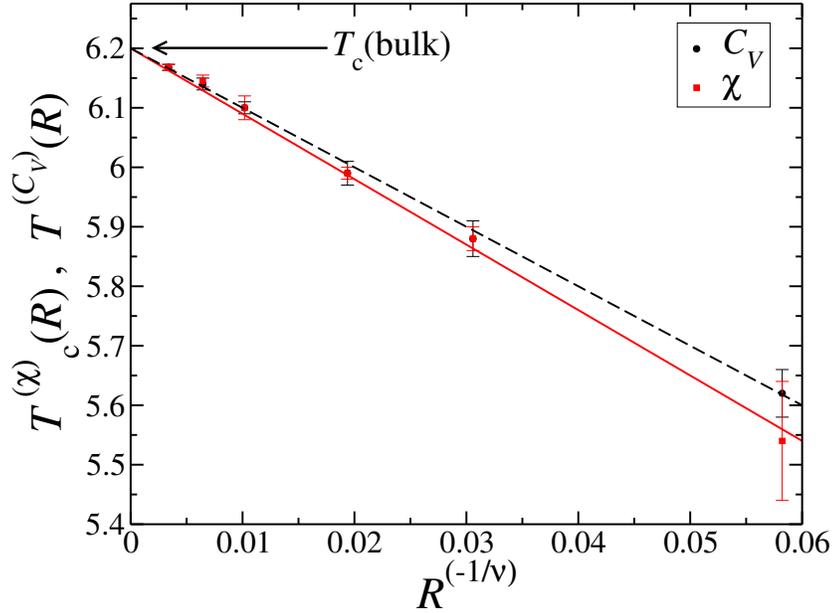


Figura 3.4: Gráficos de las temperaturas críticas efectivas obtenidas para la susceptibilidad,  $T_c^{(\chi)}(R)$ , y el calor específico,  $T_c^{(C_v)}(R)$ , cuadrados y círculos rellenos respectivamente, en función de  $R^{-1/\nu}$ . Hemos usado  $\nu = 0,63002(10)$  correspondiente al modelo tridimensional de Ising. Las líneas rectas corresponden a los mejores ajustes de los datos obtenidos, en virtud de la Ec. (2.33). La flecha indica el valor de la temperatura crítica, extrapolada al límite termodinámico, dada por  $T_c^{(\chi)} = 6,2(3)$  y  $T_c^{(C_v)} = 6,2(1)$  para la susceptibilidad y el calor específico, respectivamente.

mayor radio, poniendo en evidencia que las fluctuaciones aumentan con el tamaño del sistema. Esto evidencia que las fluctuaciones se ven suprimidas por la finitud del sistema cuando éste se acerca a su temperatura crítica.

Las temperaturas donde estos potenciales termodinámicos presentan picos son, justamente, las temperaturas críticas efectivas que denotaremos con  $T_c^{(\chi)}(R)$  y  $T_c^{(C_v)}(R)$  para la susceptibilidad y el calor específico, respectivamente. Como se sugiere en la notación adoptada, éstas temperaturas dependen del tamaño de la muestra y por lo visto en la Sección 2.4.1, una adecuada extrapolación al límite termodinámico nos permitirá determinar la temperatura crítica del modelo de Ising con nuestra red. Para ello, tomaremos el valor de cada temperatura crítica efectiva tanto para la susceptibilidad como para el calor específico y la graficaremos en función de  $R^{-1/\nu}$ , donde asumimos que nuestro modelo se encuentra en la clase de universalidad de Ising 3D, por ello utilizamos el valor  $\nu = 0,63002(10)$  [61]. Dichas temperaturas se muestran la Figura 3.4, con círculos llenos negros para el calor específico y cuadrados llenos rojos para la susceptibilidad. Notar que el error asociado a cada temperatura crítica efectiva está asociado al ancho del pico, que es menor para tubos de mayor tamaño. La curva negra punteada representa el ajuste de los datos correspondientes al calor específico, en

cambio la línea roja sólida, corresponde al ajuste de la susceptibilidad. En virtud de la Ec. (2.33), la ordenada al origen de los ajustes permiten estimar la temperatura crítica para cada conjunto de datos. Para el caso del calor específico se tiene que  $T_C^X = 6,2(3)$ , en tanto para la susceptibilidad,  $T_C^{Cv} = 6,2(1)$ , donde los errores que acompañan a las estimaciones de ambas temperaturas críticas provienen del ajuste lineal realizado sobre cada conjunto de datos. Como se puede observar, si bien las curvas poseen distintas pendientes, consecuencia de la discrepancia entre las temperaturas críticas efectivas para radios pequeños, las ordenadas al origen en ambos casos son compatibles. Si bien esta compatibilidad le da robustez al resultado se debe notar que el mejor ajuste tiene sólo una cifra significativa. En lo que sigue usaremos este valor para obtener el colapso de datos. Si el colapso de datos no es bueno, podremos reajustar el valor de  $T_C$  hasta obtenerlo y de esa forma refinar el valor de la temperatura crítica obtenido recientemente.

### 3.1.2. Verificación de relaciones de escaleo de tamaño finito

Con la estimación aproximada de  $T_C$  buscaremos el colapso tanto de las curvas de la magnetización como de la susceptibilidad presentadas en las Figuras 3.1 y 3.2, respectivamente. El propósito de esta búsqueda es doble: por un lado permitirá refinar el valor de  $T_C$ , puesto que el colapso es sensible al valor de la temperatura utilizada y por otro nos permitirá evaluar la validez de las relaciones de escala, Ecs. (2.34) y (2.35) presentadas en la Sección 2.4. Los colapsos de la magnetización y de la susceptibilidad se muestran en las Figuras 3.5 y 3.6, respectivamente. En este punto, vale la pena recordar que hemos asumido que el sistema pertenece a la clase de universalidad del modelo de Ising tridimensional y haremos uso de los valores reportados [61] para exponentes críticos, a saber,  $\beta = 0,3265(3)$ ,  $\nu = 0,63002(10)$  y  $\gamma = 1,2372(5)$ . Realizando una cuidadosa inspección encontramos que la calidad de los colapsos obtenidos permite mejorar la precisión del valor estimado anteriormente para la temperatura crítica en  $T_C = 6,208(4)$ , puesto que pequeñas y sistemáticas desviaciones son observadas para temperaturas diferentes. Por otro lado, los satisfactorios colapsos obtenidos no sólo avalan la elección de los exponentes críticos sino también el hecho de que debe mantenerse la relación de aspecto,  $C$ , constante, como ya hemos discutido en la Sección 2.4. De hecho, no fue posible realizar el colapso para curvas con distintas relaciones de aspecto.

Siguiendo con el estudio del comportamiento de las funciones de escala con la relación de aspecto, es de interés analizar la hipótesis de escaleo dada por la Ec. (2.39), donde se predice que, en el punto crítico,  $\langle M \rangle R^{\beta/\nu}$  tiene dependencia con la raíz cuadrada de  $C$ , en virtud de los conceptos desarrollados en la Sección 2.4. Como puede ser observado de la Figura 3.7, los datos obtenidos para diferentes tamaños pero con misma relación de aspecto se ubican sobre el mismo eje vertical, es decir  $\langle M \rangle R^{\beta/\nu}$  es prácticamente constante, en total acuerdo con los colapsos presentados anteriormente en la Figura 3.5. El mejor ajuste de estos

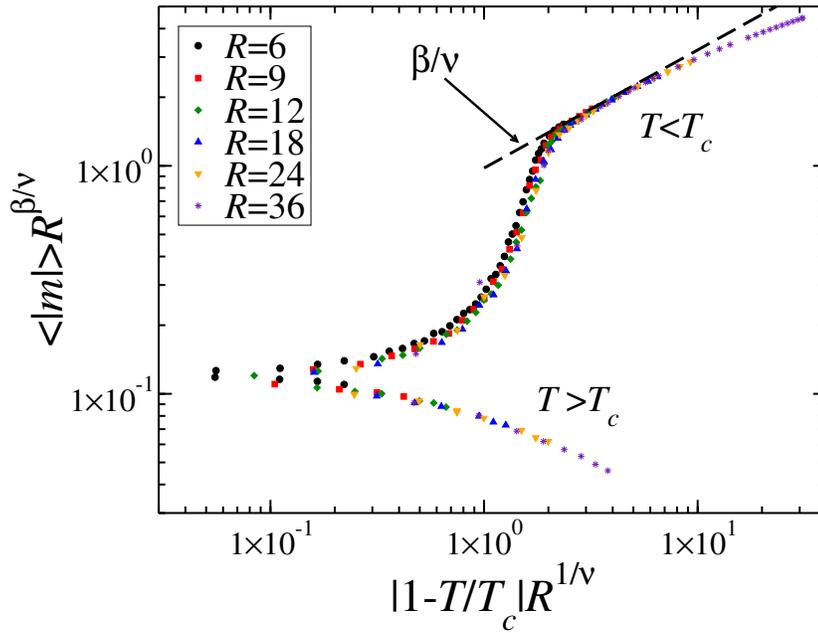


Figura 3.5: Gráfico escala doble logarítmica del escaleo de la magnetización absoluta por espín obtenidos según la Ec. (2.34) usando los datos presentados en la Figura 3.1, tomando  $T_C = 6,208$ ,  $\nu = 0,63002$  y  $\beta = 0,3265$ .

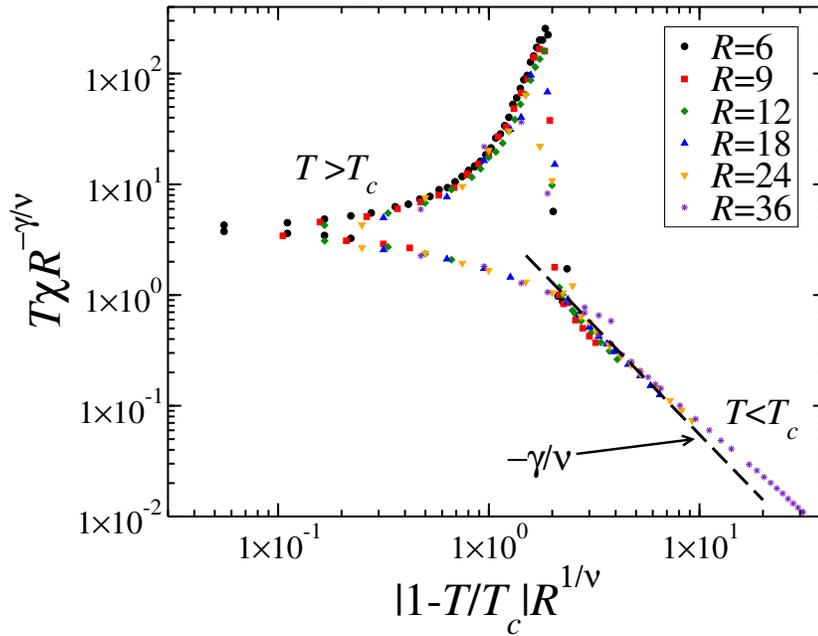


Figura 3.6: Gráfico escala doble logarítmica del escaleo de la susceptibilidad obtenidos según la Ec. (2.35) usando los datos presentados en la Figura 3.2, tomando  $T_C = 6,208$ ,  $\nu = 0,63002$  y  $\gamma = 1,2372$ .

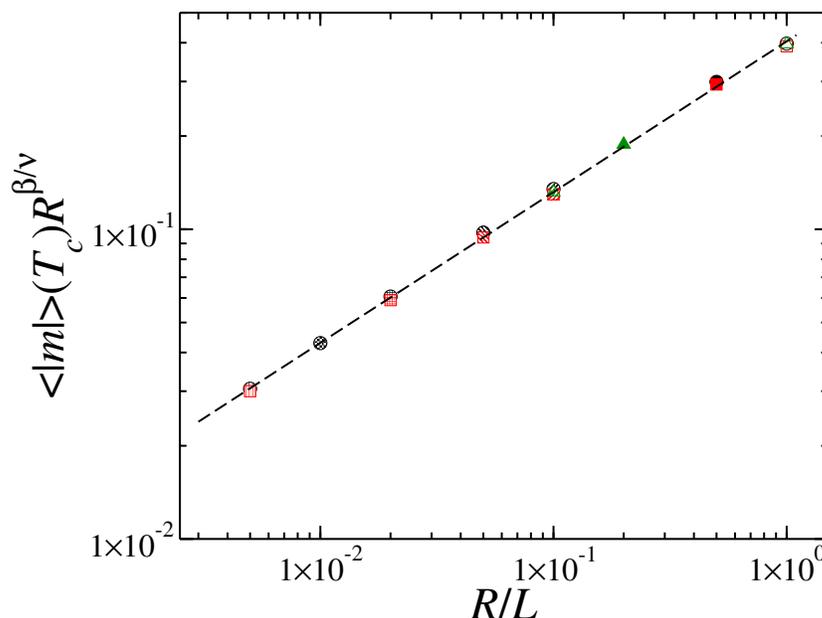


Figura 3.7: Gráfico escala doble logarítmica de la magnetización absoluta por espín escaleada,  $\langle |m| \rangle (T_C) R^{\beta/\nu}$  en función de la relación de aspecto  $C = R/L$  a  $T_C = 6,208$ . Los círculos, cuadrados y triángulos, corresponden a cilindros con radios  $R = 6, 9$  y  $12$ , respectivamente. La línea cortada representa el mejor ajuste de los datos y presenta una pendiente de  $0.486(6)$ . Las relaciones de aspecto usadas fueron  $R/L = 1, 1/2, 1/10, 1/20, 1/50, 1/100$  y  $1/200$ . Los exponentes críticos usados son los reportados [61] para el modelo de Ising tridimensional,  $\nu = 0,63002$  y  $\beta = 0,3265$ .

datos arroja una pendiente de  $0,486(6)$ , donde la incerteza refleja solamente errores estadísticos. Por lo tanto, podemos concluir que existe un excelente acuerdo con el comportamiento de escaleo predicho, teniendo en cuenta que no hemos considerado los errores en la determinación de  $T_C$  ni correcciones al escaleo.

Ahora analizaremos los datos correspondientes a las medidas de la función de correlación de a pares de espines obtenida en las cercanías del punto crítico. En la Figura 3.8 se muestran los gráficos de la función de correlación,  $g(l)$ , en función de la separación de los espines,  $l$ , en la dirección axial obtenidos para tubos de distintos tamaños. La caída exponencial de  $g(l)$  es verificada ajustando las curvas de acuerdo a la expresión de la Ec. (2.41) del Capítulo 2. De esta manera, es posible determinar las longitudes características,  $\xi(R)$ , que son graficadas como función del radio del poro,  $R$ , en el gráfico secundario de la Figura 3.8. Además, en la Figura 3.9 se observa que las curvas presentadas en la Figura 3.8 pueden ser colapsadas de acuerdo a la expresión de la Ec. (2.43) donde hemos usado que  $\eta = 0,003627$ , para el exponente asociado a correlaciones.

Como hemos discutido en la Sección 2.8, el decaimiento exponencial de  $g(l)$  se debe a la formación de dominios alternados que ocurren para temperaturas menores pero cercanas al punto crítico. Para poder observar estos dominios se realiza

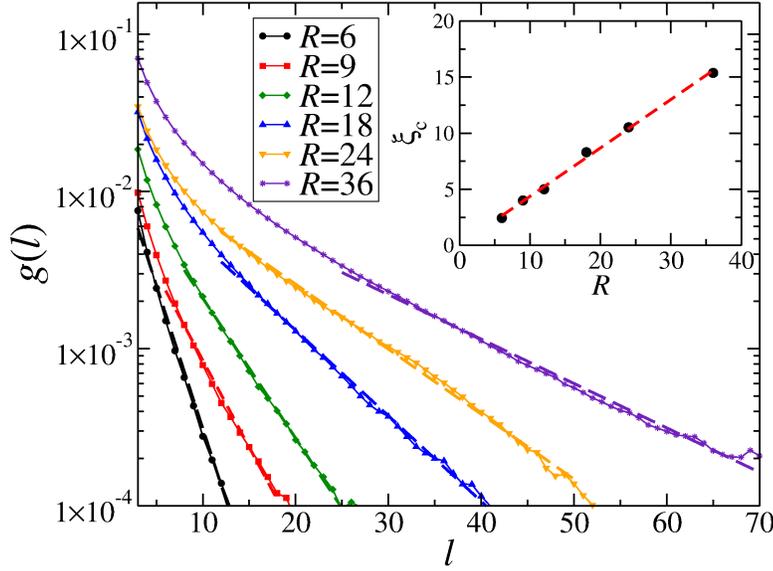


Figura 3.8: Gráfico en escala semi-logarítmica de la función de correlación,  $g(l) = \frac{1}{N_l} \sum_{k=1}^{L/2} s(k)s(k+l)$ , en función de  $l$ , la distancia axial entre espines, obtenidos a la temperatura crítica. En todos los casos se consideró la relación de aspecto  $R/L = 1/12$ . En virtud de la Ec. (2.17) se realizaron ajustes para cada curva, indicados con líneas cortadas en el gráfico principal, cuyas pendientes corresponden a las longitudes de correlación para cada cilindro,  $\xi(R)$ , que, dispuestas en el gráfico secundario muestran una dependencia lineal con el tamaño del sistema,  $R$ . La pendiente obtenida con un ajuste lineal es  $0.43(2)$ .

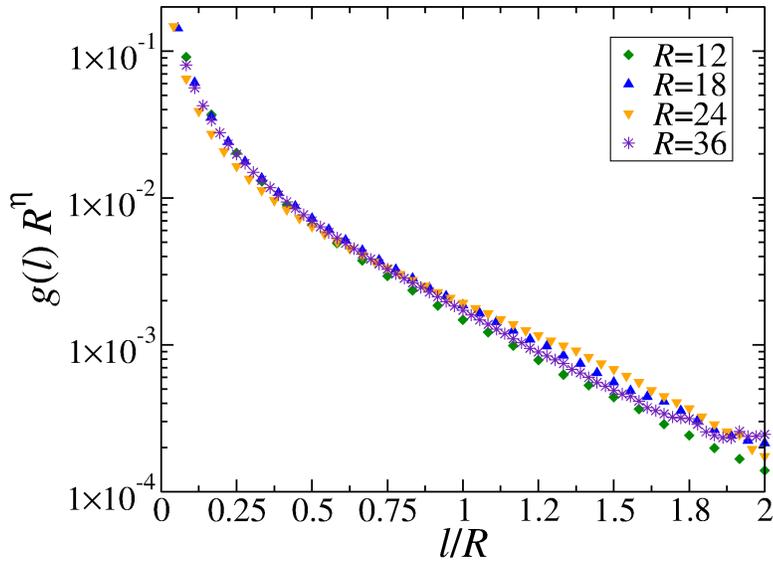


Figura 3.9: Gráficos de las funciones de correlación presentadas en la Figura 3.8 escaleados según la Ec. (2.43). Más detalles en el texto.

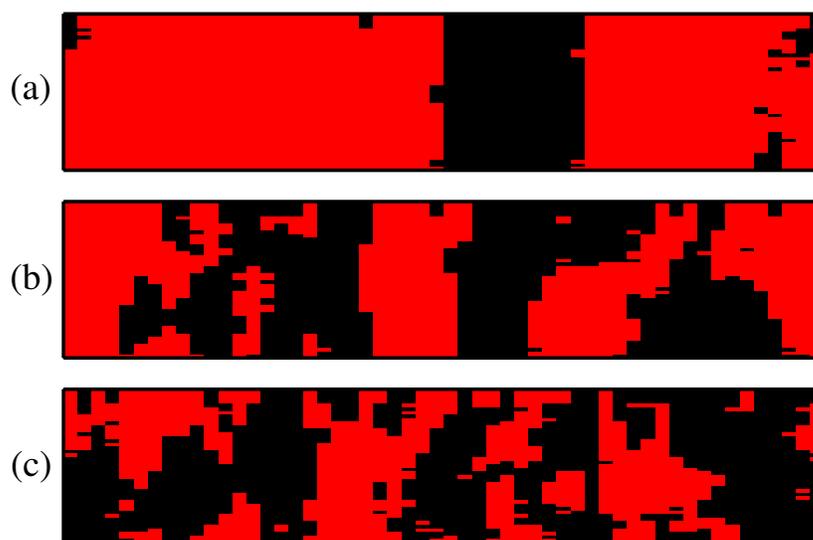


Figura 3.10: Típicas instantáneas de “coarse-grained” para un tubo de radio  $R = 18$  tomadas a diferentes temperaturas: (a)  $T = 6,08$ , (b)  $T = 6,10$  y (c)  $T = 6,28$ . Notar que a temperaturas cercanas a la crítica efectiva  $T_C(R = 18) \approx 6,1$ , el sistema exhibe un patrón multi-dominio, el cual no se observa para temperaturas mucho menores que  $T_C(R = 18)$ . El procedimiento para “coarse-grain” está detallado en el texto.

un procedimiento de *coarse-grained*, es decir, cada punto de las instantáneas mostradas en la Figura 3.10 representa el valor promedio de un segmento del tubo de largo  $l = 4$ , que luego es promediado en la dirección perpendicular a la sección del tubo. Este promedio no solo reduce el largo del tubo de  $L = 216$  a  $L_{CG} = 54$  en el caso del poro mostrado en la Figura 3.10, sino que además lo proyecta sobre un plano. A bajas temperaturas, Figura 3.10(a), se observa que la magnetización del cilindro es prácticamente uniforme, como es esperable para la fase ordenada. En particular los dominios que se observan se deben a que la magnetización es menora a la unidad. Para temperaturas próximas a la crítica efectiva comienza la formación de dominios de magnetización alternada, Figura 3.10(b). Finalmente, para  $T_C(R = 18) \approx 6,1$ , Figura 3.10(c), el sistema presenta un claro patrón de multidominios. Por lo tanto, dentro de éste último regimen, lejos de la fase ordenada, la distancia entre dominio está dada por  $\xi(R)$ .

Volviendo al comportamiento de la distancia característica de los dominios alternados, presentadas en el gráfico secundario de la Figura 3.8, el mejor ajuste de nuestros resultados sugiere que  $\xi(R) \propto R$ , donde la constante de proporcionalidad es  $B = 0,43(2)$ . Vale la pena mencionar que esta constante de proporcionalidad no puede ser obtenida por argumentos fenomenológicos de escaleo y depende de las condiciones de borde empleadas. En el caso de bandas bidimensionales,  $B$  puede ser o bien calculada utilizando técnicas de invarianza conforme [5, 67] o bien estimada con simulaciones tipo Monte Carlo [81]. De hecho, para este tipo de sistemas con condiciones de borde libre se tiene que  $B = 2/\pi \approx 0,63$  [67]. El

valor obtenido de  $B$  para tubos tridimensionales con condiciones de borde libre es ligeramente menor que el caso de las bandas bidimensionales y no tenemos referencia de estimaciones previas de esta constante para el caso tridimensional con la red empleada en este estudio. Sin embargo, para el caso de la red cúbica de dimensión  $L$  con condiciones de borde periódica, ha sido reportado [61] que  $\xi/L = 0,6431(1)$ . También vale notar que el valor estimado de  $B$  puede presentar una dependencia con la relación de aspecto finita usada en este trabajo.

### 3.1.3. Perfiles radiales de magnetización

Las Figuras 3.11 y 3.12 muestran los gráficos de los perfiles de magnetización a diferentes temperaturas para los casos de  $R = 6$  y  $R = 36$ , respectivamente. En el caso del poro más pequeño y para temperaturas bajas  $T < T_C(R = 6) \approx 5,58$ , se observa que la magnetización decrece monótonamente a medida que se consideran radios internos  $r$  cada vez más grandes, es decir, a medida que se acerca a la superficie del poro. No obstante, cuando se consideran temperaturas altas, es decir,  $T > 5,6$  en la Figura 3.11, la magnetización decrece suavemente. Por otro lado, para tubos más grandes  $R = 36$ , la magnetización se mantiene constante y cercana al valor de la magnetización espontánea para esa temperatura incluso para radios internos lejanos al centro del tubo, por ejemplo  $r = 20$  para  $T = 6,0$ . El valor de radio interno para el cual comienza la caída de la magnetización es mayor para temperaturas más bajas. Es decir, la caída en la magnetización ocurre sólo en los sitios más próximos a la superficie, por lo tanto la temperatura crítica efectiva es desplazada a menores valores, como es evidente del comportamiento de la magnetización absoluta presentada en la Figura 3.1.

La drástica supresión del orden cerca de la superficie del sistema es una característica esperada del comportamiento crítico de superficies [82, 83]. De hecho, es sabido que el sistema sufre una transición de fase denominada *ordinaria* cuando, al reducir la temperatura, el masivo se ordena y la superficie permanece desordenada incluso para  $T < T_C$ . Esta transición de fase tiene su origen en la falta de primeros vecinos de los sitios ubicados en la superficie del sistema. En otras palabras, el hecho que los espines localizados en la superficie del tubo tengan menos primeros vecinos, comparados con los ocho vecinos que poseen el resto de los sitios del sistema, suprime intensamente el orden en la superficie. Además, como consecuencia de este efecto, se observa no sólo una gran caída de la temperatura crítica efectiva sino también un desplazamiento de la magnetización del tubo a temperaturas más bajas, como es mostrado en la Figura 3.1. En el Capítulo 4 ahondaremos nuestro estudio de los fenómenos críticos que ocurren en la superficie.

Una cantidad característica de fenómenos críticos de superficie es la denominada *longitud de extrapolación*,  $\lambda$ , que se introduce como una constante en el término de superficie de la energía libre del modelo de Landau para ferromagneto semi-infinito [82]. En particular, este modelo de campo medio predice que cerca de la superficie, el parámetro de orden varía linealmente con la distancia a la superficie, como puede ser observado en los perfiles de magnetización de las

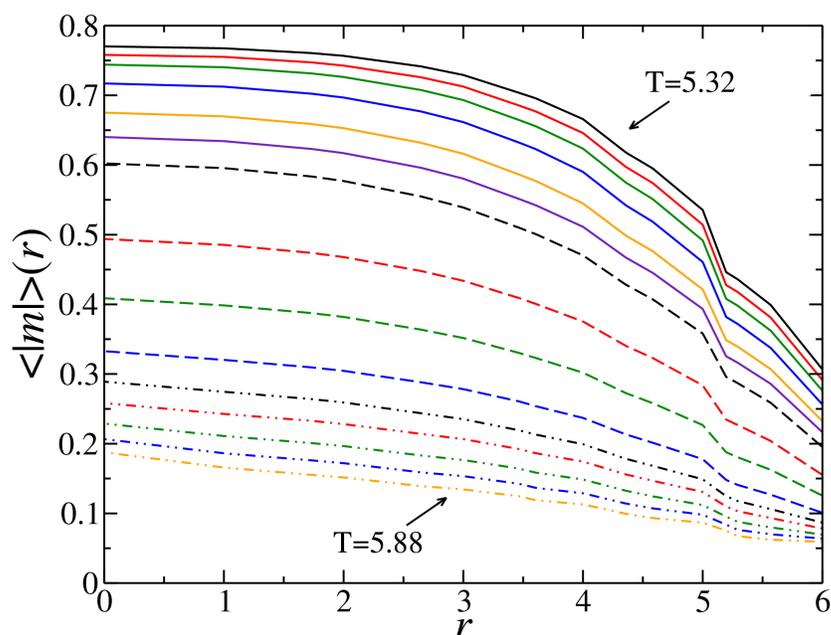


Figura 3.11: Gráfico del perfil de magnetización para un tubo de radio  $R = 6$  para temperaturas en el rango  $5,32 \leq T \leq 5,88$  donde la relación de aspecto es  $R/L = 1/12$ . En los perfiles de las temperaturas más bajas (curvas sólidas) consideradas se observa una fuerte supresión del orden cerca de la superficie mientras que para las temperaturas más altas (líneas rayadas con doble punto) el parámetro de orden descende aproximadamente de forma lineal con  $r$ .

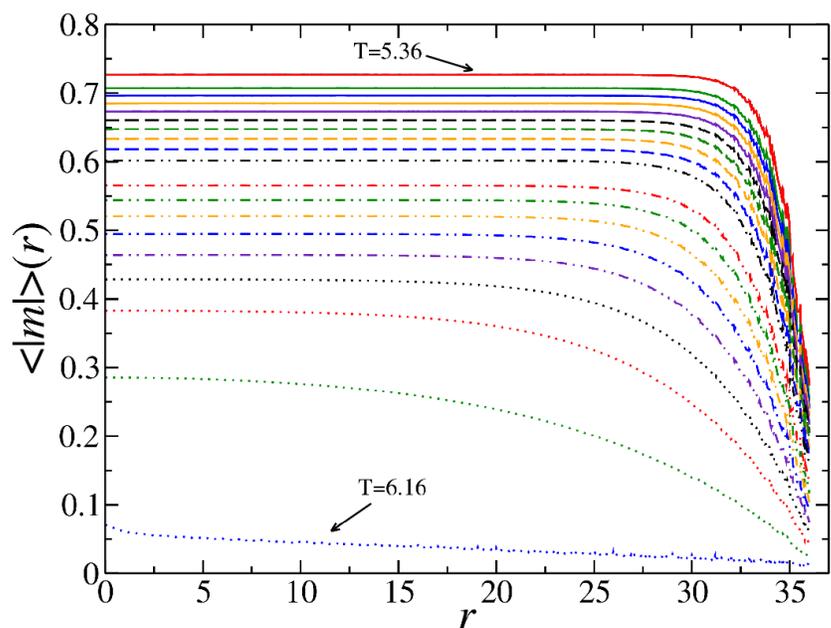


Figura 3.12: Perfiles de magnetización de un tubo de radio  $R = 36$  para temperaturas en el rango  $5,36 \leq T \leq 6,16$  con la relación de aspecto es  $R/L = 1/12$ . Con el aumento de la temperatura la magnetización en las capas internas del tubo se hace más chica, siendo del mismo orden que en la superficie para temperaturas muy próximas a la crítica  $T = 6,16$  (línea punteada azul).

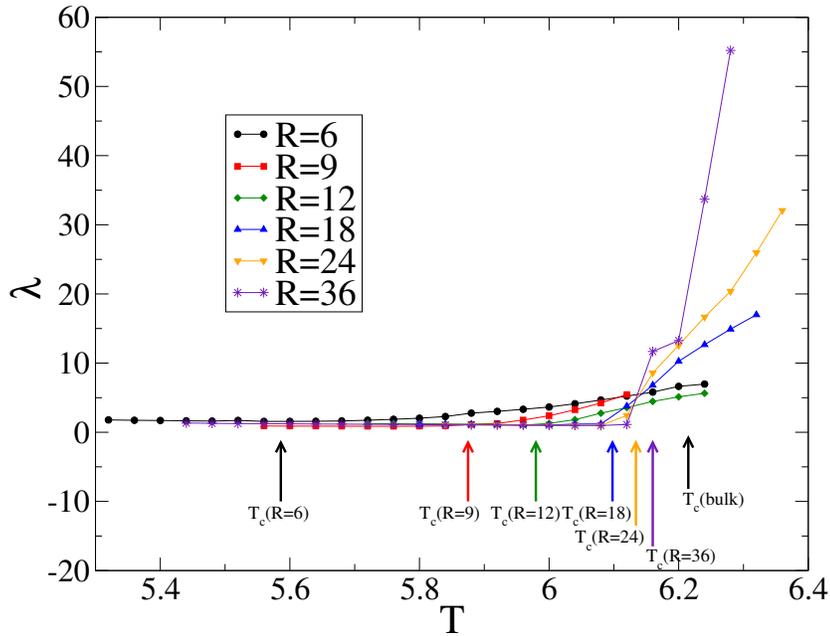


Figura 3.13: Gráficos de la longitud de extrapolación  $\lambda$  en función de la temperatura  $T$ , para poros de radios  $R = 6, 9, 12, 18, 24$  y  $36$ . Partiendo de bajas temperaturas, para todos los tamaños se observa que  $\lambda$  permanece constante hasta alcanzar la temperatura crítica efectiva, indicada para cada tubo por sendas flechas, a partir de la cual la longitud de extrapolación aumenta monótonamente. Este comportamiento muestra que si las fluctuaciones del sistema son despreciables la longitud de extrapolación es independiente de la temperatura.

Figuras 3.11 y 3.12. Es decir, si se realiza la extrapolación lineal del parámetro de orden más allá de la superficie del sistema, éste se anula a una distancia  $\lambda$  de la superficie [5, 83].

Como se discute en las Refs. [82] y [83], sólo en el contexto de campo medio, donde las fluctuaciones pueden ser despreciadas, tiene sentido considerar a  $\lambda$  independiente de la temperatura. Si el sistema está cerca del punto crítico, ésto no es más válido y debe considerarse realizar una extrapolación dependiente tanto de la temperatura como del tamaño del sistema. Este comportamiento se observa en la Figura 3.13 donde, para poros de distintos radios, se grafica  $\lambda$  en función de la temperatura. Si la temperatura es menor que la temperatura crítica, la longitud de extrapolación se mantiene plana para todos los tamaños, en concordancia con las predicciones de campo medio. Sin embargo, cuando se aumenta  $T$  a temperaturas cercanas y mayores a la temperatura crítica efectiva de cada poro,  $\lambda$  se incrementa. Además, el aumento de  $\lambda$  para poros más grandes es mayor, como claramente se observa en la Figura 3.13. Por otro lado, el valor de  $\lambda$  en la región donde es independiente de la temperatura es, para todos los poros, cercano a la separación de sitio en la red,  $a$ , como se espera para modelos de Ising de dimensión  $d$  lejos de la región crítica [84].

Podemos también hacer un análisis cualitativo de la supresión del orden en

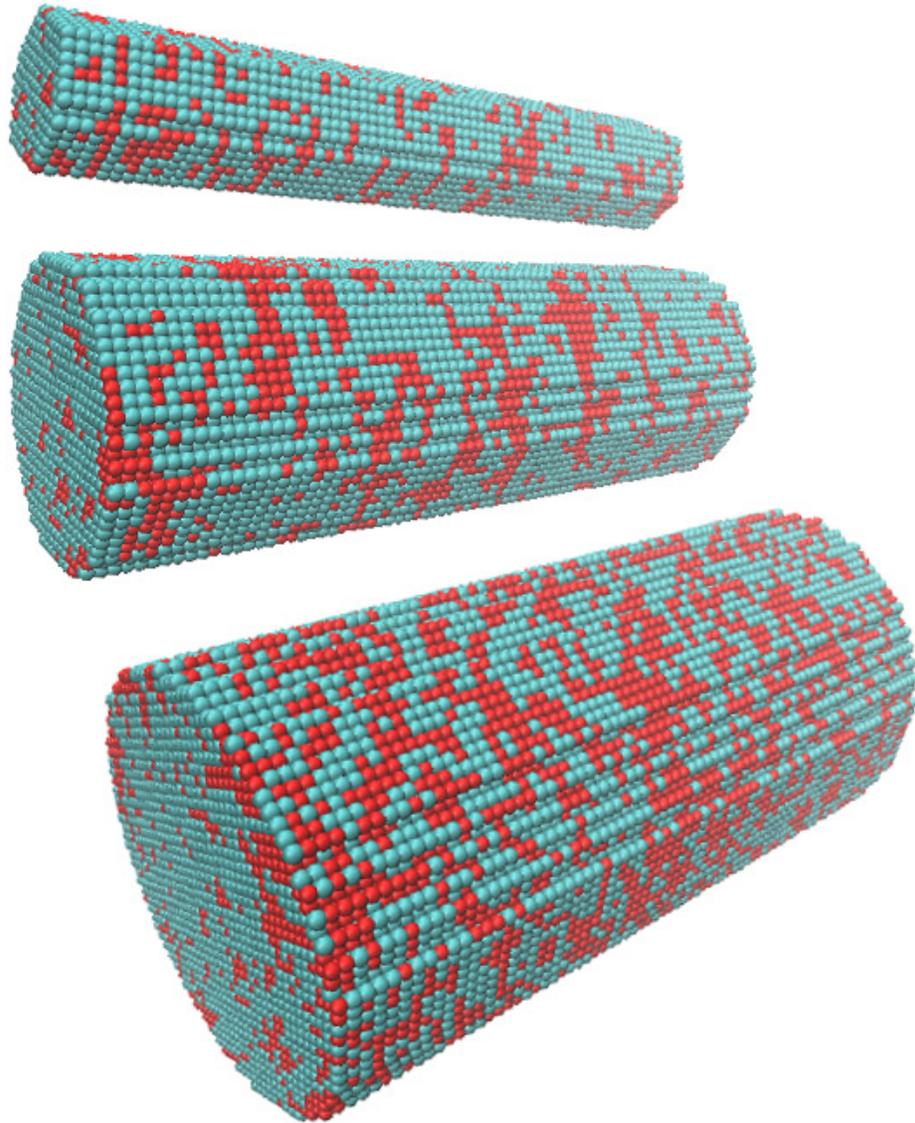


Figura 3.14: Instantáneas tridimensionales para un tubo de radio  $R = 18$  y relación de aspecto  $R/L = 1/12$  tomadas a  $T = 6,06 < T_C(R = 18) = 6,10$ . Los paneles superior y medios muestran cilindros internos del tubo al remover las capas con  $r > 6$  y  $r > 12$ , respectivamente. En el panel inferior se muestra la superficie externa del tubo,  $R = 18$ . Estas instantáneas permiten observar que la superficie externa no posee el orden presente en las capas internas, más evidente en el caso  $r = 6$ . Este comportamiento es consistente con los perfiles de magnetización de la Figura 3.12 donde una dramática caída de la magnetización es observada cerca de la superficie.

la superficie, para lo cual presentamos instantáneas tridimensionales del sistema, Figura 3.14, utilizando el software VMD [77], donde los dos diferentes colores usados en los sitios indican cada uno de los dos estados que puede tomar el

sitio. Con el objetivo de mejorar la visualización, se realizó un procedimiento de “coarse-grain” de forma tal que cada punto de la instantánea representa la magnetización promedio de un segmento de 4 sitios tomados en la dirección axial del poro. En este caso, hemos considerado un tubo de radio  $R = 18$ , por lo que este promedio reduce la longitud del poro mostrado en la Figura 3.14 de 216 a 54. Para poder estudiar cualitativamente los perfiles de magnetización como los presentados en las Figuras 3.11 y 3.12 eliminamos las capas externas del tubo de modo tal que, el desorden presente en la superficie  $r = 18$ , desaparece para radios internos  $r = 12$  y  $r = 6$ , como se muestra en los paneles medios e inferior de la Figura 3.14, respectivamente.

## 3.2. Dinámica crítica

### Marco teórico

Es conocido el hecho que los exponentes críticos son muy difíciles de medir. Si se intenta calcularlos analíticamente implica llevar a cabo complicados cálculos empleando herramientas del grupo de renormalización, en cambio experimentalmente existen varias dificultades como son la resolución del instrumental o los efectos debido a las impurezas. Además, cuando  $T \rightarrow T_C$ , el sistema tarda cada vez más en equilibrar. Debido a que la longitud de correlación diverge, las regiones del sistema donde hay fluctuaciones respecto del estado de equilibrio son cada vez más grandes, con lo cual toma más tiempo equilibrar el sistema. Es decir, como la correlación espacial abarca dominios muy grandes del sistema, éste requiere tiempos muy largos para equilibrar. Ésto se conoce como *critical slow down*. En particular, el tiempo que le toma equilibrar diverge como una ley de potencias por ello estos estudios dinámicos se conocen como *dinámica crítica*. Si bien ésto puede parecer una dificultad podemos usarlo a nuestro favor. En efecto, como veremos en los siguientes párrafos, la relajación que maniesta un sistema cuando se encuentra a la temperatura crítica permite estimar los exponentes críticos del modelo usado [85–87]. En este contexto, las simulaciones numéricas se ofrecen como una herramienta económica, puesto que dicha estimación se puede llevar a cabo sólo midiendo la evolución de los observables del sistema en los primeros tiempos de una realización. Una ventaja que presenta esta técnica es que las medidas se efectúan en los primeros pasos Monte Carlo cuando todavía los efectos de borde son despreciables, por tanto, se pueden usar sistemas pequeños para economizar el costo computacional.

Supongamos un sistema magnético que inicialmente se encuentra en un estado completamente ordenado, es decir, a una temperatura muy baja respecto de la crítica y luego es sumergido en un baño térmico a la temperatura crítica. Asumiendo que la red es suficientemente grande, cerca del punto crítico la magnetización puede ser escrita como [88]

$$M(t, \epsilon) = t^{-\frac{\beta}{\nu z}} F(t^{\frac{1}{\nu z}} \epsilon) \quad (3.1)$$

donde  $t$  es el tiempo transcurrido desde que comienza la relajación del sistema,  $\epsilon = 1 - \frac{T}{T_C}$  es la temperatura reducida,  $\beta$  y  $\nu$  los exponentes críticos de la clase de universalidad del sistema y  $z$  es el exponente crítico dinámico que caracteriza la dinámica del modelo. Vale la pena mencionar que la dinámica del sistema depende fuertemente, entre otras cosas, de la conservación del parámetro de orden. En particular, cuando los espines interactúan con el campo cristalino, como en nuestro caso, la magnetización total no se conserva y, como se detalla en la literatura [5], el exponente crítico es  $z = 2$ . Puesto que en la Ec. (3.1) estamos considerando que el sistema se encuentra a la temperatura crítica,  $\epsilon = 0$ , la magnetización se comporta como una ley de potencias en el tiempo:

$$M(t) \sim t^{-\frac{\beta}{\nu z}}. \quad (3.2)$$

Si  $\epsilon \neq 0$ , la ley de potencias se ve modulada por la función  $F(t^{\frac{1}{\nu z}} \epsilon)$ . La relación dada por la Ec. (3.2) sugiere que si medimos la evolución de la magnetización durante la relajación del sistema a la temperatura crítica, se puede determinar el exponente  $\frac{\beta}{\nu z}$ . Además, si consideramos la derivada logarítmica de  $M(t, \epsilon)$  encontramos otra ley de potencia cuyo exponente es  $\frac{1}{\nu z}$ :

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} M(t, \epsilon)|_{\epsilon=0} \sim t^{\frac{1}{\nu z}}. \quad (3.3)$$

Por otro lado, si consideramos el cumulante de Binder definido por

$$U = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3(\langle m^2 \rangle)^2} \quad (3.4)$$

podemos estimar el exponente crítico dinámico de forma independiente estudiando su evolución temporal dada por [89]

$$U(t) \sim t^{\frac{d}{z}} \quad (3.5)$$

donde  $d$  es la dimensión del sistema.

De esta forma hemos hallado un conjunto de leyes de potencia que permite definir un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas que nos permitirán calcular los exponentes críticos  $\beta$ ,  $\nu$  y  $z$ .

## Resultados

Para determinar los exponentes críticos se realizaron simulaciones en un tubo de radio  $R = 36$  cuya condición inicial fue fijada en  $m_0 = 1$ , midiéndose la magnetización y el cumulante para tiempos  $t = n^2$ , con  $n \in \mathbb{N}$ ,  $\mathbb{N}$  el conjunto de números naturales y  $t$  los pasos Monte Carlo. Se consideraron temperaturas próximas a la crítica estimada en la anterior sección, tanto mayores como menores, y se registró la evolución de los observables físicos comentados en la subsección anterior durante los primeros 10000 pMC.

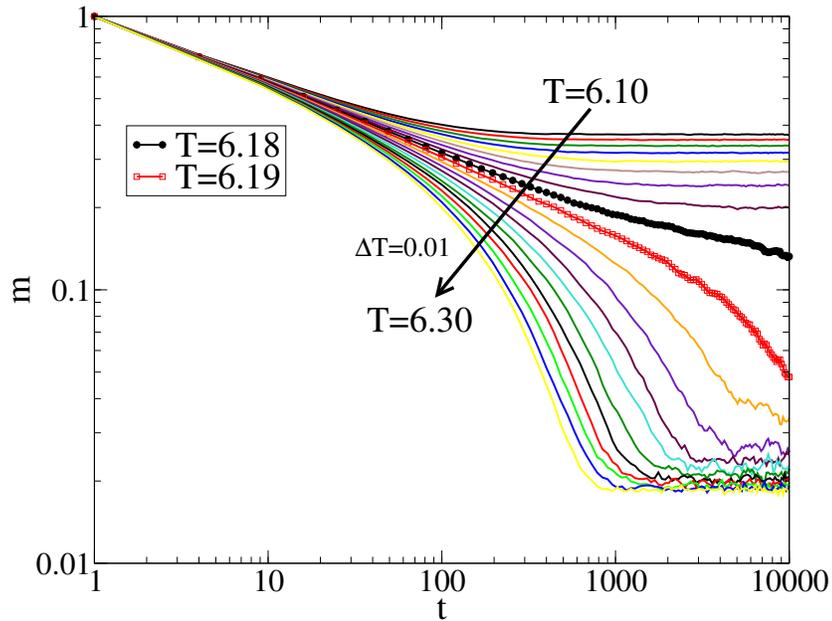


Figura 3.15: Gráficos de la magnetización en función del tiempo para un tubo de radio  $R = 36$  cuya condición inicial es  $m_0 = 1$ . Cada curva representa la relajación del parámetro de orden cuando el sistema relaja en un baño térmico a distintas temperaturas entre  $T = 6,10$  y  $T = 6,30$ . La flecha indica el aumento de la temperatura y  $\Delta T$  representa la diferencia de temperatura entre curvas contiguas.

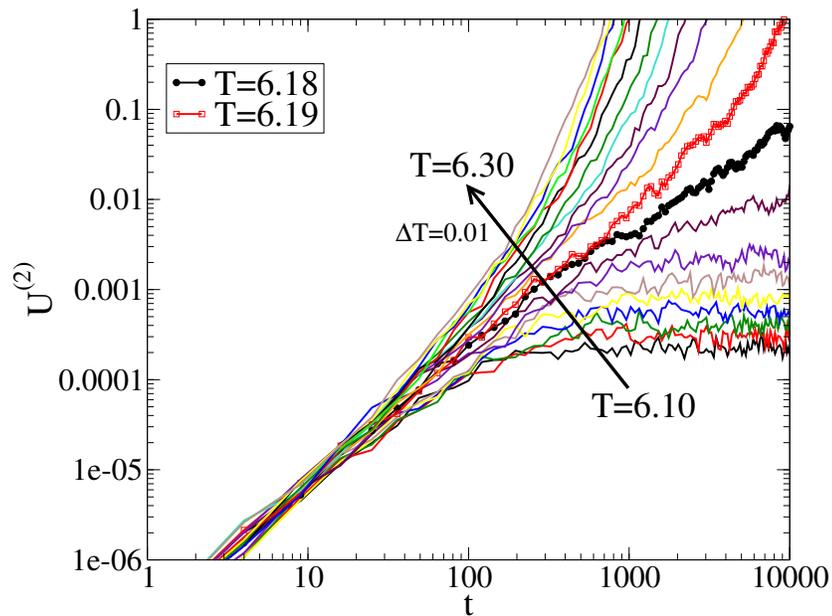


Figura 3.16: Gráficos del cumulante de Binder en función del tiempo para un tubo de radio  $R = 36$  cuya condición inicial es  $m_0 = 1$ . Cada curva representa la evolución temporal del cumulante cuando el sistema relaja en un baño térmico a distintas temperaturas entre  $T = 6,10$  y  $T = 6,30$ .

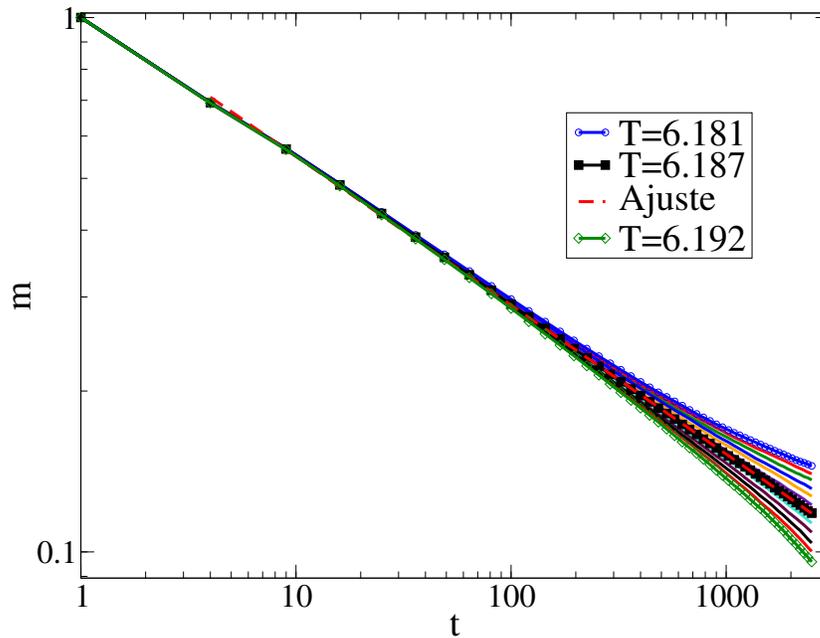


Figura 3.17: Ajuste del exponente  $\frac{\beta}{\nu z}$ . La temperatura correspondiente al mejor ajuste es  $T = 6,187$ . Para el resto de las temperaturas se observa un claro apartamiento del comportamiento de ley de potencias esperado.

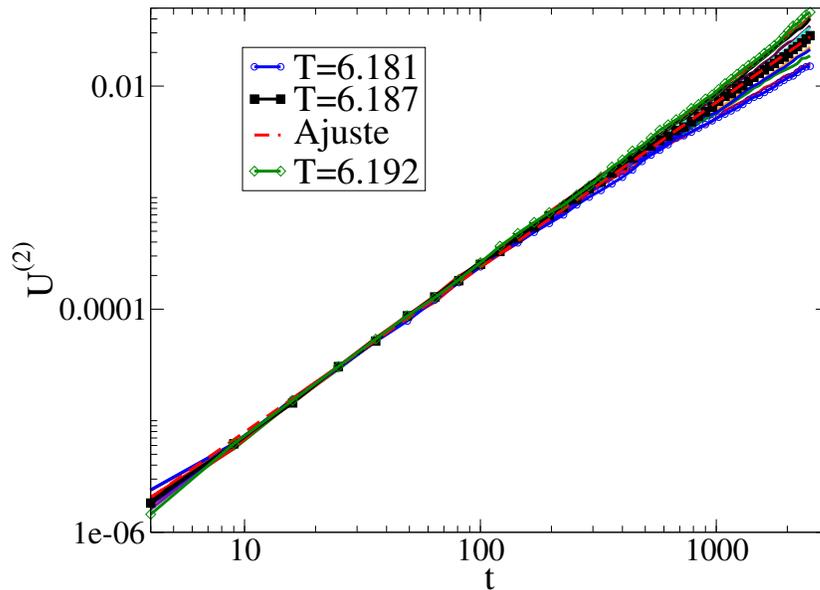


Figura 3.18: Ajuste del exponente  $\frac{d}{z}$ . La temperatura correspondiente al mejor ajuste es  $T = 6,187$ . Para el resto de las temperaturas se observa un claro apartamiento del comportamiento de ley de potencias esperado.

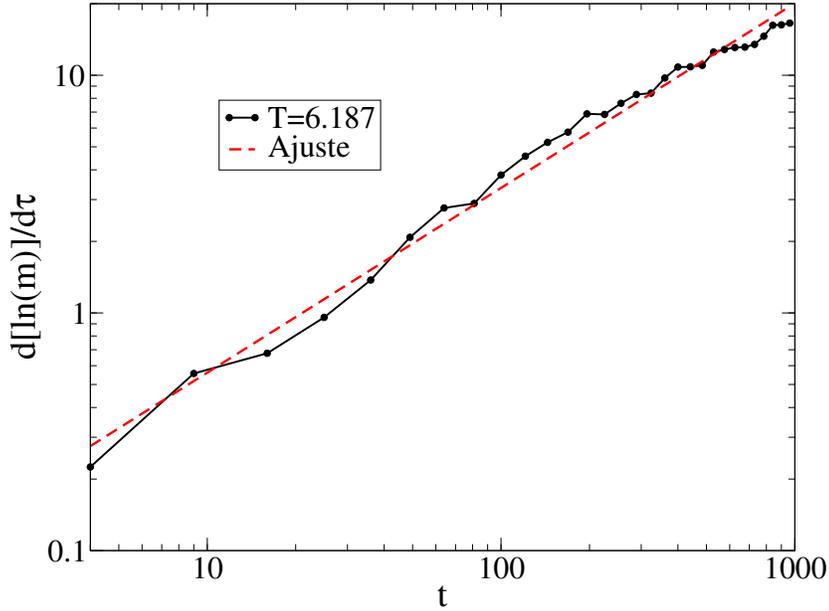


Figura 3.19: Ajuste del exponente  $\frac{1}{\nu z}$  obtenido al calcular la derivada logarítmica de la magnetización presentada en la Figura 3.17.

En la Figura 3.15 se observa que para tiempos mayores a  $t = 100$  y temperaturas menores a  $T = 6,18 < T_C$ , la magnetización equilibra en el valor de la magnetización espontánea a esa temperatura, en cambio para temperaturas mayores a  $T = 6,19$  continúa descendiendo su valor aunque sin alcanzar el desorden completo debido a los efecto de borde ya observados en la anterior sección. Para todas las temperaturas consideradas existe una clara desviación del comportamiento tipo ley de potencias, que se encuentra entre  $T = 6,18$  y  $T = 6,19$ . La evolución temporal del cumulante, ver Figura 3.16, presenta un comportamiento análogo: tanto para temperaturas mayores a  $T = 6,19$ , como para las menores a  $T = 6,18$ , no se observan leyes de potencias. Se llevó a cabo un barrido de temperaturas más fino entre  $T = 6,18$  y  $T = 6,19$ , considerando temperaturas distantes en un milésimo. Tanto para el parámetro de orden como para el cumulante, se encontró que el mejor ajuste a una ley de potencias corresponde a  $T = 6,187$  (ver Figuras 3.17 y 3.18). Las pendientes obtenidas fueron

$$\frac{\beta}{\nu z} = 0,256(1) \quad (3.6)$$

y

$$\frac{d}{z} = 1,45(1) \quad (3.7)$$

donde el número entre paréntesis indica el error correspondiente al ajuste de la pendiente.

Por otro lado, se calculó el logaritmo de la magnetización y se realizó la derivada de éste en forma numérica. Para cada valor de  $t$ , se tomó el logaritmo de la magnetización correspondiente a dos temperaturas, una menor que la crítica

Exponente	Valor estimado	Valor reportado [61]
$\beta$	0.328	0.3265
$\nu$	0.636	0.6301
$z$	2.07	2.06

Cuadro 3.1: Tabla con los valores de los exponentes críticos obtenidos con los ajustes de las leyes de potencias mostradas en las Figuras 3.17, 3.18 y 3.19.

y otra mayor, pero ambas próximas y equidistantes de  $T_C$ . Luego, se evaluó el cociente de la diferencia entre dichos logaritmos y la diferencia entre las temperaturas consideradas. En la Figura 3.19 se muestra el ajuste de la curva obtenida, cuya pendiente en el gráfico doble logarítmico es

$$\frac{1}{\nu z} = 0,76(2). \quad (3.8)$$

Resolviendo para  $z$ ,  $\beta$  y  $\nu$  se obtienen los resultados presentados en el Cuadro 3.1, donde además están contrastados contra valores reportados en la literatura [61]. Como puede observarse los valores obtenidos no se apartan significativamente de los valores reportados en la literatura, obtenidos por teoría de renormalización para redes rectangulares. La ventaja en la estimación de los exponentes críticos empleando dinámica crítica se basa en la simplicidad del método, puesto que basta con medir la evolución temporal de observables del sistema que se ejecuta de forma sencilla en una simulación computacional sin la necesidad de una gran cantidad de recursos computacionales.

Nos gustaría finalizar esta subsección haciendo un comentario sobre los exponentes obtenidos. En una primera instancia, los observables físicos, como la magnetización por espín, se medían considerando todos los sitios de la red. Sin embargo, no sólo se presentaba una gran dificultad para obtener leyes de potencia, sino que éstas ocurrían a temperaturas distintas para cada observable físico. En estas condiciones resultaba imposible obtener estimaciones aceptables de los exponentes críticos. Estudiando los perfiles de magnetización en función de los pasos Monte Carlo (pMC), ver Figura 3.20, observamos que la relajación en la superficie es mucho más violenta que en las capas internas del tubo. La diferencia entre la evolución de la magnetización superficial y la magnetización del resto del sistema era la responsable de las dificultades antes mencionadas. En efecto, al calcular los promedios de la magnetización discriminando los sitios superficiales no solo la magnetización y el cumulante se comportaban como leyes de potencia a la misma temperatura sino que la estimación de los exponentes críticos se acercó sensiblemente a los valores actualmente aceptados. Puede notarse que para  $t > 100$  pMC la magnetización superficial ha saturado a su valor de equilibrio, en tanto las capas internas siguen relajando pero más lentamente en relación a los primeros pMC. Esto puede haber sido el causante de las distorsiones en la relajación del parámetro de orden considerado inicialmente.

Por otro lado, el análisis de los perfiles radiales planteó el interrogante de la forma en la que la magnetización superficial relaja. Empleando consideraciones

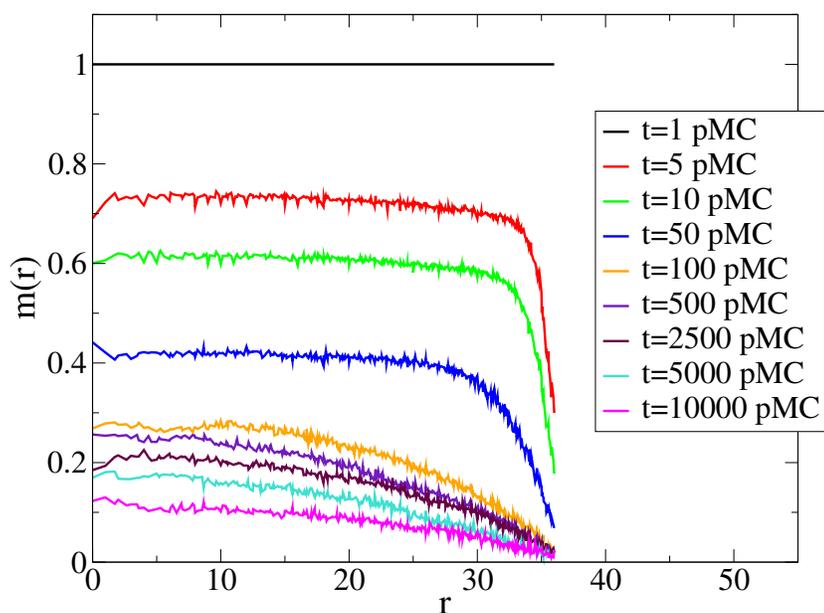


Figura 3.20: Evolución de los perfiles radiales para un tubo de radio  $R = 36$  a  $T = 6,187$ . El sistema parte de la condición inicial todos los espines positivos pero en unos pocos pasos Monte Carlo sufre una importante caída que es mucho más violenta en la superficie. Para  $t > 100$  pMC la evolución es mucho más lenta en las capas internas del tubo, sin embargo, para el mismo rango de pMC la magnetización superficial ya ha saturado.

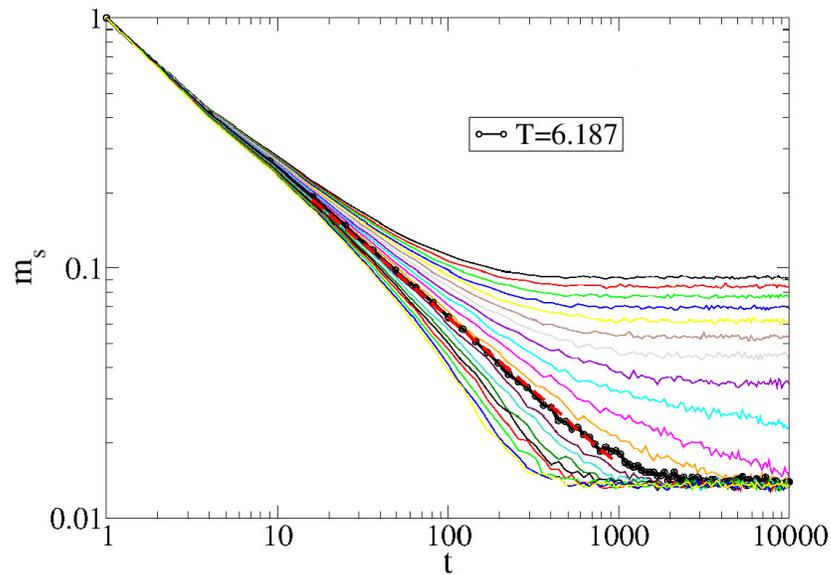


Figura 3.21: Magnetización superficial  $m_s$  en función de los pasos Monte Carlo para el mismo rango de temperaturas de la Fig. 3.15. Para  $T = 6,187$  se observa una disminución de  $m_s$  tipo ley de potencias cuando  $t < 1000$ . Para  $t > 1000$  la magnetización superficial está saturada a pesar que la magnetización de bulk continua relajando (ver Figura 3.15).

análogas a las utilizadas en el *bulk* del sistema se estudió la evolución de la magnetización superficial, ver Figura 3.21. En este gráfico puede observarse que para  $T = 6,187$  la relajación de la magnetización superficial  $m_s$  sigue una ley de potencias de cuya pendiente es posible estimar el exponente crítico de la magnetización superficial  $\beta_1 = 0,59(3)$ . Este valor es aceptable puesto en las cercanías del punto crítico, las fluctuaciones generan un complicado comportamiento en el parámetro de orden superficial  $m_s$ , dando como resultado un exponente crítico que puede variar continuamente en el intervalo  $\frac{1}{2} < \beta_1 \leq 1$  [90].



# Capítulo 4

## Transición de mojado en sistemas finitos

En el capítulo anterior observamos que, a una dada temperatura, la superficie presenta mayor desorden que el interior del tubo. En dicha parte de la tesis, argumentamos que esto se debía a la falta de primeros vecinos de los sitios superficiales, no obstante, esta característica está contenida en una fenomenología más rica descrita por los fenómenos críticos de superficie. Además, la incorporación de campos que actúan sobre la superficie abre la puerta a nuevos y más complejos comportamientos que abordaremos en este capítulo. En efecto, estudiaremos el efecto que genera la superficie sobre las transiciones de fase de un modelo de Ising tridimensional con red triangular. Comenzaremos presentando la fenomenología conocida en sistemas semi-infinitos, por ejemplo, cuando un sustrato es mojado por un líquido en equilibrio con su vapor y contrastaremos estos resultados con el análisis hecho de las simulaciones que realizamos. En particular, comenzaremos estudiando cómo es afectada la curva de coexistencia entre las fases de espín arriba y espín abajo por la presencia de campos superficiales y verificaremos, además, si ésta satisface la ecuación de Kelvin y cumple con las relaciones de escala para el campo y la temperatura crítica.

Por otro lado, exploraremos extensivamente el espacio  $T - H - H_s$  para tubos de radios  $R = 12$  y  $R = 24$ . Analizando cuidadosamente los perfiles de magnetización, determinaremos la presencia de interfases en el sistema y localizaremos las transiciones de mojado, o más precisamente, las precursoras de las transición de mojado que se observan cuando  $R \rightarrow \infty$ . De esta forma, definiremos los diagramas de fase para varios valores de campos magnéticos.

### 4.1. Descripción fenomenológica de mojado

Consideremos un sustrato sólido, que no sublima, sobre el cual se deposita una gota de un líquido que está en equilibrio con su vapor. Como es sabido, la gota de líquido moja la superficie. No obstante, para ser exactos, el término “moja” no describe adecuadamente la situación ya que, dependiendo de las condiciones

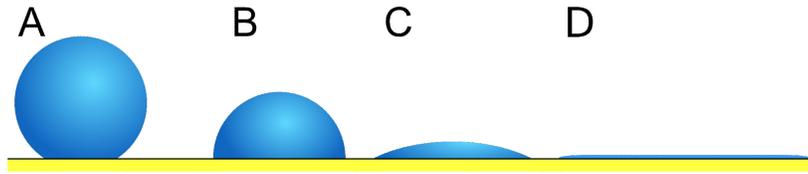


Figura 4.1: Esquema de una superficie mojada por un líquido. En el caso *A*, la gota no moja el sustrato, en cambio en los casos *B* y *C* lo moja parcialmente. En *D* la gota moja completamente la superficie desparramándose sobre la misma y formando una película macroscópica.

en las que se realiza esta experiencia, el líquido se acomodará sobre el sustrato de tres maneras distintas. Si sobre la superficie sólida se forma una película macroscópica y homogénea de líquido, se dice que la superficie está *completamente mojada*. Si por el contrario, se observa la formación de gotas, se dice que el líquido *moja parcialmente* la superficie. Se observa también el caso extremo en donde el líquido no moja la superficie (ver Figura 4.1). Existe una forma de caracterizar cuantitativamente estas situaciones. Como se observa en la Figura 4.1, es posible definir un *ángulo de contacto*,  $\Theta$ , entre la superficie de la gota y el sustrato. Éste último estará parcialmente mojado cuando  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ , representado por los paneles *B* y *C* de la Figura 4.2. Los casos extremos  $\theta = 0^\circ$  y  $\theta = 180^\circ$  corresponden a superficie completamente mojada y no mojada, respectivamente, y pueden observarse en los paneles *A* y *D*. Es posible vincular el ángulo de contacto con las propiedades de las fases presentes a través de la *ecuación de Young* [91]:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}, \quad \text{con} \quad \sigma_{sg} \leq \sigma_{sl} + \sigma_{lg}, \quad (4.1)$$

donde  $\sigma_{sg}$  es la tensión superficial entre el sustrato y el gas,  $\sigma_{sl}$  entre el sustrato y el líquido y  $\sigma_{lg}$  entre el líquido y el gas. Las tensiones superficiales tienen su origen en la descompensación de fuerzas sobre las partículas del fluido que se encuentran en la superficie: si consideramos un elemento de volumen del líquido observaríamos que las partículas que lo conforman están distribuidas de forma uniforme y homogénea e interactúan entre ellas a través de fuerzas tipo van der Waals. Esto significa que cada partícula es atraída por sus vecinas, en promedio, de forma isotrópica y homogénea. Sin embargo, aquellas partículas ubicadas en la superficie carecen de vecinos más allá de la interfase y como consecuencia reciben una fuerza neta en dirección hacia el centro del fluido. La respuesta macroscópica del fluido a esta descompensación de fuerzas que sufren algunos de sus componentes es minimizar la superficie con lo cual habrá una menor cantidad de partículas descompensadas. De esta forma, la tensión superficial es una medida de la energía necesaria para aumentar el área de la superficie del líquido. Es posible también hacer una interpretación mecánica de las tensiones superficiales, como lo indica su nombre. En efecto, se puede considerar que el punto donde conviven las tres fases, es decir, el sustrato, el líquido y el vapor, se encuentra en equilibrio debido a la acción de tres fuerzas, indicadas por las flechas en la Figura 4.2.

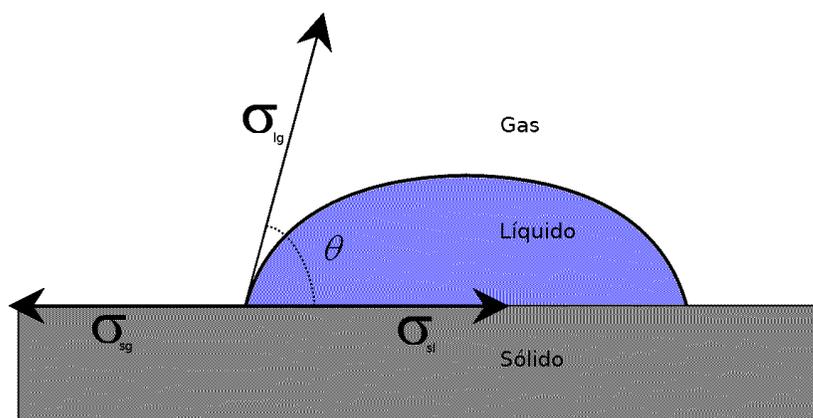


Figura 4.2: Perfil esquemático de una gota macroscópica de líquido coexistiendo con su vapor sobre un substrato parcialmente mojado por ésta. El punto de contacto entre las tres fases se encuentra en equilibrio mecánico, respecto de la superficie, como consecuencia de la competencia entre las tensiones superficiales  $\sigma_{sg}$ ,  $\sigma_{lg}$  y  $\sigma_{sl}$ . Esta interpretación mecánica permite definir el ángulo de contacto,  $\theta$ , entre el substrato y la superficie de líquido.

Considerando nuevamente la Ec. (4.1), resulta evidente la dependencia del ángulo de contacto con la competencia entre las tensiones superficiales de las distintas interfaces (sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas). Dado que las tensiones superficiales dependen de la temperatura resulta lógico considerar que con un adecuado cambio en este parámetro se pueda pasar, por ejemplo, del estado parcialmente mojado al completamente mojado y viceversa. En particular, a medida que se aumenta la temperatura la agitación térmica de las partículas del líquido es mayor y compite con la cohesión propia de la fase. Como consecuencia, la gota comienza a desparramarse sobre el substrato, lo que en la ecuación de Young se traduce en reducir el ángulo de contacto. Continuando con el aumento de la temperatura se encuentra el punto donde  $\theta = 0$  y la ecuación de Young toma la forma

$$\sigma_{wg} = \sigma_{wl} + \sigma_{lg}.$$

Este caso corresponde a la superficie completamente mojada y se caracteriza por la presencia de una película macroscópica de líquido sobre el substrato que separa a éste último de la fase vapor. Se debe aclarar que, al decir película macroscópica se hace referencia al hecho que la interfase que separa la fase líquida de la gaseosa no queda atrapada cerca del substrato, sino que puede alejarse libremente de él y por ende el carácter macroscópico de la película.

El cambio de un estado a otro puede interpretarse como la transición de una fase con baja densidad de partículas (estado parcialmente mojado) a otra con alta densidad de líquido (estado completamente mojado) sobre el substrato. En efecto, este tipo de transición de fase, observada experimentalmente, se denomina *transición de mojado* y puede manifestarse como una transición de primer orden [92, 93] o como una continua (mojado crítico) [22, 23]. Existe también

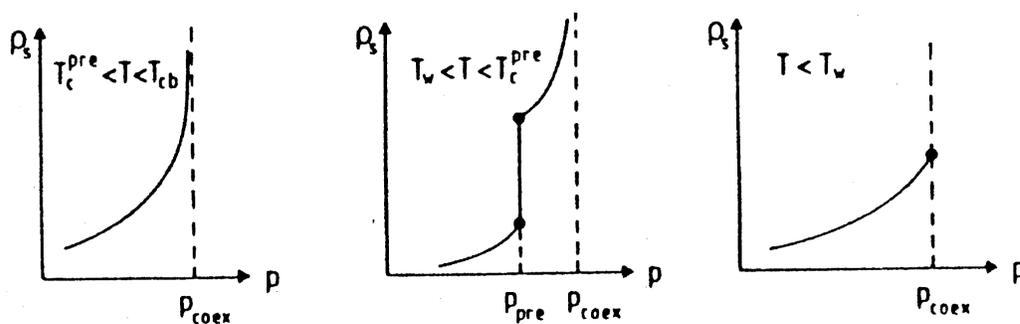


Figura 4.3: Gráficos esquemáticos de la densidad superficial en función de la presión del gas a temperatura fija. A la izquierda, cuando la temperatura es menor que la crítica del sistema,  $T_c$ , pero mayor a la temperatura de prewetting,  $T_c^{pre}$ , la densidad superficial aumenta de forma continua, dando lugar a una transición de mojado continua o crítica. En el centro la temperatura considerada es menor que  $T_c^{pre}$  pero mayor que  $T_w$ , la temperatura a partir de la cual se observa mojado. En este caso la densidad superficial presenta un salto abrupto pero finito (transición de primer orden débil) y es seguida por un aumento continuo, similar al caso crítico. En la derecha se muestra el caso donde la temperatura es menor que  $T_w$  y no se observa transición de mojado sino que el sistema entra en una región de coexistencia de fases.

el caso donde la transición de mojado presenta una transición de primer orden débil [94–96], que corresponde a la denominada *prewetting transition*, en inglés. La película de líquido aumenta abruptamente a un valor finito y luego crece de forma continua hasta formar una película macroscópica sobre el sustrato. Los comportamientos anteriormente descritos pueden observarse en las tres isotermas de adsorción esquemáticas presentadas en la Figura 4.3. Si, como en la isoterma de la derecha, consideramos temperaturas menores a cierto valor  $T_w$ , observaremos que la densidad superficial de partículas (notar el lenguaje de gas de red) aumenta con el incremento de la presión,  $p$ . Dicha densidad superficial alcanza un valor finito cuando nos acercamos a la presión de coexistencia líquido-gas,  $p_{coex}$  y no se produce una transición de mojado. En el caso de una temperatura mayor a  $T_w$  pero menor a un valor  $T_c^{pre}$ , la densidad superficial aumenta con la presión hasta un valor  $\rho_{pre}$  donde sufre un salto finito y continua aumentando de forma continua cuando  $p \rightarrow p_{coex}$ . La discontinuidad de la densidad presente en  $p_{pre}$  es una transición de primer orden débil y corresponde a la transición de prewetting. Es decir, la densidad sufre un cambio discontinuo, pero el sistema no alcanza la fase mojada, sino que llega a un estado donde se forma una película que no puede alejarse libremente del sustrato. Finalmente, si consideramos el caso donde la temperatura es mayor que  $T_c^{pre}$  pero menor que la temperatura crítica de masivo  $T_{cb}$ , la densidad aumentará de forma continua al acercarnos a  $p_{coex}$  y no se observa transición de mojado.

Desde el punto de vista de la termodinámica, las transiciones de mojado y prewetting pueden ser entendidas como singularidades en la energía libre superfi-

cial del fluido. Esto nos habilita a contextualizar esta fenomenología en el marco de las transiciones de fase superficiales, donde el modelo de Ising resulta el clásico paradigma con el cual son estudiadas.

## 4.2. Fenómenos críticos de superficie

La primera propuesta en hacer una descripción estadística de los fenómenos de mojado se debe a Cahn [24] que propone escribir la energía libre superficial utilizando una aproximación cuadrática del gradiente del parámetro de orden y considerar un término adicional que da cuenta de la interacción del líquido con las paredes del sistema:

$$F_s = \Phi(m_s) + \int_0^\infty \left[ \frac{c^4}{4} \left( \frac{dm}{dz} \right)^2 + \omega(m) \right] dz, \quad (4.2)$$

donde  $\omega$  es la densidad de energía libre de bulk,  $m(z)$  el parámetro de orden como función de la distancia a la pared y  $m_s \equiv m(0)$  su valor en el sustrato. El término  $\Phi(m_s)$  representa la energía de contacto que sólo depende del parámetro de orden en la superficie y usualmente sólo se lo expande hasta el segundo orden:

$$\Phi(m_s) = -h_1 m_s - g \frac{m_s^2}{2} \quad (4.3)$$

donde  $h_1$  representa el campo superficial, de corto alcance que describe la preferencia del sustrato por alguna de las fases, en nuestro caso líquido o vapor, o bien espín arriba, espín abajo. Por otro lado,  $g$ , representa el “mejoramiento”, *enhancement* en inglés, de la superficie y da cuenta del hecho que las partículas de la superficie tiene un número de coordinación menor respecto de aquellas que se encuentran en el masivo. En el contexto del modelo de Ising, dicho mejoramiento se traduce en una constante de acoplamiento de los espines de la superficie,  $J_s$ , distinta a la de sus pares en el masivo,  $J$ . En caso de considerar dicho mejoramiento, el Hamiltoniano toma la forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle \text{bulk}} s_i s_j - J_s \sum_{\langle i,j \rangle \text{superficie}} s_i s_j + H \sum_i s_i + H_s \sum_{i \in \text{superficie}} s_i. \quad (4.4)$$

Los fenómenos críticos de superficie engloban una gran variedad de casos, dependiendo del valor del mejoramiento de superficie [25]. Siguiendo los razonamientos de dicho trabajo, si consideramos el caso donde tanto el campo masivo como el superficial son nulos pero el mejoramiento es suficientemente grande, se observa que la superficie se ordena de forma crítica a temperaturas mayores que la temperatura crítica. En otras palabras, partiendo de una temperatura donde el sistema está completamente desordenado, al descender la temperatura, los espines de la superficie se alinean, mientras que los espines del masivo continúan desordenados. Esta transición, denominada *transición superficial*, es de segundo orden y ocurre a mayores temperaturas cuanto más intenso sea el mejoramiento

en la superficie [25]. Si continuamos disminuyendo la temperatura, al llegar a la temperatura crítica del sistema, el masivo se ordena con una transición conocida como *transición extraordinaria*. El nombre hace referencia al hecho que el masivo del sistema ordena cuando la superficie ya está ordenada. Considerando ahora el caso donde  $J_s \leq J$ , se observa, al reducir la temperatura desde la fase completamente desordenada, la *transición ordinaria*, es decir, el masivo ordena a la temperatura crítica y la superficie se mantiene desordenada incluso si se sigue reduciendo la temperatura. A modo de ejemplo podemos destacar lo observado en el Capítulo 3 donde los perfiles radiales mostraban que la superficie se encontraba desordenada y el masivo ordenado. Finalmente, se encuentra un caso intermedio de los anteriores donde las dos transiciones recién comentadas convergen en un punto donde ocurre la *transición especial*: la superficie y el masivo ordenan de forma conjunta cuando  $T = T_C$ . Dicha transición ocurre únicamente para un valor crítico de mejoramiento. Vale la pena comentar que existe una relación entre el mejoramiento y la longitud de extrapolación,  $\lambda$ , estudiada anteriormente. En efecto, la inversa de  $-\lambda$  puede ser interpretada como la diferencia entre el mejoramiento y su valor crítico,  $g - g_c$  [82]. En particular,  $\lambda > 0$  se encuentra al régimen de mejoramiento subcrítico y se corresponde con los valores encontrados en Capítulo 3. Por este motivo, continuaremos considerando el caso donde  $J_s = J$  pero ahora advertidos de trabajar en el régimen de mejoramiento subcrítico.

En el mencionado trabajo de Nakanishi y Fisher, los autores presentan esquemas de los diagrama de fases globales considerando mejoramientos subcrítico, crítico y supercrítico [25]. El caso subcrítico, que es el que nos compete, se muestra en la Figura 4.4. En dicho diagrama de fases, el eje  $T$  corresponde a la temperatura;  $H_s$  al campo superficial y  $H$  al campo de bulk. Considerando el plano  $H = 0$  se observa, en acuerdo con lo esperado por Cahn, que al aumentar la temperatura para valores grandes de  $H_s$  se cruza la línea  $W$ , donde ocurre la transición de mojado de primer orden. Para campos superficiales más pequeños, y temperaturas mayores a  $T_W^1$  la transición es de segundo orden. Cabe aclarar que en la región celeste correspondiente a temperaturas menores que la crítica se observa la fase donde las paredes están parcialmente mojadas. Además, hablando exclusivamente en términos de fluidos, debemos recordar que el aumento en el campo superficial puede entenderse como un aumento de la afinidad de las paredes con la fase líquida, si pretendemos estudiar el mojado de la superficie. No obstante, dada la simetría del modelo, explícita en el diagrama de fases de la Figura 4.4, la disminución de  $h_s$  a valores negativos se corresponde con un aumento de la afinidad del sustrato con la fase vapor y, por lo tanto, con una inhibición del mojado de la superficie. La línea sólida, análoga a  $W$ , presente para valores negativos de  $h_s$  define la *transición de secado*, *drying transition*, en inglés. Como en el caso de la transición de mojado, para temperaturas mayores a  $T_D^1$ , punto triple de secado, la transición deja de ser de primer orden para ser crítica.

Una de las predicciones de la teoría de Cahn es la existencia de la transición de mojado incluso en los casos donde  $h \neq 0$ . Como se observa en la Figura 4.4, la línea de prewetting es una extensión de la línea de transiciones de mojado

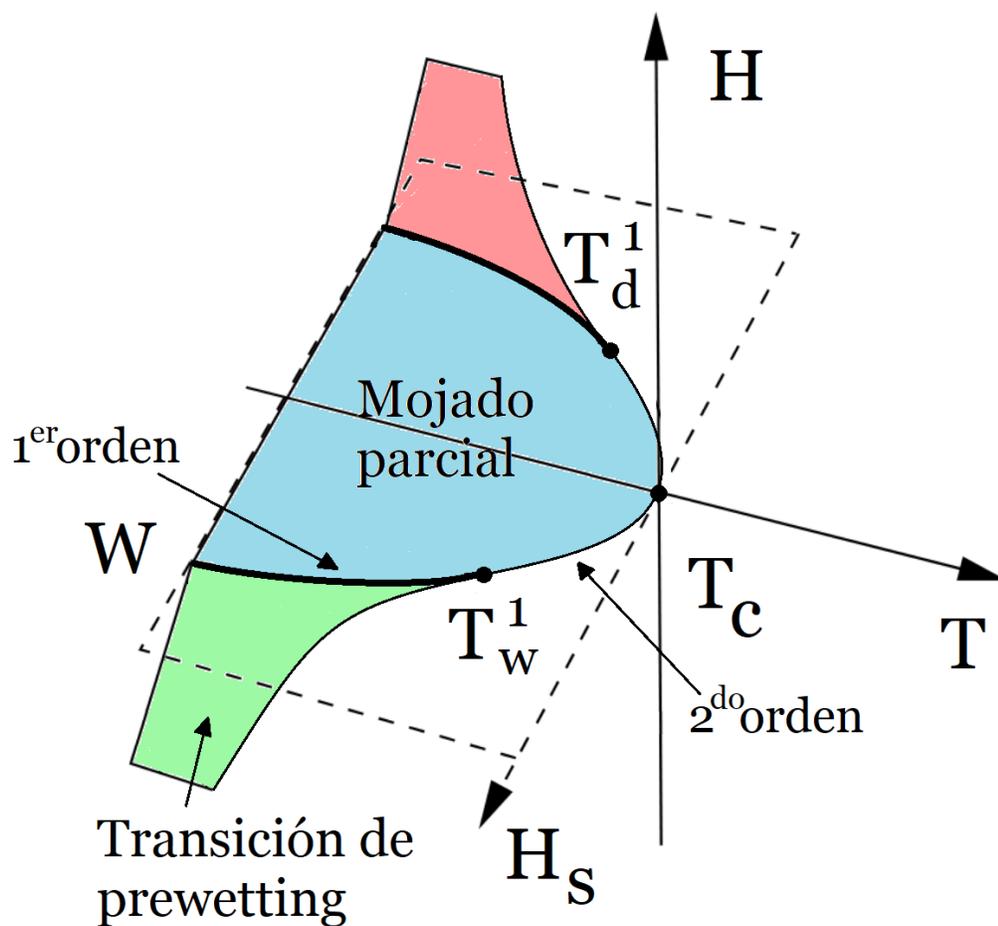


Figura 4.4: Diagrama de fases de la teoría de Cahn para el caso de mejoramiento subcrítico [25]. El eje  $t$  corresponde a la temperatura reducida,  $h_s$  al campo superficial y  $h$  al campo de bulk. La línea sólida  $W$  corresponde a la transición de mojado de primer orden. Para temperaturas mayores a  $T_W^1$  dicha transición de fase es crítica. La superficie de transiciones de prewetting termina en la línea de prewetting crítica, que se converge a la línea de mojado en el punto triple  $T_W^1$ .

para valores negativos de  $H$  y representa la formación de una película de líquido sobre el sustrato que no es macroscópica. La línea de prewetting sólo existe para valores de temperatura menores a  $T_W^1$ , con lo cual no hay prewetting cuando el mojado ocurre con una transición de fase continua. La diferencia más importante entre la región de mojado completo ( $H = 0$ ) y prewetting ( $H < 0$ ) es el espesor de la capa que se deposita sobre el sustrato. Mientras que en el primer caso, la interfase puede alejarse indefinidamente del sustrato, en el segundo queda anclada y con un espesor finito. Lo relevante que presenta la teoría de Cahn es que, siendo fenomenológica y sin un vínculo directo a las interacciones intermoleculares da un excelente punto de partida para estudiar las transiciones de mojado. En efecto, todas las transiciones presentes en el diagrama de fases comentado, han sido vistas experimentalmente (recordar los trabajos mencionados en la sección anterior [22, 23, 92–96]).

A pesar de que en nuestro estudio sólo trabajamos con interacciones de corto alcance, ya sea la interacción entre partículas como los campos superficiales, resulta interesante destacar que ha sido demostrado por de Gennes [98] y Ebner y Saam [99] que las fuerzas de van der Waals eliminan la posibilidad de mojado crítico. Es decir, no se espera ver una transición de mojado crítica cuando las interacciones son de largo alcance. Por el contrario, si bien persiste una transición de fase de primer orden formando una película gruesa, el espesor de ésta no será macroscópico debido a que las fuerzas de van der Waals se oponen al mojado. La transición en cuestión forma una película mesoscópica que, además, coexiste con gotas de ángulos de contacto muy pequeños pero aún no nulos [21]. Cuando las fuerzas son de corto alcance, como en el citado trabajo de Cahn [24], el autor argumenta que la transición de mojado debe ocurrir siempre que el sistema aumente su temperatura para alcanzar  $T_C$ . Esta propiedad es usualmente observada experimentalmente puesto que el principal parámetro de control para estudiar mojado es, justamente, la temperatura. Cahn esperaba que la transición de mojado sea sólo de primer orden, salvo en el punto mencionado anteriormente. No obstante, cerca de la temperatura crítica este argumento no es válido y, como ha sido observado experimentalmente [22], para valores cercanos a  $T_C$  se observa la existencia de un punto triple, a partir del cual, la transición de mojado es crítica. Notar que lo mismo ha sido observado por Nakanishi y Fisher en el diagrama de fase de la Figura 4.4. La transición de mojado crítica es observada en un rango bastante acotado; en efecto, para sistemas de interacciones de corto alcance, tanto experimentalmente como por cálculos de la teoría de Cahn se determinó que  $0,97T_C < T_W < T_C$  [97].

### 4.3. Mojado en sistemas finitos: transición de localización-deslocalización y condensación capilar

Hasta ahora hemos hecho una breve descripción de la fenomenología de mojado en sistemas semi-infinitos; no obstante el sistema que es objeto de estudio en este trabajo es un sistema finito y debemos ver cómo se manifiestan los fenómenos descritos en las secciones anteriores de este capítulo en esta clase de sistemas. En la literatura se pueden encontrar referencias donde han sido considerados sistemas finitos confinados entre dos paredes paralelas en las que actúan campos magnéticos superficiales competitivos. Es decir, en las paredes se aplican campos superficiales de signos opuestos tanto de corto alcance [100, 101] como de largo alcance [46]. También fueron estudiados los casos tanto con paredes no competitivas, donde los campos superficiales son iguales y se estudia la condensación capilar [102], como paredes asimétricas [43], donde las paredes tienen campos superficiales del mismo signo pero distinto valor. Además, podemos mencionar el caso donde se impusieron paredes antisimétricas, es decir, competitivas y de distintos valores [103].

Usualmente se consideran sistemas anisotrópicos tipo prismas donde la geometría usualmente es  $L \times L \times D$  y los campos superficiales se aplican en los planos  $z = 1$  y  $z = D$  donde en la mayoría de los casos las condiciones de borde son periódicas tanto en las direcciones restantes. En particular, si se considera campo de bulk nulo y campos superficiales iguales en magnitud pero de signo opuesto,  $H_1 = -H_D$ , se observa lo que se conoce como *transición de localización-deslocalización* que detallaremos a continuación. Si consideramos temperaturas mucho menores a la crítica del sistema veremos que el sistema adopta una configuración donde se forma un dominio de espines positivos junto a la pared con campo superficial positivo. Dicho dominio se separa del dominio de espines de signo opuesto que ocupa el resto de la cavidad. Con la misma probabilidad puede ocurrir el caso contrario: pegado a la pared con campo negativo se forma una película de espines negativos y el resto de sistema está ocupado por un dominio de espines positivos. En ambas situaciones se encuentra que el parámetro de orden, la magnetización, es no nula y se forma una pared que separa los dominios o, utilizando el lenguaje de fluidos, una interfase que se halla siempre localizada cerca de la pared más próxima. La palabra localizada hace referencia al hecho que esta configuración es estable: la interface no se aleja de la pared. Cuando se aumenta la temperatura superando un valor crítico  $T_C(D)$ , que depende de la separación de las paredes y, eventualmente del valor absoluto de los campos aplicados, la interfase fluctúa en el centro del film o cavidad. Para temperaturas mayores a  $T_C(D)$  pero menores que la crítica la magnetización del sistema es nula, a pesar que para la misma temperatura el sistema infinito se encuentre en la fase ferromagnética. Puesto que la interfase pasó de estar próxima a alguna de las paredes a fluctuar libremente en el centro de la cavidad se dice que en  $T_C(D)$  el sistema sufre una transición de localización-deslocalización. Esta transición está relacionada con la

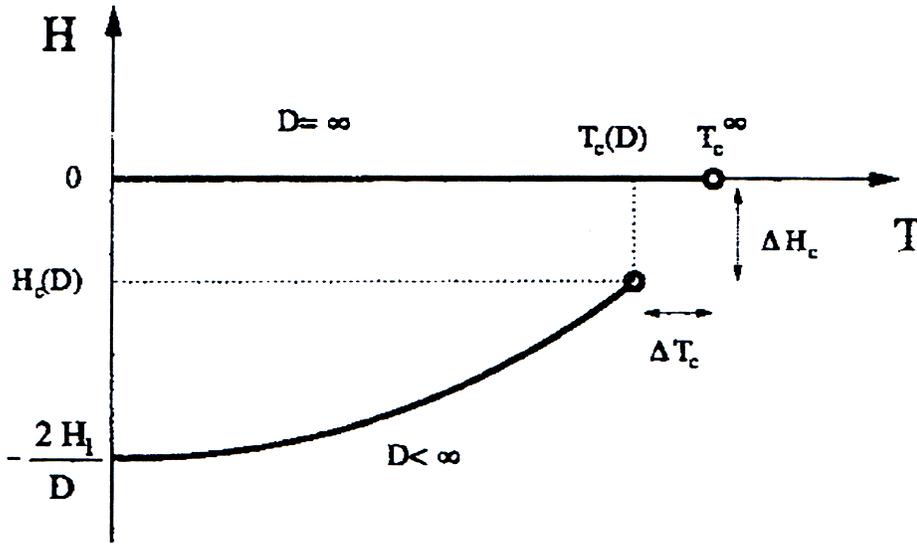


Figura 4.5: Curva de coexistencia esquemática para una cavidad donde las paredes están separadas una distancia  $D$ . El eje  $H$  indica el campo magnético aplicado y  $T$  es la temperatura del sistema. Con  $T_C$  se indica la posición del punto crítico. En el límite termodinámico,  $D = \infty$ , la curva de coexistencia está definida sólo para  $H = 0$  y  $T < T_C$ , en cambio para sistemas finitos  $D < \infty$  donde actúa un campo superficial  $H_S > 0$ , dicha curva se desplaza a valores negativos de campo de bulk comenzando en  $H_{coex} = -\frac{2H_S}{D}$  para  $T = 0$  y terminando en  $H_C(D)$  para  $T_C(D)$

transición de mojado que estudiamos hasta ahora; en efecto, cuando  $D \rightarrow \infty$ ,  $T_C(D) \rightarrow T_W(h_1)$  en vez de aproximarse a  $T_C$ , como podría pensarse. Con esto dicho resulta razonable pensar que la transición de localización-deslocalización es la “versión de tamaño finito” de la transición de mojado. Es más, se espera que el carácter de la transición de localización-deslocalización sea el mismo que el de su transición de mojado correspondiente. Es decir, si la transición de mojado es de segundo orden, su “versión de tamaño finito” será también de “segundo orden”.

Cuando se considera  $H \neq 0$  no se observa transición en el caso de segundo orden. Sin embargo, para el caso de primer orden existe una transición que será la precursora de la transición de prewetting del sistema semi-infinito cuya curva en el plano  $T - H$  termina en el punto  $H = 0$ ,  $T = T_{trip}(D)$ , es decir, el punto que cuando  $D \rightarrow \infty$  corresponde a  $T_W^1$  en el diagrama de fases de la Figura 4.4.

Finalmente consideraremos el caso donde  $H_1 = H_D > 0$ , con el cual ha sido observada la condensación capilar. Este fenómeno ocurre cuando el gas contenido en una cavidad condensa a presiones menores que la presión de coexistencia correspondiente al límite termodinámico. Valiéndonos del lenguaje ferromagnético, diremos que la condensación de gas a líquido ocurre a lo largo de la línea  $H = 0$  que termina en  $T = T_C$ , cuando  $D \rightarrow \infty$ . En el caso finito, esta curva de coexistencia de fases es desplazada a valores negativos de  $H$  como se ve en la Figura 4.5, es decir, la condensación ocurre a presiones menores que la presión

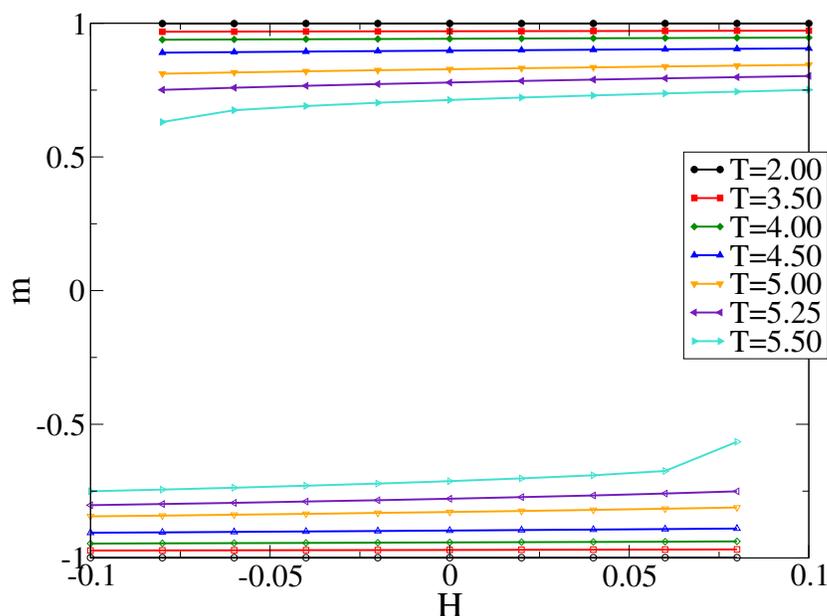


Figura 4.6: Gráficos de la magnetización en función del campo magnético durante el proceso de integración termodinámica para diversas temperaturas y campo superficial  $H_S = 0,00$  para un tubo de radio  $R = 36$ . Las curvas con símbolos llenos(vacíos) representan configuraciones donde los todos los espines apuntan inicialmente en el estado de referencia.

de coexistencia del límite termodinámico. En particular, para  $T = 0$ , se tiene que  $H = -\frac{2H_1}{D}$ .

El sistema que hemos considerado posee sólo una superficie, que está conformada por los sitios más alejados del eje del tubo. Dado que se trata de una red, no todos los sitios se encuentra a una distancia  $R$ , el radio máximo de poro, y por ese motivo, el campo superficial actúa sobre los sitios contenidos en el cascarón cilíndrico externo de un parámetro de red de profundidad, es decir, los sitios cuya distancia respecto del centro,  $r$ , pertenezca al intervalo de radios  $R - a < r < R$ . El campo de bulk, de ser no nulo, actuará sobre todos los sitios del sistema y, como se ha hecho hasta ahora, las condiciones de borde axiales del sistema serán periódicas.

#### 4.4. Determinación de la curva de coexistencia

La curva de coexistencia corresponde a los puntos del plano  $T - H$  que separa la región donde conviven dos fases de un sistema de otra donde sólo existe una. Dado que dicha curva ocurre en la región subcrítica, el sistema pasa de una fase de espines positivos a una de espines negativos a través de una transición de primer orden. Para la localización de estos puntos, emplearemos los métodos de integración termodinámica detallados en la sección 2.5 del capítulo 2.

Como requiere el método de integración termodinámica, se parte desde una

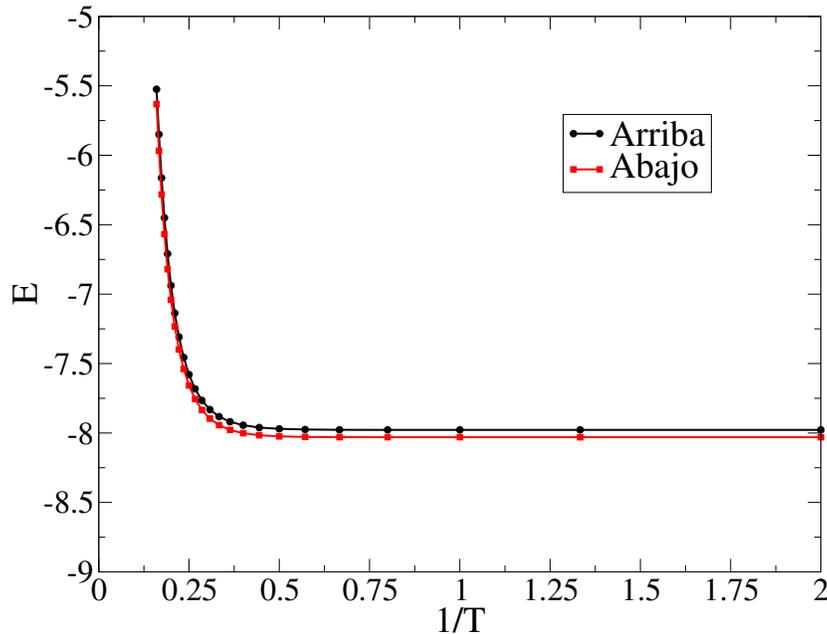


Figura 4.7: Gráficos de la energía interna en función de la temperatura para las condiciones iniciales “espín arriba” y “espín abajo” donde el campo superficial es  $H_S = 0,50$  y el radio del tubo es  $R = 36$ . El área entre las curvas y el eje de temperatura representa la diferencia de energía libre entre las configuraciones del estado de referencia y el estado a la temperatura de trabajo.

temperatura suficientemente baja donde los efectos entrópicos puedan ser descartados, en nuestro caso determinamos que  $T_0 = 0,50$  es adecuada para considerarla temperatura de referencia. La configuración inicial tiene a todos los espines del sistema orientados en la misma dirección que el campo magnético aplicado,  $H_0$ , que actúa sobre todo el sistema. Además, consideramos que sobre la superficie del tubo actúa un campo superficial  $H_S$ . Una vez que el sistema ha termalizado, se efectúan las correspondientes medidas de energía interna y se aumenta la temperatura un  $\Delta T$ . Este procedimiento se repite hasta llegar a la temperatura de trabajo  $T$ . En una segunda etapa, manteniendo la temperatura fija, se mide la magnetización y se modifica el campo magnético un  $\Delta H$ . Este proceso se repite hasta alcanzar un campo magnético igual pero de signo opuesto al campo inicial, es decir,  $H_{final} = -H_0$ . El procedimiento se realiza partiendo del campo  $-H_0$  con todos los espines del sistema orientados en la dirección del campo y con el mismo valor de campo superficial  $H_S$ . La integración de las curvas de energía libre y magnetización para ambas ramas, determinan la diferencia de energía libre entre el estado de referencia y el estado final. El valor de campo magnético para el cual las energías libres halladas son iguales da el valor de campo de coexistencia a la temperatura de trabajo.

El protocolo descrito en el párrafo anterior se realizó con  $H_0 = \pm 0,1$  y diferentes valores de campos superficiales,  $H_S = 0,00, 0,25$  y  $0,50$  para tubos de distintos tamaños,  $R = 6, 12, 18, 24$  y  $36$ , tomando como temperatura de refe-

rencia  $T_0 = 0,50$ . Consideramos esta temperatura apropiada para descartar los efectos entrópicos puesto que es mucho menor que la utilizada en otros trabajos (ver Ref. [43]). En la Figura 4.6 se observan las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado para el caso de un tubo de radio  $R = 36$  con campo superficial nulo. Las curvas de mismo color y símbolo corresponden a la misma temperatura donde los símbolos rellenos y vacíos indican la condición inicial “espín arriba” y “espín abajo”, respectivamente. Puede notarse que, el sistema mantiene la magnetización inicial incluso para valores mayores a  $H = 0$ , lo cual implica que el sistema queda atrapado en estados metaestables exhibiendo el típico comportamiento de histéresis presente en la región subcrítica. Para los valores de campo superficial  $H_S = 0,25$  y  $H_S = 0,50$  las curvas son completamente análogas y no se detallan en el texto. Sin embargo, resulta relevante destacar que en estos dos últimos casos, la temperatura máxima para la cual se observa histéresis es menor que para el caso  $H_S = 0$ . Es decir, cuanto mayor es el campo superficial aplicado menor es la temperatura máxima para la cual se presenta histéresis. Es claro que, para el rango de temperaturas donde no se observa histéresis no habrá curva de coexistencia.

La diferencia de energía libre entre el estado de referencia y el estado a la temperatura de trabajo se obtiene integrando las curvas de energía interna mostradas en la Figura 4.7. En particular, dicha figura presenta las curvas correspondientes a las energías internas que se obtuvieron para un tubo de radio  $R = 36$  con campo superficial  $H_S = 0,50$  con condiciones iniciales “espín arriba” y “espín abajo”. Como puede observarse, a bajas temperaturas, es decir,  $1/T < 0,75$ , la energía interna se mantiene constante sugiriendo que no hace falta tomar como referencia una temperatura más baja. Además, puesto que  $F = E - TS$ , a temperaturas bajas podemos despreciar el término con la entropía,  $S$ , con lo cual la energía libre,  $F$ , es aproximadamente igual a la energía interna del sistema a esa temperatura. Esto resulta relevante puesto que no conocemos ningún reporte del valor de la energía libre en el estado fundamental para la red empleada en este sistema. En otras palabras, a pesar de no poseer un valor para la energía libre para el estado de referencia es posible medirlo indirectamente con la simulación. Debemos notar el hecho de que, dado que las curvas de la Figura 4.7 no están solapadas, existe una diferencia de áreas que corresponde a una diferencia de energía libre entre los estados con misma temperatura de trabajo y distintas condiciones iniciales. Esta diferencia de energía libre no es otra cosa que el término  $\mathcal{C}(\beta)$  en la Ec. (2.53). En el caso de  $H_S = 0$ , las curvas correspondientes a ambas condiciones iniciales se solapan, como es de esperarse dada la simetría del sistema, con lo cual  $\mathcal{C}(\beta) = 0$ . Como consecuencia de este solapamiento, las curvas de energía libre obtenidas al integrar la magnetización se cortan en  $H = 0$ , como se observa en la Figura 4.8.

En la Figura 4.9 se muestran las curvas de energía libre para el caso donde, considerando varias temperaturas de trabajo, se aplica un campo superficial  $H_s = 0,50$  para un tubo de radio  $R = 36$ . A diferencia del caso  $H_S = 0$ , las curvas correspondientes a distintas condiciones iniciales están desplazadas una respecto de la otra una cantidad no nula igual al término  $\mathcal{C}(\beta)$ , que es calculado en la simulación. Esta diferencia se traduce en la intersección de las energías libres

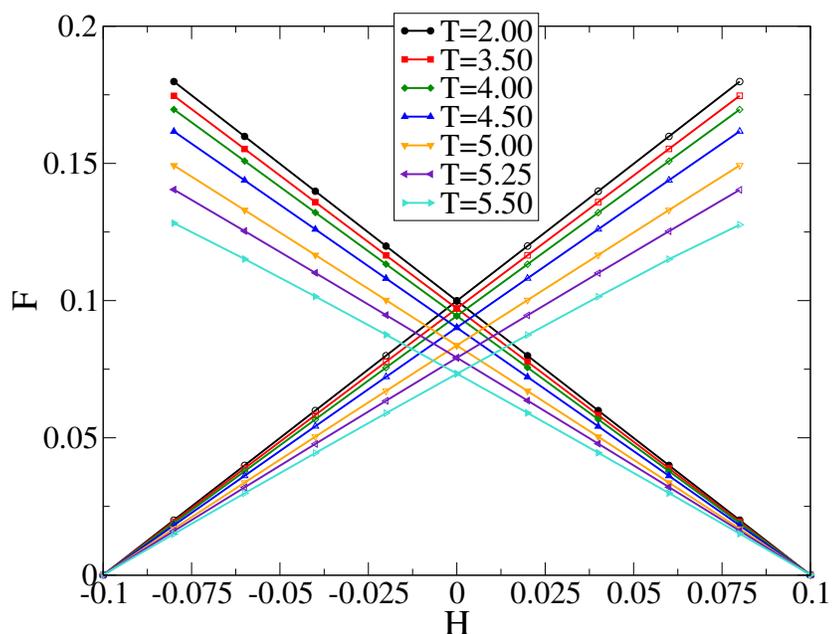


Figura 4.8: Energía libre en función del campo magnético para un tubo de radio  $R = 36$  y varias temperaturas donde se aplica un campo superficial  $H_S = 0$ . Para todas las temperaturas las curvas correspondientes a las condiciones iniciales “espín arriba” (símbolos llenos) y “espín abajo” (símbolos vacíos) se cruzan en  $H = 0$ .

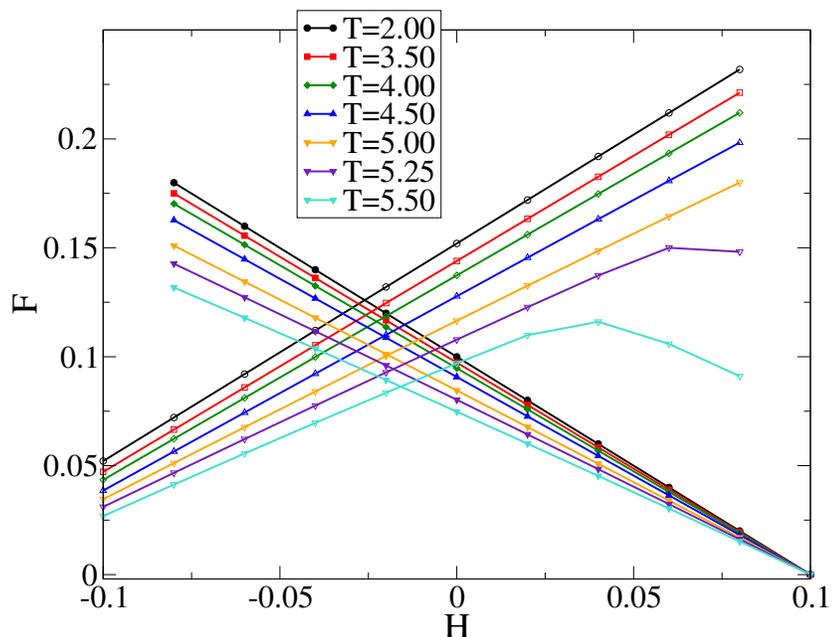


Figura 4.9: Curvas de energía libre en función del campo magnético para un tubo de radio  $R = 36$  y varias temperaturas donde se aplica un campo superficial  $H_S = 0,50$ . Las curvas con símbolos llenos (vacíos) corresponden las energías libres cuya condición inicial es “espín arriba” (“espín abajo”). El valor del campo de coexistencia corresponde al punto donde se intersectan las curvas.

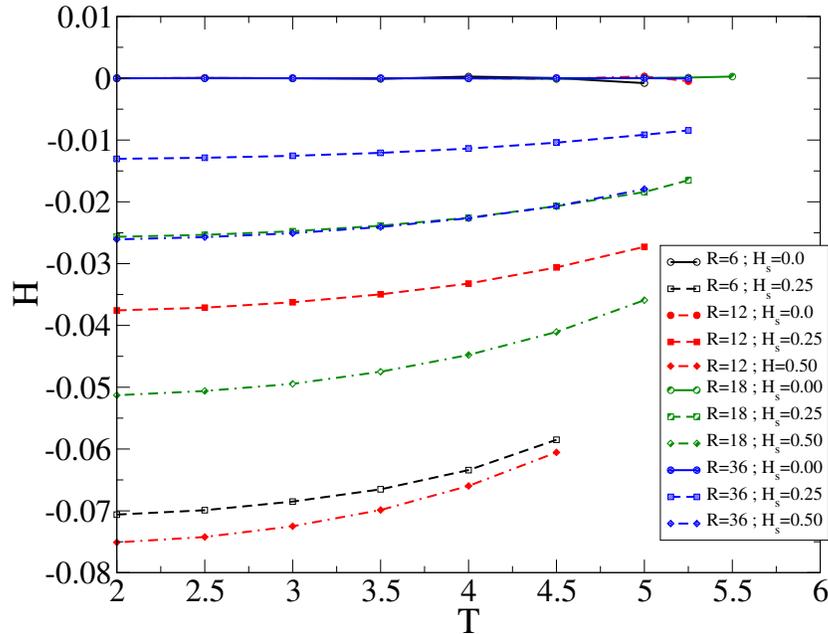


Figura 4.10: Curvas de coexistencia en el plano  $T - H$  para tubos de radios  $R = 6, 12, 18, 24$  y  $36$ . Para cada caso se aplicaron campos superficiales  $H_s = 0,00, 0,25$  y  $0,50$ .

para valores no nulos de campo magnético. Como puede apreciarse, el valor del campo donde ocurre dicha intersección depende de la temperatura y disminuye con el aumento de la temperatura.

Los puntos de coexistencia obtenidos para tubos de diferentes tamaños y con distintos campos superficiales aplicados se muestran en la Figura 4.10. Para todos los radios considerados se observa que la acción del campo superficial positivo desplaza las curvas de coexistencia a valores negativos del campo  $H$ . Si, por ejemplo, tomamos un tubo de radio  $R = 36$ , veremos que, para una dada temperatura, el campo de coexistencia toma valores negativos mayores en valor absoluto cuanto más grande sea el campo superficial aplicado. Por otro lado, si consideramos  $H_s = 0,25$ , se observa que el campo de coexistencia también depende del tamaño del tubo, siendo mayor en valor absoluto cuanto más pequeño es el radio del tubo. La dependencia de las curvas de coexistencia con los parámetros del sistema está dada por la ecuación de Kelvin, cuya extrapolación a  $T = 0$  deviene en [54]

$$H_C(R, H_S) = -2\frac{H_S}{R}. \quad (4.5)$$

De la anterior ecuación puede verse que las curvas de coexistencia claramente dependen del cociente  $\frac{H_S}{R}$ . En particular para los casos  $R = 36$  con  $H_S = 0,50$  y  $R = 18$  con  $H_S = 0,25$ , donde dicho cociente es igual para ambos casos, las curvas coinciden perfectamente. Además, una extrapolación aproximada a  $T = 0$  para ambos casos resulta  $H_{coex}(T = 0) \approx 0,027$ , es decir, cercano al valor obtenido por medio de la Ec. (4.5), a saber  $-2\frac{H_S}{R} = -0,027$ , donde la línea sobre la última cifra

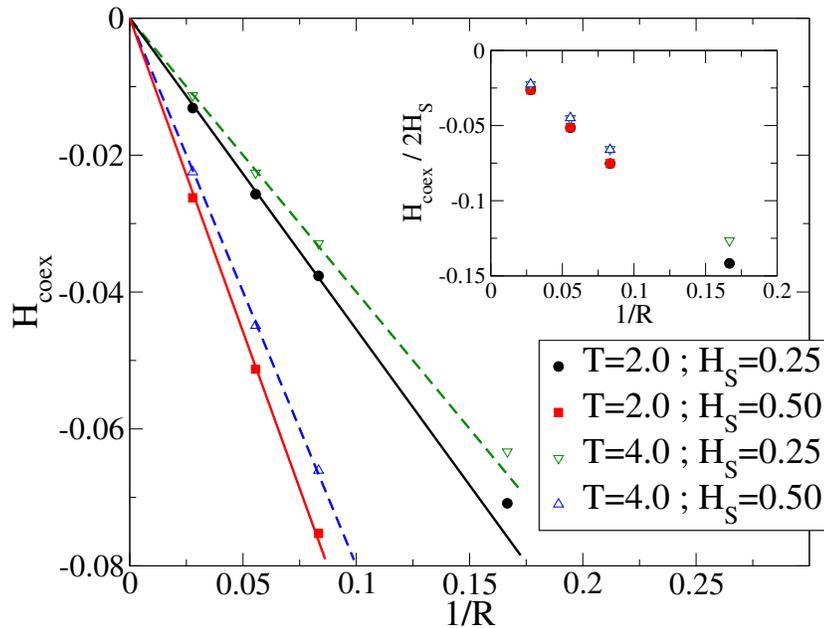


Figura 4.11: Gráfico del campo de coexistencia en función de la inversa del radio del tubo para dos temperaturas  $T = 2,00$  y  $T = 4,00$ . Para cada temperatura se consideraron los campos superficiales  $H_s = 0,25$  y  $H_s = 0,50$ . Las líneas se han dibujado para guiar el ojo. El recuadro interior muestra que las curvas con distinto  $H_s$  colapsan, con lo cual la pendiente de las curvas poseen dependencia con la temperatura.

indica su periodicidad. Lo mismo ocurre para los casos  $R = 12$  con  $H_s = 0,50$  y  $R = 6$  con  $H_s = 0,25$ , aunque debido a efectos de borde la curva correspondiente al tubo con  $R = 6$  se encuentra desplazada. Resulta interesante destacar que las curvas de coexistencia coinciden con el eje de las temperaturas para el campo superficial nulo, para todos los tamaños considerados. Es decir, la afinidad de las paredes con la fase representada con espín arriba tiene un efecto importante a la hora de desplazar la curva de coexistencia lo cual sugiere que, salvo para radios muy pequeños,  $R = 6$ , el confinamiento no afecta el comportamiento del sistema respecto del caso infinito. La acción de los campos superficiales rompe la simetría del sistema forzando al sistema a tomar valores negativos de campo de bulk para que ocurra la coexistencia.

En la Figura 4.11 se muestra el gráfico del campo de coexistencia en función del tamaño del tubo para las temperaturas  $T = 2,00$ , símbolos llenos, y  $T = 4,00$ , símbolos vacíos, para los valores de campos superficiales  $H_s = 0,25$  y  $H_s = 0,50$ . En todos los casos se observa una dependencia lineal con la inversa del radio del tubo,  $1/R$ , donde en particular, la extrapolación al límite termodinámico,  $1/R \rightarrow 0$ , da como resultado un campo de coexistencia nulo, como es de esperarse para un sistema infinito. Debe destacarse el hecho que la dependencia observada en la Figura 4.11 extiende el comportamiento de la Ec. (4.5), válido para  $T = 0$ , a valores de temperatura finito. En efecto, puede advertirse que para todos los casos

la pendiente es proporcional al campo superficial, como sugiere dicha ecuación. Debe notarse, sin embargo, que existen leves diferencias en las pendientes para curvas correspondientes a temperaturas distintas pero un mismo  $H_S$ . Atribuimos dichas diferencias a dos factores, que pueden apreciarse en el recuadro interior de la Figura 4.11: una dependencia térmica del factor de proporcionalidad debido al colapso de curvas con misma temperatura y la presencia de efectos de borde debido a que la diferencia entre los valores de  $H_{coex}$  se hace más pequeña cuanto mayor es el radio del tubo.

En virtud del análisis realizado sobre los datos obtenidos, podemos afirmar que, salvo para el caso de radios muy pequeños,  $R = 6$ , el corrimiento en el campo de coexistencia, estimado por métodos de integración termodinámica, se debe no tanto al confinamiento del ferromagneto sino a la acción de los campos superficiales que se aplican sobre el mismo, como puede verse en la Figura 4.10. Además, los puntos de las curvas de coexistencia se comportan según lo indica la ecuación de Kelvin.

## 4.5. Análisis de transiciones de mojado

Se estudiaron extensivamente tubos de radio  $R = 12$  y  $R = 24$  donde la relación de aspecto se fijó en  $L/R = 12$ . En todos los casos se realizaron simulaciones de  $5 \times 10^5$  pasos Monte Carlo, de los cuales la primera mitad se descartaron para permitir equilibrar el sistema y las curvas obtenidas son el promedio de tres realizaciones.

### 4.5.1. Resultados para tubos de radio $R = 12$

En la Figura 4.12 se muestra la magnetización por espín,  $m$ , en función de la temperatura  $T$  para un tubo de radio  $R = 12$  con  $H = 0$  pero distintos campos superficiales,  $H_s$ . En dicho gráfico, las curvas sólidas con símbolos llenos representan condición inicial todos los espines hacia arriba y las líneas quebradas con símbolos vacíos, todos los espines hacia abajo. Para el caso de  $H_s = 0$  se observa que la magnetización espontánea desciende rápidamente, en valor absoluto, cerca de  $T = 6,00 = T_C(R = 12)$ , la temperatura crítica efectiva para  $R = 12$ , y para temperaturas mayores que ésta,  $m = 0$ , es decir, el sistema presenta desorden. Esta curva ha sido considerada como límite al caso conocido y ya estudiado en el Capítulo 3. Las dos ramas muestran que, para cada temperatura, el sistema arriba al estado cuyo valor absoluto de la magnetización es igual a la magnetización espontánea, como es de esperarse. Sin embargo, la presencia de un campo superficial, modifica la simetría observada para el caso de  $H_s = 0$ . Por ejemplo, al considerar  $H_s = 0,2$ , las curvas correspondientes a condiciones iniciales distintas se solapan para  $T \geq 5,76$  en valores positivos de magnetización. Esto implica que indistintamente de la condición inicial, para tales valores de campo y temperatura el sistema encuentra el equilibrio en la fase de espines positivos, que asociaremos a la fase de líquido. En el lenguaje de fluidos, para este régimen de temperatu-

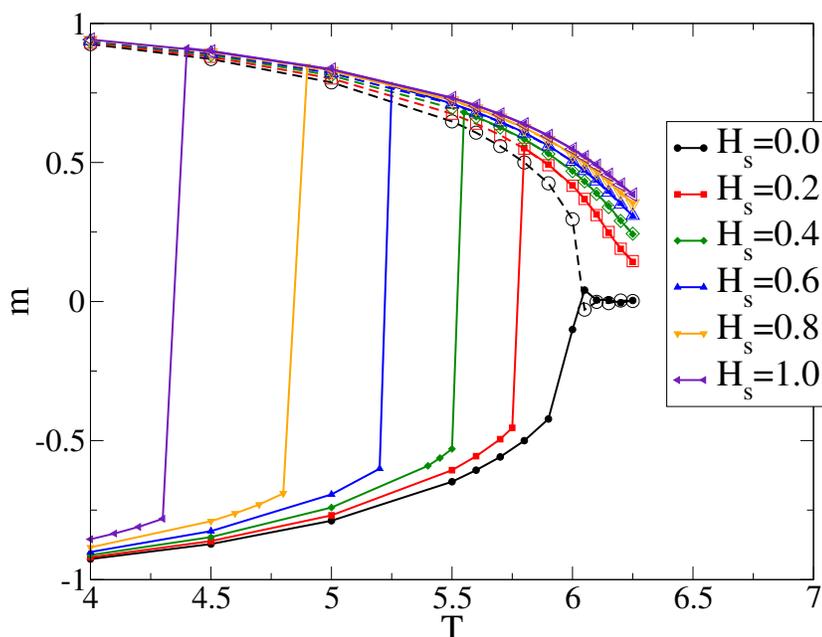


Figura 4.12: Magnetización por espín en función de la temperatura para distintos campos superficiales y campo  $H = 0$ . Las líneas sólidas indican condición inicial con todos los espines hacia abajo, en cambio las líneas rayadas corresponden a condición inicial con espines hacia arriba.

ras la afinidad de las paredes con la fase líquido claramente favorece el llenado del capilar. Para temperaturas menores que  $T = 5,75$  se tiene una región donde nuevamente el sistema puede presentarse en fase líquido o vapor. Para campos superficiales mayores se observa el mismo comportamiento, sin embargo, la región de fase líquido se extiende a temperaturas más bajas.

Para los casos recién considerados, la magnetización superficial se comporta de forma similar al resto de la magnetización del sistema a pesar de mostrar mayor desorden respecto a lo que ocurre en las capas internas del tubo, ver Figura 4.13. Esto se observa incluso a temperaturas bajas,  $T = 5,50$  cuando se considera  $H_s = 0,40$ , para ambas condiciones iniciales. Además, en este caso, el perfil radial correspondiente a la rama de fase vapor presenta un mayor desorden en la superficie respecto de la rama líquida, sin embargo, en las capas internas del tubo la magnetización tiene el mismo valor absoluto,  $m(r = 0) \approx 0,74$ , para ambos perfiles. Al incrementar la temperatura el sistema encuentra el equilibrio en la fase líquida,  $m > 0$  para todos los radios internos del tubo, donde todavía se observa mayor desorden en la superficie. Para ambas temperaturas, se verifica que la magnetización de las capas internas del tubo es igual a la magnetización espontánea del tubo, es decir, la magnetización cuando  $H = 0$  y  $H_s = 0$ .

La Figura 4.14 muestra la magnetización en función de la temperatura cuando se aplica un campo  $H = -0,03$  sobre el sistema. En este caso se observa un cambio en el comportamiento de las curvas con  $H_s < 0,80$ . En efecto, para las curvas  $0,0 \leq H_s < 0,6$  el sistema alcanza el equilibrio en la fase de espines

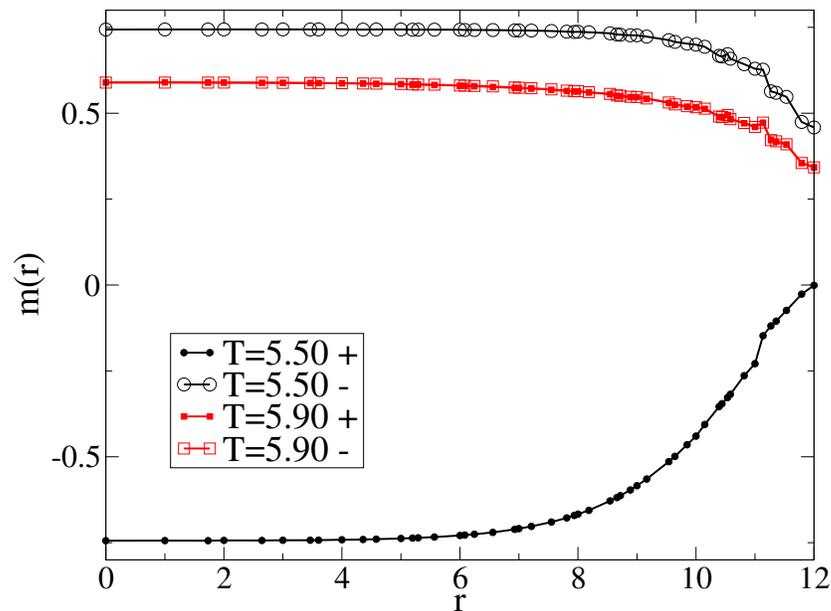


Figura 4.13: Típicos perfiles radiales de magnetización en función del radio para un tubo de radio  $R = 12$  sobre el cual no actúa campo magnético. Las temperaturas está indicadas en la leyenda y el campo superficial es  $H_S = 0,40$  en todos los casos. Los símbolos “+” y “-” representan condición inicial todos el espines hacia arriba y todos los espines hacia abajo, respectivamente. Ver detalles en el texto.

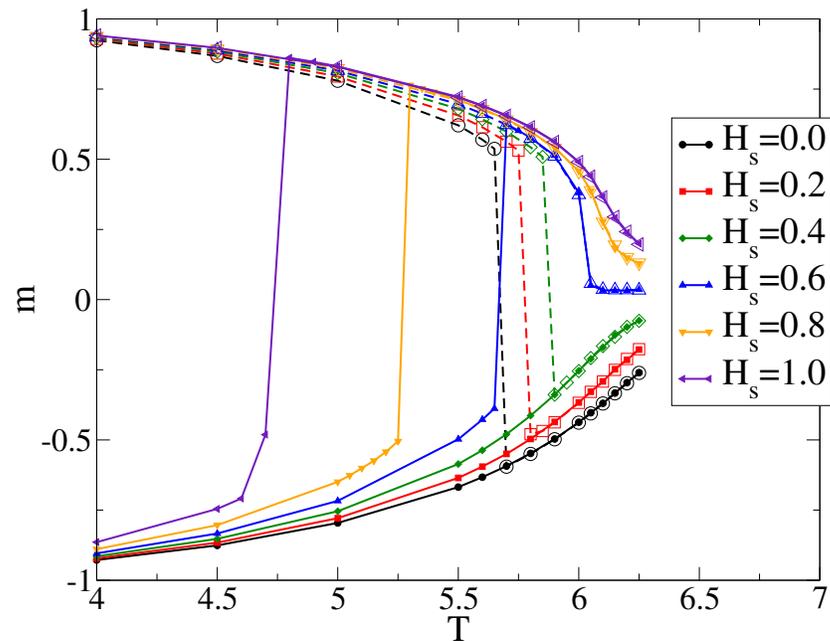


Figura 4.14: Magnetización por espín en función de la temperatura para distintos campos superficiales y campo  $H = -0,03$ . Las líneas sólidas indican condición inicial todos los espines hacia abajo, en cambio las líneas rayadas corresponden a condición inicial con espines hacia arriba.

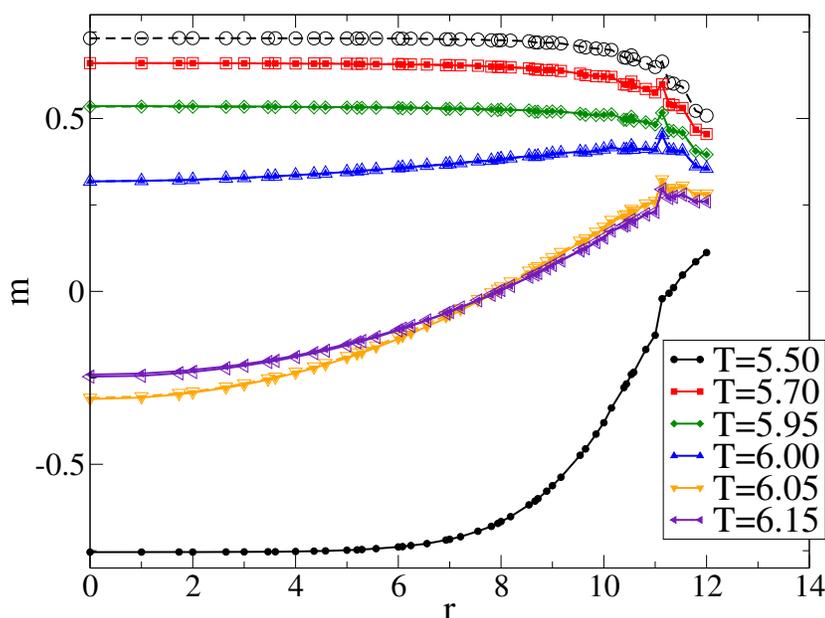


Figura 4.15: Perfiles radiales de magnetización para un tubo e radio  $R = 12$  sobre el cual actúan un campo  $H = -0,03$  y un campo superficial  $H_s = 0,60$  para distintas temperaturas. Los símbolos vacíos indican condición inicial en fase líquido, los símbolos llenos condición inicial en fase gas. Salvo para  $T = 5,50$ , en el resto de los casos exhibe un único estado de equilibrio. Para  $T > 6,00$ , además, se observa la formación de una interfase que separa un dominio de espines negativos en el centro del tubo, de otro con espines positivos en la superficie de éste.

negativos cuando la temperatura se acerca a la crítica desde abajo. Para este rango de campos superficiales las curvas son muy similares a sus análogas para  $H = 0$ ; sin embargo, en este caso, es la rama de la fase líquida la que sufre un salto abrupto hacia la fase gas. Para  $H_s > 0,6$  el sistema pasa a la fase líquida cuando aumenta la temperatura, siendo el comportamiento similar al caso  $H = 0$ , salvo por una caída más pronunciada que se manifiesta más intensamente para el caso  $H_s = 0,6$ . Para este caso, en  $T \approx T_C(R = 12)$  se observa una fuerte caída de la magnetización total del sistema que no se observa en la magnetización superficial, como se infiere de los perfiles radiales (ver Figura 4.15). En efecto, para temperaturas mayores que  $T = 6,00$ , donde la magnetización es nula, los perfiles radiales muestran la existencia de una estructura de dominios en el sistema: en el centro la magnetización es negativa y la superficie es positiva, observándose que  $m(r \approx 8) = 0$ . Cabe destacar que el núcleo cilíndrico del tubo de radio  $r_{int} = 8,48$  posee el mismo volumen que el cascarón de radio interno  $r = r_{int}$  y radio externo  $r = 12$ , con lo cual el valor nulo de la magnetización se debe a que dichos dominios con magnetización opuesta ocupan el mismo volumen y no a que el sistema se encuentra en la fase desordenada. En este caso el sistema muestra un comportamiento análogo al observado en la transición de localización-deslocalización donde la supresión del orden en el sistema se corresponde con

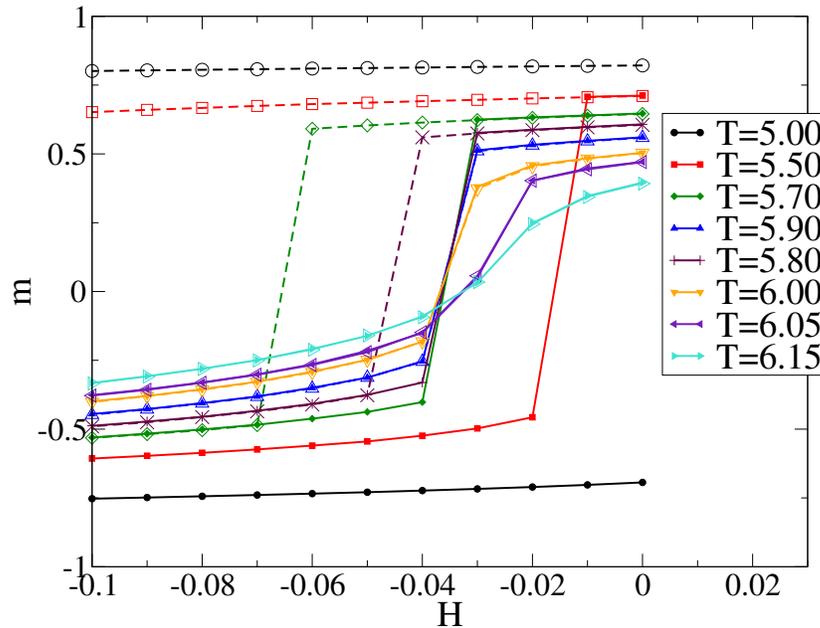


Figura 4.16: Magnetización en función del campo aplicado para un tubo de radio  $R = 12$  en presencia de un campo superficial  $H_S = 0,60$ . Se grafican con líneas sólidas las curvas obtenidas para condición inicial de espines hacia abajo y con líneas cortadas la condición inicial de espines hacia arriba. El lazo de histéresis se encuentra desplazado hacia valores positivos de campo superficial y en particular desaparece para temperaturas mayores e iguales a  $T = 6,00$ .

la fluctuación de la interfase que separa dominios de magnetización opuesta en el centro de la rendija. En este régimen, la superficie del tubo está “mojada” por un dominio de espines positivos, pero en el interior del mismo el sistema equilibra en la fase vapor. Si se considera la rama negativa, por ejemplo para  $T = 5,50$ , se observa la formación de un pequeño dominio positivo en la superficie del tubo, ver Figura 4.15, que se mantiene hasta  $T = 5,68$ , no mostrado en la figura para facilitar la lectura del gráfico; sin embargo para  $T = 5,70$ , el tubo adquiere magnetización positiva. Con el aumento de la temperatura se observa una disminución del orden, un poco más pronunciada para las capas internas del tubo y, en particular, al pasar de  $T = 6,0$  a  $T = 6,05$  se forma la interfase antes mencionada, que persiste incluso para  $T > T_c$  (no se muestra en el gráfico).

Si consideramos el plano  $m - H$ , para  $H_S = 0,60$  fijo, se encuentran lazos de histéresis que no sólo están desplazados hacia valores negativos de campo de bulk sino que desaparecen para temperaturas mayores o iguales a  $T = 6,00$ , ver Figura 4.16. En el contexto de la teoría de Cahn, esto implica que dicha temperatura es mayor a la temperatura crítica de prewetting,  $T_C^{pre}(R)$ , que establece la existencia de la transición de mojado, incluso cuando los campos aplicados son negativos, es decir, cuando el potencial químico favorece la fase vapor. La histéresis presente para temperaturas menores indica que estamos atravesando la superficie de transiciones de prewetting, que es de primer orden. Esto puede

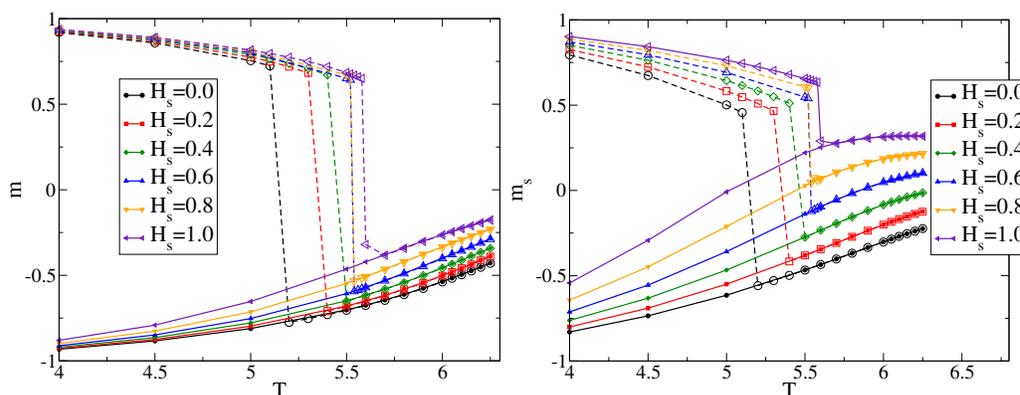


Figura 4.17: A la izquierda se muestra la magnetización por espín en función de la temperatura para distintos campos superficiales y campo  $H = -0,10$ . Las líneas sólidas y rayadas indican condición inicial de espines hacia abajo y hacia arriba, respectivamente. A la derecha se muestra la magnetización superficial por espín para los mismos casos.

verse, por ejemplo, para  $T = 5,70$ , donde la rama correspondiente a la fase vapor cambia abruptamente de signo para  $H = -0,3$ . Para el mismo valor de campo, pero a temperaturas mayores que  $T = 6,00$ , el cambio de signo es suave y no se observa histéresis indicando que nos encontramos en la región supercrítica de la transición de prewetting.

La formación de la interfase puede también entenderse comparando las gráficas de la magnetización superficial y la magnetización, por ejemplo, para  $H = -0,10$  en la Figura 4.17. Acá, en el panel izquierdo de la figura, nuevamente observamos una caída abrupta de la rama correspondiente a la fase de espines positivos a valores negativos para temperaturas que dependen del campo superficial aplicado. Sin embargo, la magnetización superficial, presentada en el panel derecho, no cambia de signo para  $H_s > 0,5$ . Para la rama de vapor, representada por símbolos llenos, la magnetización superficial aumenta suavemente, con lo cual la formación de una película de espines positivos en la superficie del tubo progresa de forma paulatina con el aumento de la temperatura. Para la rama de líquido, se observa la transición a la fase vapor ya observada para campos superficiales no nulos; sin embargo, para  $H_s > 0,5$  a pesar de tener una caída abrupta, la magnetización superficial no cambia de signo, a diferencia de lo que ocurre con la magnetización total. Por otro lado, al considerar temperaturas fijas suficientemente altas puede notarse que al aumentar el campo superficial, tanto la magnetización como la magnetización superficial aumentan linealmente, sin embargo sólo esta última cambia de signo. Esto puede observarse también al considerar los perfiles radiales para una temperatura fija,  $T = 5,70$  en el caso de la Figura 4.18. Acá, la magnetización en las capas internas del tubo,  $r < 6$ , no se ve afectada por el incremento del campo superficial, sin embargo, las capas contenidas en el cascarón  $6 < r < 11$ , sí se ven afectadas por dicho incremento. De esta figura resulta evidente que el pequeño aumento en la magnetización observada en el panel derecho de la Figura 4.17 se

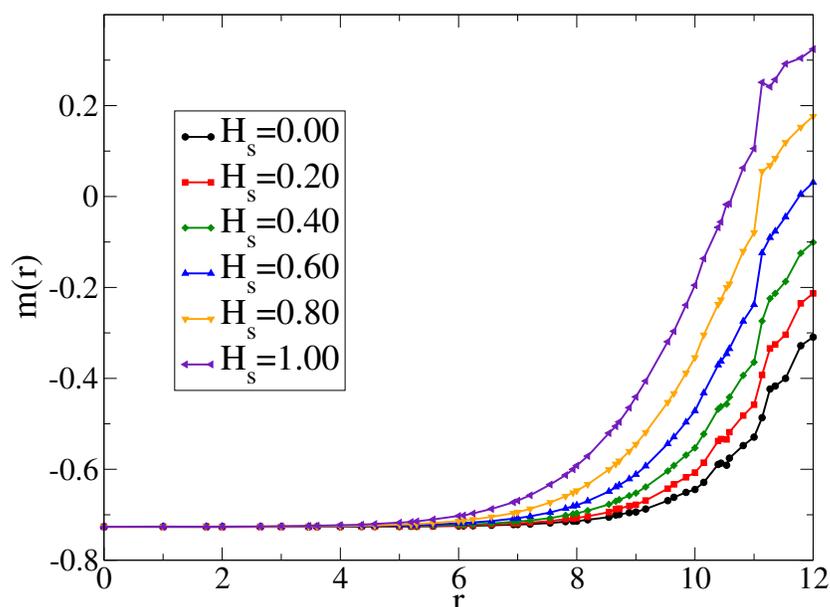


Figura 4.18: Perfiles radiales para un tubo de radio  $R = 12$  y campo  $H = -0,10$  con distintos campos superficiales a la temperatura  $T = 5,70$ . El incremento del campo superficial afecta no sólo a la superficie,  $r > 11$ , sino también a las capas externas, llegando incluso a  $r = 6$ , para el caso de  $H = 1,00$ . El núcleo interior mantiene su valor de magnetización para todos los valores de campo superficial considerados.

debe a esta región intermedia del tubo que se ve arrastrada.

#### 4.5.2. Resultados para un tubo de radio $R = 24$

En esta subsección continuaremos con el estudio de la transición de mojado en sistemas confinados para tubos de radio  $R = 24$  considerando que el tubo se encuentra inicialmente vacío o, en lenguaje ferromagnético, la magnetización inicial es  $m_0 = -1$ . El objetivo es determinar las regiones del espacio de parámetros del sistema donde esté presente la fase de espines positivos (líquida), la coexistencia de dos fases o la formación de una interfase que separe dominios de magnetización opuesta. Además, evaluaremos los efectos debidos al tamaño del sistema confiando que éstos sean menos importantes debido a que aumentamos el tamaño del sistema comparado con la sección anterior.

Comenzaremos por la Figura 4.19, donde cada curva corresponde a un valor distinto de campo superficial. En particular, cuando el campo superficial es nulo, se observa una curva similar a la Figura 3.1 del Capítulo 3, como es de esperar. Las curvas correspondientes a campos superficiales no nulos tienen un comportamiento idéntico al de  $R = 12$ : existe una temperatura para la cual el sistema equilibra en la fase de espines positivos y ésta es menor cuanto mayor es el campo superficial aplicado. Este comportamiento es el esperado en virtud de los diagramas de fases propuestos por Nakanishi y Fisher a pesar de que éstos

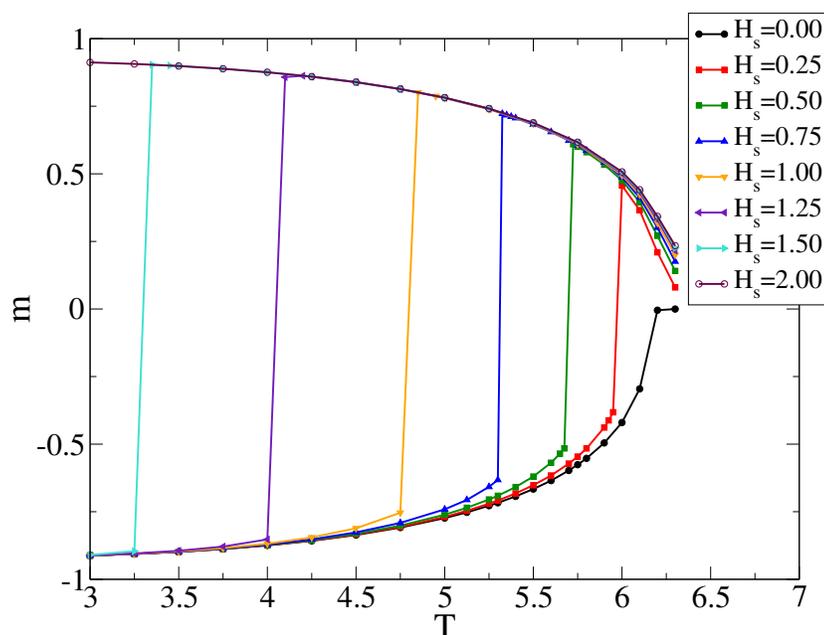


Figura 4.19: Gráfico de la magnetización en función de la temperatura para un tubo de radio  $R = 24$ . Cada curva representa un valor distinto de campo superficial y en todos los casos el campo magnético es nulo,  $H = 0$ .

últimos corresponden a una red semi-infinita, mientras que en nuestro caso se trata de un sistema finito. Nuevamente, como en el caso de  $R = 12$  no fue posible hallar un punto triple a partir del cual la transición sea de segundo orden. En la Figura 4.20 consideramos los perfiles radiales de magnetización para el caso donde  $H_S = 0,75$ . Aquí se puede observar que, para el régimen de temperaturas bajas, por ejemplo  $T = 3,00$ , la magnetización se mantiene constante en las capas internas del tubo pero en la superficie se observa un aumento del desorden y que, al aumentar la temperatura, no se advierte una variación significativa de la magnetización en el interior del tubo pero sí en su superficie. Sin embargo, para  $T = 5,325$  hay un abrupto cambio en la magnetización de todo el sistema. Recordemos que el tubo posee condición inicial  $m_0 = -1$  y se lo deja termalizar antes de medir la magnetización que en equilibrio alcanza  $m \approx 0,8$ , es decir, un valor cercano al de la magnetización espontánea para el sistema sin campos aplicados para esa temperatura. Si continuamos incrementando la temperatura, observamos un aumento del desorden en el sistema cuando superamos la temperatura crítica,  $T = 6,30 > T_C = 6,208$ , salvo en la superficie donde predomina el orden debido a la acción del campo superficial. Este comportamiento resulta más acentuado para tubos de radio  $R = 24$  que para tubos de radio  $R = 12$  (ésto últimos no se muestran para hacer más amena la lectura).

En la Figura 4.21 se presentan los gráficos de la magnetización en función de la temperatura cuando sobre el sistema se aplica un campo magnético  $H = -0,02$ . En este caso nuevamente se tiene un comportamiento similar al observado para tubos de radio  $R = 12$ : para campos superficiales  $H_S \leq 0,75$ , el desorden au-

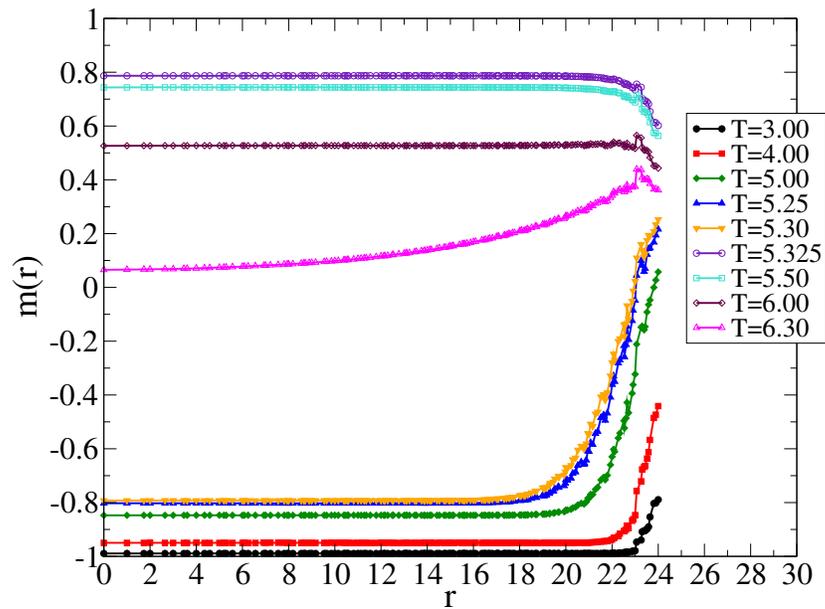


Figura 4.20: Perfiles radiales de magnetización en función del radio de un tubo de radio  $R = 24$  sobre el cual actúa un campo superficial  $H_S = 0,75$  para distintas temperaturas. En todos los casos el campo magnético es nulo,  $H = 0$ .

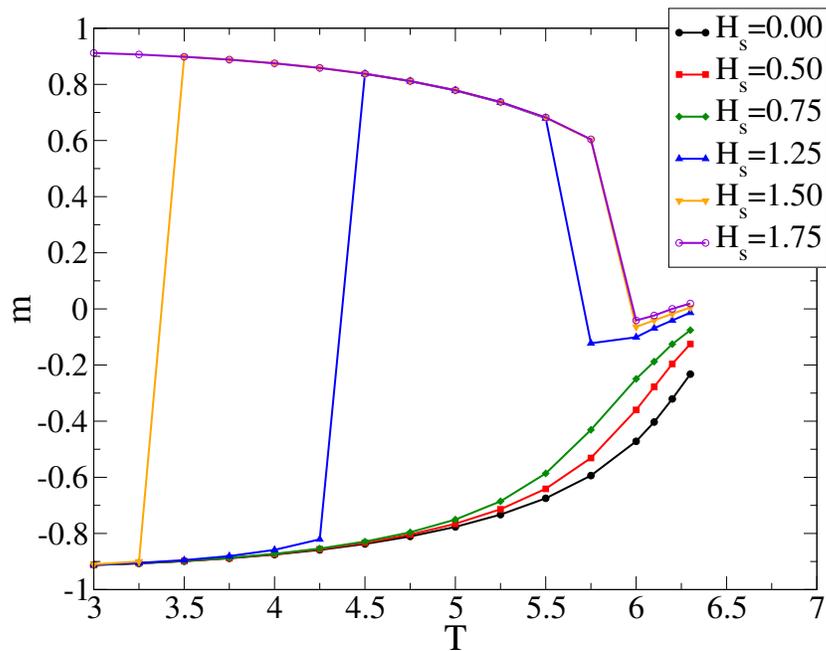


Figura 4.21: Gráfico de la magnetización en función de la temperatura para un tubo de radio  $R = 24$ . Cada curva representa un valor distinto de campo superficial y en todos los casos el campo magnético es nulo,  $H = -0,02$ .

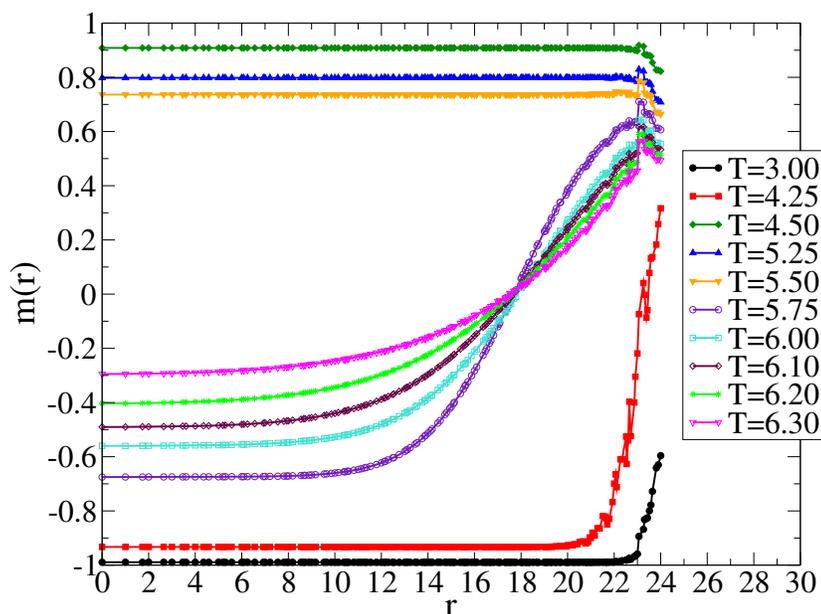


Figura 4.22: Perfiles radiales para un tubo de radio  $R = 24$  donde actúan campos  $H = -0,02$  y  $H_S = 1,25$ . Cada perfil corresponde a una temperatura distinta.

menta al incrementar la temperatura, sin embargo, cuando se consideran campos superficiales  $1,75 > H_S > 0,75$ , el parámetro de orden cambia dramáticamente de  $m = -m_s$  a  $m = m_s$  y luego disminuye rápidamente a un valor cercano a  $m = 0$ . Los perfiles radiales permiten concluir que para estas temperaturas el sistema no se desordena y que se forma la estructura ya vista anteriormente: la superficie se encuentra mojada (magnetización positiva) y el centro del tubo en la fase de baja densidad (magnetización negativa). Tomando puntualmente el caso donde  $H_S = 1,25$ , ver Figura 4.22, observamos que para las temperaturas consideradas más bajas, el sistema se encuentra en su fase no mojada y presenta un mayor desorden en la superficie para el caso de  $T = 4,25$ . Cuando se alcanza  $T = 4,50$ , el sistema pasa a la fase totalmente mojada y, si se continua incrementando la temperatura, se observa una leve disminución del orden en todo el sistema, como consecuencia de la agitación térmica. Sin embargo, para  $T \geq 5,75$ , el sistema pasa a la fase de prewetting, es decir, el tubo no está mojado pero sí sus paredes. Más específicamente, para radios internos  $r < 15$  hay un claro cambio en el signo de la magnetización; para las capas comprendidas entre los radios  $10 < r < 23$ , el parámetro de orden adquiere un perfil donde éste aumenta de forma monótona hasta la superficie, formándose una interfase aproximadamente en  $r = 17$  para toda  $T \geq 5,75$ . De esta manera, si mantenemos  $H_S = 1,25$  constante y aumentamos la temperatura desde  $T = 3,00$ , el sistema comienza en la fase no mojada, incursiona en la fase de mojado completo y finaliza en la fase de prewetting. Debemos notar que para el caso de  $R = 24$  la formación de la interfase es mucho más acentuada que en el caso de  $R = 12$  debido a que en este último los efectos de borde tienen mayor presencia.

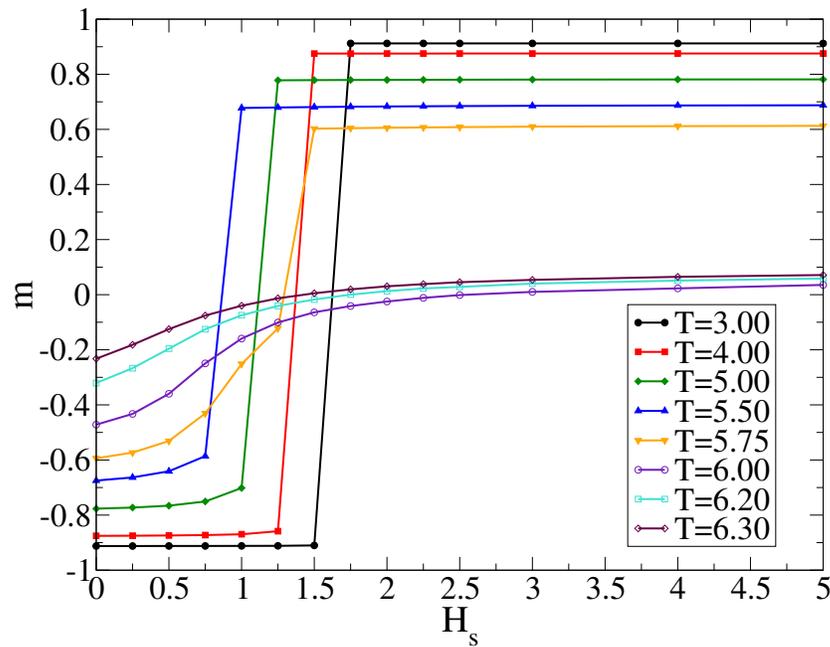


Figura 4.23: Gráfico de la magnetización en función del campo superficial para distintas temperaturas tomando un tubo de radio  $R = 24$ . En todos los casos el campo magnético es  $H = -0,02$ .

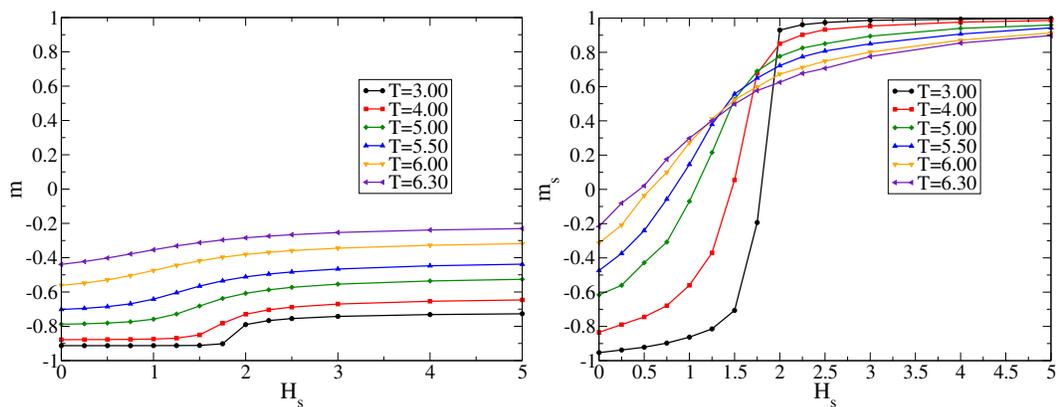


Figura 4.24: Gráficos de la magnetización (panel izquierdo) y magnetización superficial (panel derecho) en función del campo superficial  $H_S$  para distintas temperaturas considerando un tubo de radio  $R = 24$ . En todos los casos el campo magnético es  $H = -0,10$ .

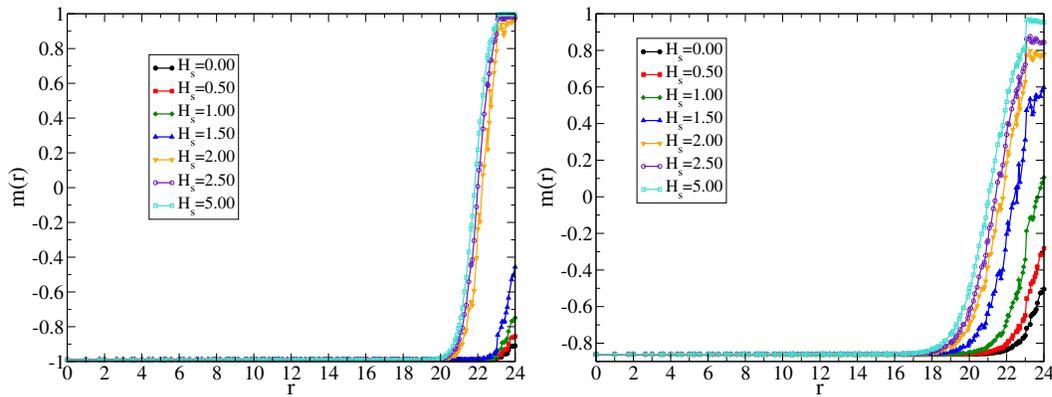


Figura 4.25: Perfiles radiales de magnetización en función del radio de un tubo de radio  $R = 24$  a temperatura  $T = 3,00$  (panel izquierdo) y  $T = 5,00$  (panel derecho) para distintos valores de campo superficial donde el campo magnético aplicado es  $H = -0,10$ . Se puede observar que, para los mismos campos superficiales, el cambio de la magnetización es mucho más violento cuando  $T = 3,00$  que cuando  $T = 5,00$ .

La magnetización como función del campo superficial se muestra en la Figura 4.23. Para  $T < 5,50$  las transiciones de fase son muy similares a las observadas en los casos anteriores puesto que para estas temperaturas hay una transición de la fase no mojada a la mojada al aumentar el campo superficial. Sin embargo, para  $T > 5,75$  la magnetización total levemente supera  $m = 0$  incluso para valores de campo extremadamente altos. Puesto que los perfiles radiales en esta región son muy similares a los expuestos en la Figura 4.22 (que por motivos de espacio no se muestran aquí) concluimos que la región donde se forma la interfase se extiende a campos superficiales grandes. En contraposición, en el caso de  $R = 12$ , el sistema pasa a la fase de espines positivos cuando se consideraban valores de  $H_S$  muy grandes. Debemos remarcar un caso intermedio observado para  $T = 5,75$ : se advierte un incremento en la magnetización muy similar al observado para altas temperaturas, sin embargo, antes de estabilizarse en  $m = 0$ , como ocurre para dichas temperaturas, sufre un abrupto aumento en su valor similar al observado en temperaturas menores. En este caso podemos identificar un aumento de la magnetización debido a que la superficie se moja y luego aparece una abrupta irrupción del líquido dentro del tubo cuando aumentamos el campo superficial.

Finalmente, consideramos el caso donde  $H = -0,10$ . Cuando se obtienen las curvas de magnetización en función de la temperatura se obtienen curvas similares a las observadas para campos pequeños en los anteriores casos. No obstante, al graficar  $m$  en función del campo superficial, como se muestra en el panel izquierdo de la Figura 4.24 para todas las temperaturas se registra un pequeño aumento del parámetro de orden. Este incremento se debe exclusivamente a que la magnetización superficial presenta un rápido cambio de signo como puede verse en el panel derecho de la misma figura. En particular, para temperaturas bajas, este aumento es abrupto y se manifiesta como un “hombro” que se suaviza para

temperaturas altas. Si bien las curvas de magnetización sugieren que en el centro del sistema no hay cambio de signo en la magnetización conviene considerar qué ocurre con los perfiles radiales (ver Figura 4.25). De hecho, el análisis de éstos permite concluir que para  $T = 3,00$  (panel izquierdo) la magnetización en las capas internas se mantiene fija para  $r < 20$  incluso para campos superficiales muy grandes, sin embargo, la magnetización superficial sufre un cambio abrupto, en concordancia con lo observado en la Figura 4.24 para  $T = 3,00$  (curva sólida con círculos rellenos). En particular, podemos notar que duplicando el valor del campo superficial no se observa un importante corrimiento de la superficie como puede observarse para  $H_S = 2,00$  (triángulos llenos hacia abajo) y  $H_S = 5,00$  (cuadrados vacíos). Para los mismos valores de campos superficiales, pero ahora considerando  $T = 5,00$  (ver panel derecho de la Figura 4.25), podemos notar que la formación de un dominio de espines positivos ocurre de forma paulatina con lo cual puede detectarse la aparición de una interfase que va progresando desde la superficie hacia las capas internas del tubo. Además, debido a las agitaciones térmicas, la región afectada por la acción del campo superficial se extiende para capas que no superan el radio interno  $r = 20$ .

### 4.5.3. Diagramas de fase

El análisis realizado de los perfiles radiales en las anteriores secciones permitieron encontrar distintas fases en el sistema y resultaron particularmente útiles para detectar regiones del espacio de parámetros donde el sistema presenta interfases. Sin embargo, resulta de suma utilidad considerar la elaboración de los diagramas de fase correspondientes a los casos analizados, es decir, a tubos de radio  $R = 12$  y  $R = 24$ . Para el primer caso hemos explorado extensivamente el espacio de parámetros  $T - H - H_S$  de forma tal de determinar las fases en la región contenida en el subespacio definido por

$$\begin{aligned} 5,5 &< T < 6,25 \\ -0,01 &< H < 0 \\ 0 &< H_S < 1,00. \end{aligned}$$

Para  $R = 24$ , en cambio, hemos tomado

$$\begin{aligned} 3,00 &< T < 6,30 \\ -0,01 &< H < 0 \\ 0 &< H_S < 5,00. \end{aligned}$$

Típicamente consideraremos los planos  $T - H_S$  para  $H$  fijo y en algunos casos sumaremos al análisis una instantánea de la simulación que permitirá obtener una noción visual del sistema en una región particular del diagrama de fases.

#### Caso $R = 12$

Consideremos primero el caso de  $R = 12$  y  $H = 0$  que se muestra en la Figura 4.26. Aquí se puede observar una región, contenida entre el eje de las tem-

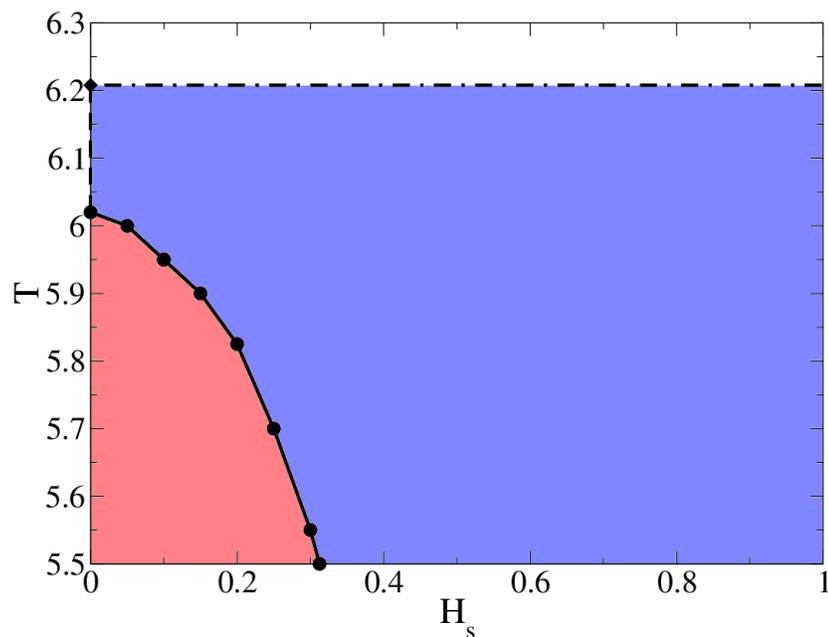


Figura 4.26: Diagrama de fases en el plano  $T$ - $H_S$  para un tubo de radio  $R = 12$  tomando  $H = 0,00$ . La línea sólida con círculos llenos separa la fase líquida o de espines positivos (región azul), de la región de coexistencia donde se observa histéresis (región colorada). Dicha línea indica los valores de temperatura y campo para los cuales se observa un salto abrupto en la magnetización correspondiente a la fase de espines negativos. La línea rayada que coincide con el eje de las temperaturas indica la fase paramagnética cuando  $H_S = 0$ , en tanto la línea compuesta de puntos y rayas delimita la región subcrítica de la supercrítica.

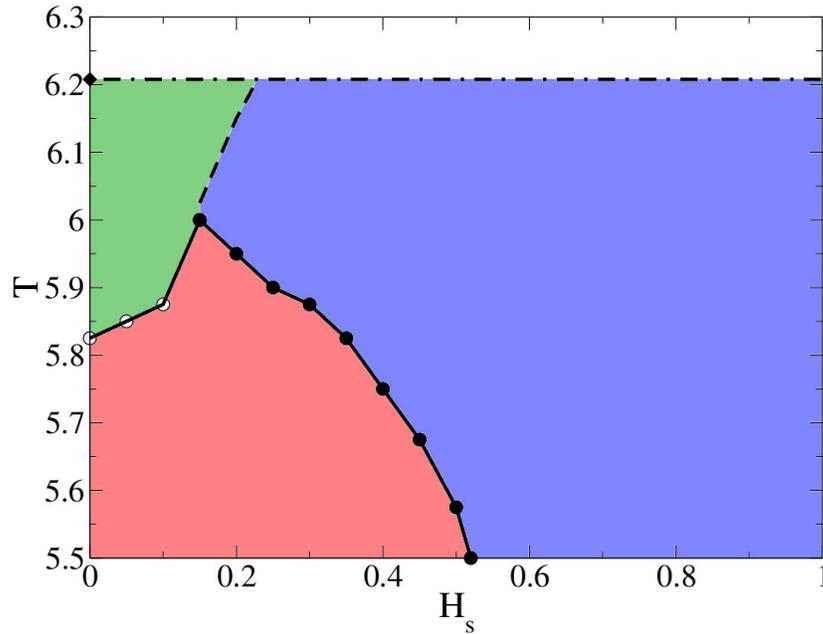


Figura 4.27: Diagrama de fases en el plano  $T-H_s$  para un tubo de radio  $R = 12$  y campo magnético  $H = -0,01$ . La región donde se observa histéresis (región roja) se encuentra contenida por las líneas sólidas que representan el salto abrupto en la magnetización para las ramas de espines abajo (círculos vacíos) y espines arriba (círculos llenos). La línea rayada separa la fase de espines negativos (región verde) de la fase de espines positivos (región azul) donde se observa una transición suave entre una fase y la otra. Ver detalles en el texto.

peraturas y la línea sólida con círculos llenos, que corresponde a los valores de temperatura y campo superficial para los cuales el estado del sistema depende de la condición inicial. De las simulaciones realizadas en dicha región se obtienen perfiles como los observados en la Figura 4.13 para  $T = 5,50$ , donde las capas internas del tubo mantienen el signo de la magnetización inicial pero en la superficie existe un mayor desorden. Si para una temperatura dada en esta región aumentamos el campo superficial atravesaremos la línea sólida llegando a la región donde el sistema presenta la fase de espines positivos, que asociamos con la fase líquida en el gas de red. Esta línea, entonces, representa el salto abrupto en la rama de la fase de espines negativos observado en la Figura 4.12. Por otro lado, sobre la línea rayada que se extiende en el eje de las temperaturas entre  $T_c(R = 12) = 6,02$  y  $T_C = 6,208$  el sistema presenta desorden total y se corresponde con los valores donde  $m = 0$  para el caso de  $H_s = 0$  en la última figura mencionada. A diferencia de lo que se observa en el diagrama de fase de la Figura 4.4 no se pudo determinar un punto triple a partir del cual la transición sea de segundo orden. Sin embargo, no consideramos que ésto implique que dicho punto no exista en nuestro modelo, por el contrario, es posible que éste se encuentre muy próximo al punto crítico efectivo y, como consecuencia, las fluctuaciones apantallen los efectos de dicha transición.

En la Figura 4.27 se muestra el diagrama de fases en el plano  $T - H_S$  para  $H = -0,01$ . Aquí se observa no sólo un desplazamiento de la curva que separa la región de coexistencia de la fase líquida sino también del punto donde termina dicha región. Además, dicho desplazamiento es acompañado por la aparición de la fase de espines negativos para valores positivos de campo superficial indicada con color verde. La línea rayada indica los puntos donde el sistema pasa suavemente de la fase gas a la fase líquida, de forma análoga al cambio de signo de la magnetización cuando se varía el campo magnético para temperaturas mayores a la temperatura crítica. Esto implica que el punto donde convergen las líneas es un punto crítico, puesto que, además, para temperaturas mayores no se observa histéresis como sí ocurre para temperaturas menores en la región contenida entre las líneas sólidas. En el contexto de los diagramas de fase de Nakanishi y Fisher este punto puede ser interpretado como el punto crítico de prewetting. En dichos diagramas, para temperaturas menores que la del punto crítico de prewetting una superficie de transiciones de primer orden separa la fase no mojada de la mojada, en tanto que para temperaturas mayores la transición es suave, tal como se observa en nuestros diagramas de fase. Además, debemos notar que la proximidad de este punto al punto crítico efectivo del sistema,  $T_C(R = 12) \approx 6,05$ , refuerza el argumento sostenido en el párrafo anterior donde afirmamos que el punto triple que se espera ver en el plano  $H = 0$  se encuentra muy cerca del punto crítico efectivo y, por lo tanto, no es posible observar transiciones de mojado continuas en dicho plano.

Ahora consideraremos el caso de  $H = -0,02$ , que se muestra en la Figura 4.28. Aquí podemos observar que el punto donde convergen todas las líneas sólidas se desplaza hacia temperaturas más bajas y campos superficiales mayores respecto del caso de  $H = -0,01$ . Además, observando cuidadosamente los perfiles radiales podemos identificar la región donde el sistema presenta una interfase que separa la zona central del tubo con espines negativos de la zona próxima a la superficie donde los espines son positivos. En esta región del espacio de fases el sistema adquiere la estructura de dominio de espines negativos en el centro del tubo y dominio de espines positivos en el cascarón exterior mostrada anteriormente en los perfiles radiales. Consideremos una trayectoria comenzando en  $T = 6,00$  y  $H_S = 0$  hacia valores positivos de campo superficial. En el punto donde iniciamos la trayectoria el sistema se encuentra en la fase de espines negativos (región verde) y continuará en dicha fase hasta alcanzar la línea punteada donde la magnetización superficial será nula pero todavía  $m < 0$ . Al atravesar dicha línea el sistema presenta la estructura de interfase ya estudiada (región celeste) y si continuamos incrementando el campo superficial la interfase se desplaza hacia capas internas del tubo desapareciendo cuando la magnetización total del sistema es positiva (región azul). En ambos casos el cambio de régimen ocurre de forma suave. Además, del análisis de los perfiles pudimos observar que si la transición ocurre cerca del punto crítico de prewetting, es decir acercándonos a la región roja, la misma será más pronunciada. En cambio, para temperaturas cercanas pero menores a  $T = 6,2$  (región blanca por encima de la línea rayada con puntos), la misma será más suave. Para dichas temperaturas se observa desorden en la zona central del tubo pero magnetización superficial positiva tal (Figura 4.20

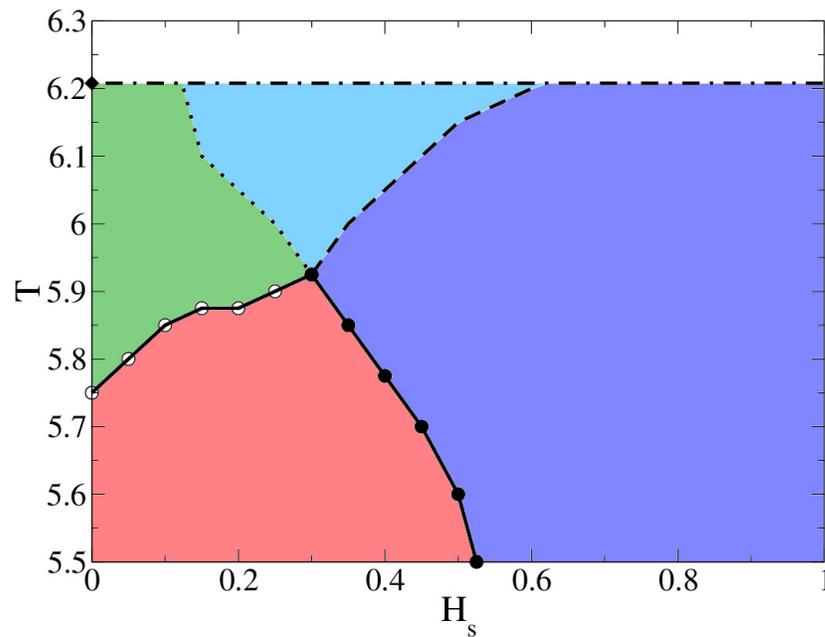


Figura 4.28: Diagrama de fases en el plano  $T$ - $H_S$  para un tubo de radio  $R = 12$  tomando  $H = -0,02$ . Respecto de los diagramas de fase anteriores se observa la aparición de una región, contenida entre las líneas punteada y rayada, donde el sistema presenta una interfase que separa un dominio de magnetización positiva en la superficie de otro con magnetización negativa en el centro del tubo. En la región limitada por las líneas llenas se observa histéresis al variar  $H_S$  a  $T$  constante, indicando que la transición de la fase de espines positivos a la fase de espines negativos es de primer orden.

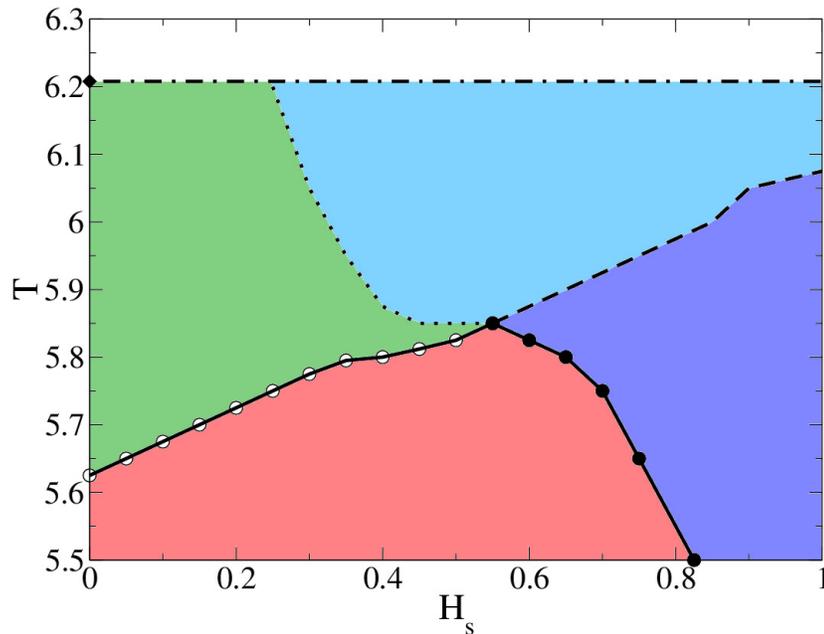


Figura 4.29: Diagrama de fases en el plano  $T-H_S$  para un tubo de radio  $R = 12$  tomando  $H = -0,04$ . En este diagrama de fases se observa una topología similar al caso  $H = -0,02$  de la Figura 4.28. Sin embargo, debe advertirse un aumento en el área de la región donde hay interfase y un desplazamiento del punto crítico donde convergen las líneas hacia temperaturas bajas y campos superficiales grandes.

ver  $T = 6,30$ ). Para valores menores que el punto crítico de prewetting ( $T \approx 5,9$ ) todavía observamos la región roja donde se presenta histéresis que separa la fase magnetización negativa de la fase magnetización positiva.

Para el caso de  $H = -0,04$  nuevamente observamos un desplazamiento del punto crítico hacia temperaturas menores y campos superficiales mayores, tal como se espera en el diagrama de fases de la Figura 4.4 donde la superficie de transiciones de prewetting finaliza en una curva crítica que también se desplaza hacia temperaturas bajas y campos superficiales grandes cuanto menor es el campo de bulk aplicado. En este caso nuevamente podemos identificar las regiones de magnetización negativa, que, acompañando el desplazamiento del punto crítico, se extiende a temperaturas bajas y campos superficiales grandes. También puede observarse un aumento en la superficie ocupada por la región donde se observa interfase y el corrimiento de la fase de magnetización positiva hacia campos superficiales grandes.

#### Caso $R = 24$

Tomando inicialmente  $H = 0$  se puede observar, como en el caso de  $R = 12$ , tres regiones bien definidas (ver Figura ??). La región roja indica la coexistencia de fases, donde dependiendo de las condiciones iniciales el tubo puede quedar en la fase líquido o fase gas. Como en el caso de  $R = 12$ , dicha región limita con la

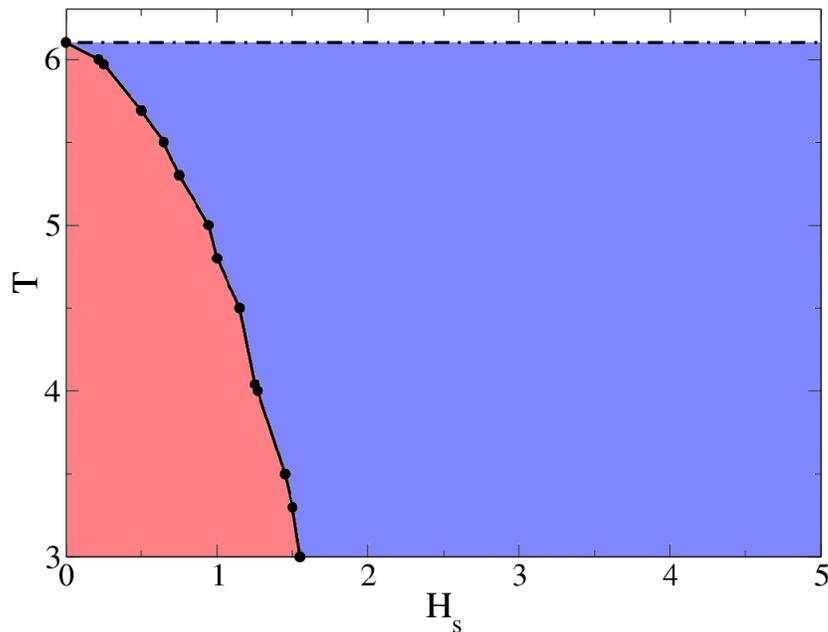


Figura 4.30: Diagrama de fases en el plano  $T-H_S$  para un tubo de radio  $R = 24$  tomando  $H = 0,00$ . La línea sólida separa la fase de espines positivos de la región de coexistencia. En tanto en la región que está por encima de la línea rayada con puntos se observa desorden en las capas centrales del tubo pero la formación de un dominio positivo de espines en la pared del tubo.

región azul donde el estado de equilibrio corresponde a el tubo en la fase líquido (o con magnetización positiva). Por otro lado, la línea cortada con puntos delimita la región blanca donde sólo se mojan las paredes del sistema, es decir donde la zona central del tubo presenta desorden pero la superficie posee magnetización positiva (recordar  $T = 6,30$  en la Figura 4.20).

En el caso de  $H = -0,02$ , ver Figura 4.31, (y  $H = -0,01$  no mostrado por brevedad), se observa un comportamiento similar al caso de  $R = 12$ . Aquí nuevamente el punto crítico de prewetting se desplaza hacia temperaturas más pequeñas y en él converge la curva punteada que indica los valores de  $T$  y  $H_S$  para los cuales se observa una transición suave de la región no mojada a la fase donde se forma la interfase. A dicho punto también converge la línea rayada que separa la fase de espines positivos (abajo) de la región donde observamos interfase (arriba) cuya transición es de primer orden débil o segundo, según sugiere las curvas de magnetización en función de temperatura antes consideradas. Debemos notar una leve disminución en la temperatura a la que ocurre esta transición cuando nos acercamos al punto crítico de prewetting. Si recordamos la Figura 4.23 podremos ver cómo se comporta el sistema en esta “península” de la región donde hay interfase. Aumentando el campo superficial con  $T = 5,75$  fija observabamos un aumento rápido en la magnetización y luego un salto abrupto. El rápido aumento se corresponde a la formación de la interfase en el tubo acercando la magnetización total a  $m = 0$ , sin embargo al seguir aumentando el campo, el sistema

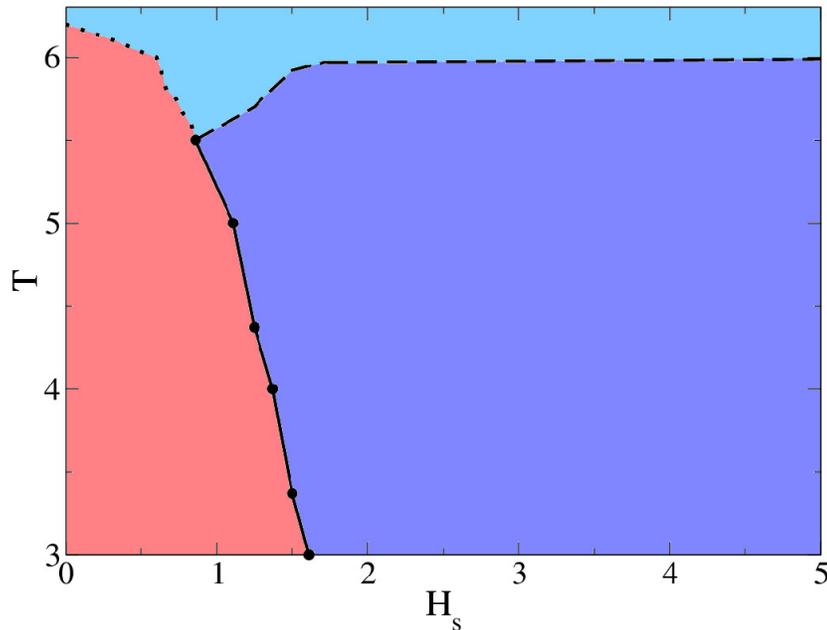


Figura 4.31: Diagrama de fases en el plano  $T-H_S$  con  $H = -0,02$  fijo para un tubo de radio  $R = 24$ . Así como para el caso de  $R = 12$  el punto crítico se desplaza a valores más chicos de temperatura y más grandes de campo superficial. La formación de la interfase persiste incluso para campos superficiales extremadamente altos y salvo en las proximidades del punto crítico es independiente de la temperatura.

adquiere magnetización positiva, es decir, se moja completamente. Para temperaturas mayores, no atravesamos la línea rayada sino sólo la punteada y sólo se observa magnetización positiva en la superficie. Para temperaturas menores, en cambio, el sistema cambia abruptamente de signo, indicado con la línea sólida en el diagrama de fases de la Figura 4.31.

En la Figura 4.32 se observa una instantánea del tubo tomada de la simulación correspondiente a  $T = 5,00$  y  $H_S = 0,50$ , es decir, en la región de coexistencia para  $H = -0,02$ , donde los cuadrados negros indican magnetización positiva y los espacios blancos magnetización negativa. Para ser precisos, dichos puntos representan el promedio de la magnetización para un radio  $r$  y un  $l$  fijos, donde este último representa una sección cualquiera del tubo, es decir  $0 < l < L$ . Habiendo partido de la condición inicial con todos los espines negativos (todo el tubo blanco) y luego de haber transcurrido  $10^5$  pMC, puede observarse la formación de un pequeño dominio de magnetización positiva aunque, en promedio, la magnetización de la superficie es negativa. Sin embargo, al aumentar la temperatura a  $T = 6,00$  y el campo superficial a  $H_S = 1,00$  el sistema llegará a la región con magnetización nula, debido a la existencia de dos dominios de magnetización opuesta separados por una interfase a lo largo del tubo y para un radio fijo, en virtud de lo analizado con los perfiles radiales. Ésto puede verse también con instantáneas como se muestra en la Figura 4.33 donde hay una fuerte presencia

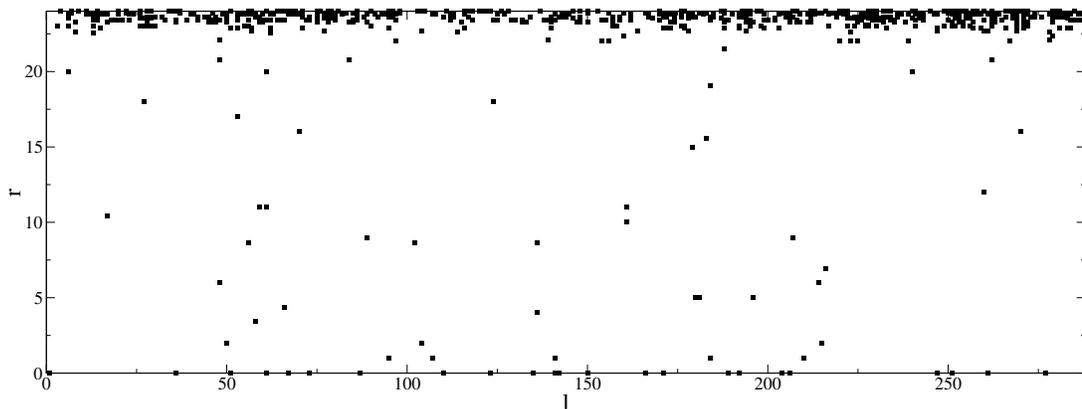


Figura 4.32: Instantáneas bidimensionales de las simulaciones para un tubo de radio  $R = 24$  con  $H = -0,02$ ,  $H_S = 0,50$  y  $T = 5,00$ . El eje del tubo coincide con la dirección horizontal y su radio aumenta en el eje de las ordenadas. Los puntos negros indican sitios con magnetización positiva y los espacios blancos sitios con magnetización negativa. Comenzando con todos los espines negativos, se observa un pequeño dominio de espines positivos en la superficie debido a la acción del campo superficial. Ver en el texto detalles sobre el proceso de proyección al plano del sistema.

de espines positivos cerca de la superficie que se extiende hasta aproximadamente  $r = 17$ . En este punto vale la pena hacer la siguiente consideración: el volumen de la corteza exterior ocupada por espines positivos es

$$V_{ex} = \pi(R^2 - r^2)L,$$

en tanto el volumen del núcleo interno es

$$V_{int} = \pi r^2 L,$$

El valor de  $r$  para el cual dichos volúmenes son iguales satisface  $r = \frac{R}{\sqrt{2}}$ , que para el caso particular de  $R = 24$  resulta  $r = 16,97$ , es decir, muy próximo al identificado por una simple inspección visual de la instantánea de la simulación. Además pueden detectarse formaciones alternadas de dominios positivos y negativos a lo largo del tubo similares a las vistas en el Capítulo 3. Debemos aclarar, sin embargo, que aun nos encontramos lejos del punto crítico pues  $T = 6,00$ ,  $H \neq 0$  y  $H_S \neq 0$ .

Finalmente, para el caso de  $H = -0,05$  nuevamente observamos un desplazamiento el punto crítico hacia valores bajos de temperatura y grandes de campo superficial (ver Figura 4.34). Debemos notar, que a diferencia de lo que ocurre para el caso de  $R = 12$ , la curva que separa la fase de espines positivos de la región con interfase tiene una pendiente mucho menos pronunciada sugiriendo que la transición se ve fuertemente afectada por el tamaño del sistema. Podemos nuevamente observar cualitativamente estas interfases con las instantáneas del sistema obtenidas de las simulaciones (ver las Figuras 4.35 y 4.36). La primera de ellas

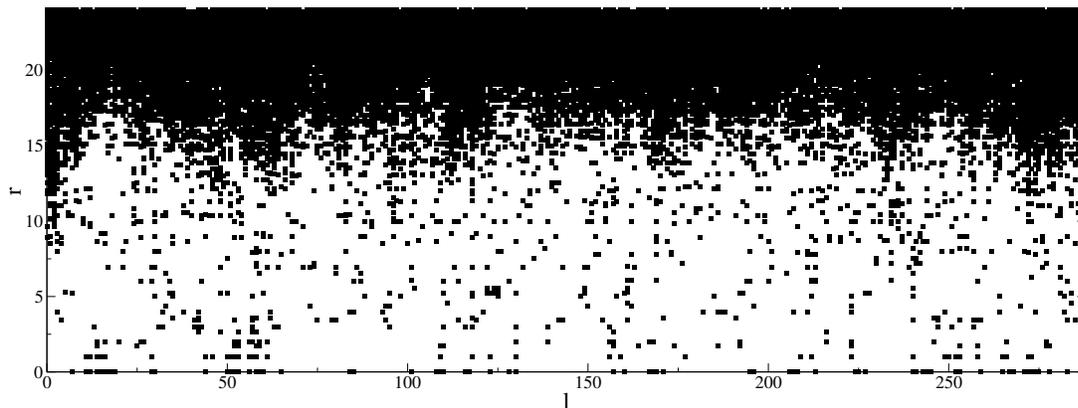


Figura 4.33: Instantáneas de las simulaciones para un tubo de radio  $R = 24$  con  $H = -0,02$ ,  $H_S = 1,00$  y  $T = 6,00$ . En este caso se observa un importante dominio de magnetización positiva que cubre toda la superficie del tubo y se extiende hasta radios menores que  $r = 17$ . Debido a la proximidad con el punto crítico del sistema las fluctuaciones generan dominios de magnetización positiva que se extienden a todo el interior del tubo causando una importante rugosidad en la interfase.

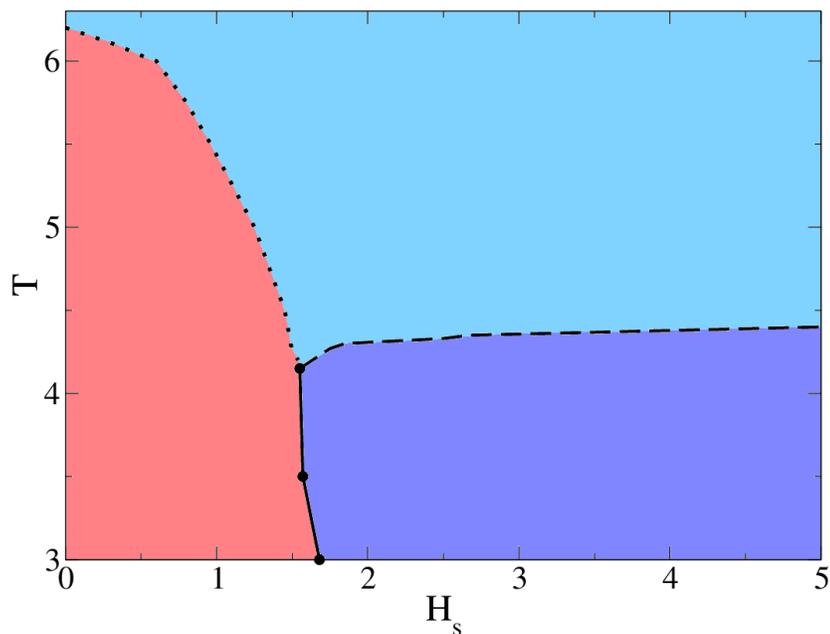


Figura 4.34: Diagrama de fases en el plano  $T-H_S$  para un tubo de radio  $R = 24$ , tomando  $H = -0,05$ .

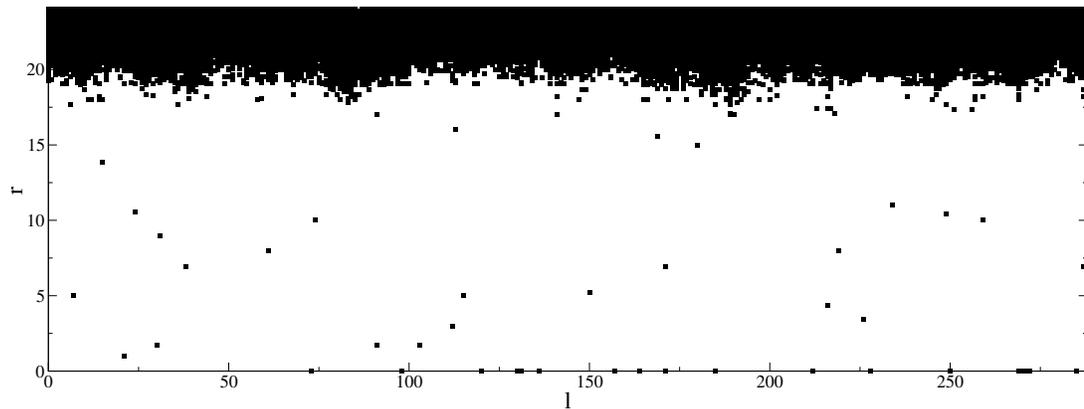


Figura 4.35: Instantáneas de las simulaciones para un tubo de radio  $R = 24$  con  $H = -0,05$ ,  $H_S = 2,00$  y  $T = 5,00$ . La interfase que separa los dominios presenta una baja rugosidad permitiendo identificar fácilmente un dominio de magnetización negativa para  $r < 20$  y otro de magnetización positiva para  $r > 20$ . Claramente esta configuración muestra que las paredes del tubo se encuentran mojadas.

muestra la formación de la interfase para el caso donde  $T = 5,00$  y  $H_S = 2,00$ . Acá, a pesar de estar cerca del punto crítico donde convergen las líneas, se observan las dos fases bien definidas: en el centro del tubo la fase gas y en la superficie la fase líquida. Debemos notar que debido a la baja temperatura considerada se observa una superficie con poca rugosidad. Sin embargo, cuando nos acercamos al punto crítico del sistema aumentando la temperatura a  $T = 6,00$  y fijando el campo superficial en  $H_S = 1,00$  observamos una mayor rugosidad en la interfase dificultando la identificación de un radio para la misma.

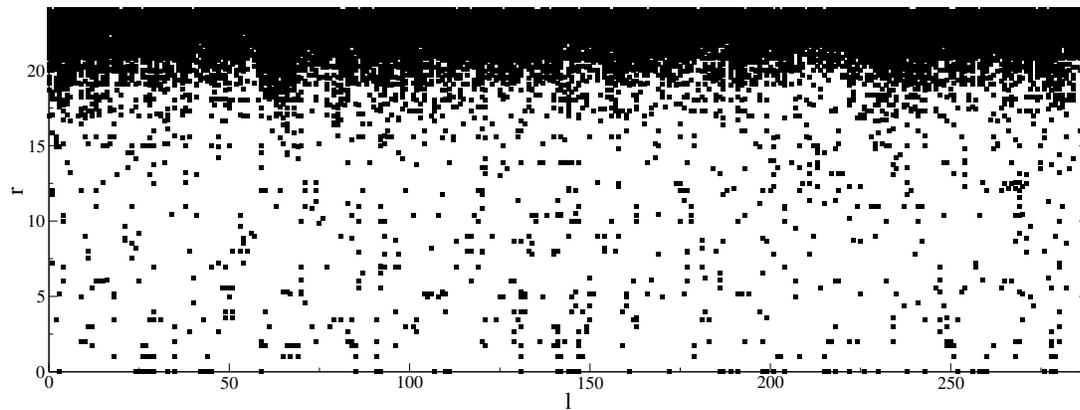


Figura 4.36: Instantáneas de las simulaciones para un tubo de radio  $R = 24$  con  $H = -0,05$   $H_S = 1,00$   $T = 6,00$ . A diferencia de la Figura 4.35, se observa una importante rugosidad en la interfase aunque todavía puede distinguirse claramente el dominio de magnetización positiva (puntos negros) del dominio de magnetización negativa (espacios blancos). En el lenguaje de fluidos, podemos decir que se observa una región de alta densidad en la superficie del tubo y una de baja densidad en el centro del mismo.

# Capítulo 5

## Conclusiones y Perspectivas

En esta tesis doctoral hemos estudiado distintos aspectos del comportamiento de sistemas confinados en el marco de la Mecánica Estadística empleando, como herramienta fundamental, simulaciones computacionales tipo Monte Carlo de un modelo de Ising. Como aspectos relevantes podemos destacar la determinación de la temperatura crítica del sistema y una buena estimación de sus exponentes críticos, compatibles con la clase de universalidad de Ising en 3 dimensiones, utilizando tanto determinaciones en el equilibrio como estudios de la dinámica crítica. La acción de campos de bulk sobre el sistema, en competencia con campos superficiales, exhibe fases análogas a las encontradas en sistemas donde sólo actúan campos superficiales competitivos. Los diagramas de fase hallados son compatibles con los propuestos por Nakanishi y Fisher [25], correspondientes a un sistema semi-infinito, lo cual sugiere que el comportamiento del sistema en estas condiciones es tipo campo medio.

Específicamente para el caso del estudio del comportamiento crítico del sistema en ausencia de campos, hemos realizado simulaciones numéricas Monte Carlo del modelo de Ising confinado en una geometría cuasi-cilíndrica de radio  $R$  y largo  $L$ . Para el caso de las medidas en equilibrio, los resultados obtenidos fueron estudiados empleando métodos de la teoría de escaleo finito, donde, a diferencia de las leyes de escala más simple, dos modificaciones han sido introducidas:

- (a) las funciones de escaleo dependen isotrópicamente de la longitud de correlación  $\xi$ , así como de las dimensiones del sistema,  $L$  y  $R$ . En este sentido, usando relaciones de funciones homogéneas bien conocidas hemos encontrado que es necesario incorporar un nuevo argumento para el escaleo, a saber, la relación de aspecto,  $C \equiv R/L$ , debe mantenerse constante para lograr un colapso satisfactorio de las medidas obtenidas de las simulaciones.
- (b) para el límite termodinámico  $L \rightarrow \infty$  y  $R \rightarrow \infty$ , manteniendo la relación de aspecto constante y fijando la temperatura en un valor menor que la crítica, la función de correlación axial tiene una caída exponencial simple.

En nuestras simulaciones, la geometría de los poros se obtuvo mediante un

disco de radio  $R$ , cuya distribución de sitios es triangular, de tal manera de obtener un cilindro de longitud  $L$ . Debido a la disposición de los sitios en las secciones transversales del poro la geometría resulta ser cuasi-cilíndrica, en el sentido que la superficie no es exactamente circular sino que presenta irregularidades. Utilizando resultados de escaleo de tamaño finito, nuestras extrapolaciones de las temperaturas críticas efectivas en el límite termodinámico arrojaron  $T_C(\infty) = 6,208(4)$ , es decir, un valor mayor tanto a la temperatura crítica del modelo de Ising tridimensional de red cúbica,  $T_{CSL} = 4,51142(5)$ , como a la correspondiente al caso bidimensional de red triangular,  $T_{triang_{2D}} = 3,641$ , pero cercano al valor reportado para la temperatura crítica del modelo de Ising tetradimensional de red hipercúbica,  $T_{hipercub_{4D}} \approx 6,682$ .

Midiendo los perfiles radiales de magnetización de los tubos, observamos una fuerte supresión del orden en la superficie debido a las condiciones de borde libres. En este contexto, donde la superficie presenta desorden cuando hay un claro orden en el masivo del sistema, podemos indentificar las transiciones observadas con la transición ordinaria. La extrapolación de los perfiles radiales por fuera de la superficie de los tubos nos permitió determinar la longitud de extrapolación, que mostró comportarse según predice la teoría de campo medio a valores de temperatura suficientemente bajos, donde las fluctuaciones son irrelevantes. Además, se observó cómo estos efectos de superficie producen el redondeado de las curvas de magnetización de los poros que, además, es desplazado hacia temperaturas menores de  $T_C(\infty)$  cuanto menor es el radio del tubo. Estos efectos son también constatados por los dramáticos desplazamientos y reducción de los picos de la susceptibilidad y calor específico, es decir, la desaparición de singularidades en estas cantidades. Sin embargo, en virtud de la discusión hecha en párrafos anteriores, el hecho de mantener la relación de aspecto constante permitió encontrar un satisfactorio colapso de los datos, como es predicho por la teoría de escaleo finito [13].

Por otro lado, las medidas de la longitud de correlación axial son consistentes con la formación de dominios alternados de magnetización opuesta a lo largo del tubo. Esta observación es además corroborada por las instantáneas de las configuraciones generadas, donde se observan estos dominios alternados. Además, hemos podido determinar que el tamaño medio de estos dominios dependen linealmente del radio del poro, siempre que se mantenga  $C \equiv R/L = \text{constante}$ . Más específicamente, encontramos que  $\xi = 0,43R$ .

La determinación de la temperatura crítica permitió estudiar la dinámica de relajación del sistema a dicha temperatura. A la temperatura crítica, la evolución temporal de distintos observables físicos, como la magnetización y el cumulante de segundo orden, se corresponde con leyes de potencia: relajación crítica. Los exponentes de dichas evoluciones temporales son combinaciones de los exponentes críticos de la clase de universalidad del sistema, por lo tanto, el ajuste de esas evoluciones permite estimar los exponentes correspondientes. De las simulaciones realizadas hemos podido estimar los exponentes críticos de la magnetización y la

correlación,  $\beta$  y  $\nu$ , respectivamente, que están en buen acuerdo con los valores reportados. Cabe destacar que los valores de los exponentes críticos estimados fueron obtenidos excluyendo la evolución de los observables en la superficie. En efecto, la incorporación de la superficie en el promedio de los observables producía distorsiones en las curvas que impedían una buena estimación de los exponentes. Estas distorsiones las atribuimos a fuertes efectos de borde que produce la superficie y que se hicieron más evidentes en la dinámica que en el equilibrio.

Por otra parte, en el capítulo 4 se estudió el comportamiento de las fases del sistema sometido a diversos valores de campo de bulk  $H$  y de campo superficial  $H_S$ , con el fin de evaluar la existencia de transiciones de mojado en el tubo. Los campos superficiales positivos se pueden interpretar como un potencial químico que actúa localmente sobre la superficie y favorece la fase líquida, mientras que el campo de bulk negativo se corresponde a un potencial químico que favorece la fase vapor en el sistema. Tomando como punto de partida la teoría de Cahn y en particular los diagramas de fase de Nakanishi y Fisher para el caso en mejoramiento (*enhancement*) subcrítico, régimen en el cual se encuentra nuestro sistema, se analizaron las distintas fases que presentó el modelo estudiado.

Mientras que en el límite termodinámico el sistema sufre una transición de primer orden en  $H = 0$ , para sistemas con  $R$  finito la magnetización salta de un valor negativo a uno positivo en un valor no trivial  $H_C(R, H_S, T)$ . En el plano  $T - H$ , la curva de coexistencia correspondiente a  $R \rightarrow \infty$  es el segmento del eje de temperaturas con  $T < T_C$ , sin embargo, la acción del campo superficial positivo desplaza ésta a valores negativos del campo. Las curvas de coexistencia obtenidas para tubos de diferentes radios y campos superficiales están en acuerdo con las propuestas teóricas. En particular la extrapolación a temperatura nula está en buen acuerdo con el valor predicho por la ecuación de Kelvin [54] y sólo presenta una diferencia marginal debida a efectos termicos. Además, en virtud de dicha ecuación, las curvas de coexistencia dependen exclusivamente de la relación entre el campo superficial y el radio del poro. Esto se observa en la excelente superposición de curvas obtenidas para casos donde se ha mantenido fija la relación  $\frac{H_S}{R}$ . Para distintas temperaturas y valores de campo superficial se comprobó que el sistema se comporta según la ecuación de Kelvin, que determina el valor de campo de coexistencia en función del radio del tubo. En particular, la extrapolación de estos resultados para tubos de radios grandes,  $1/R \rightarrow 0$ , muestra que el campo de coexistencia es nulo para cualquier campo superficial, en acuerdo con lo esperable en el límite termodinámico.

Por otro lado, fueron analizados extensivamente los perfiles radiales en tubos de radio  $R = 12$  y  $R = 24$  bajo la acción de diversos campos. Los resultados obtenidos muestran que, como se espera de la teoría de Cahn, la aplicación de campos superficiales positivos sobre el sistema favorece la fase líquida en el interior del poro. Para campo nulo, se observa un abrupto cambio de signo en la rama de la fase vapor al aumentar el campo superficial. A diferencia de lo predicho por los diagramas de fase de Nakanishi y Fisher, no se detecta un campo

$H_{SC}$  a partir del cual la transición de mojado es crítica. Esto se debe a que, de existir dicho campo en este modelo, el efecto de mojado se ve superado por las correlaciones en todo el sistema, debido a la proximidad con la temperatura crítica. Por su parte, la aplicación de campos negativos permite identificar en los planos  $T - H_S$  cuatro regiones bien definidas. Para valores grandes de campos superficiales y temperaturas menores que  $T_{pre}(H_S)$ , que corresponde a la línea de transiciones de prewetting, se observa la fase con todos los espines apuntando en la dirección positiva. En esta región, la acción del campo superficial local se extiende a todo el interior del tubo favoreciendo el llenado del mismo, incluso si el sistema está sometido a un campo de bulk negativo. Manteniendo fijo  $H_S$  y aumentando la temperatura por encima de  $T_{pre}(H_S)$  se encuentra una región donde se observa una interfase en el sistema: el centro del tubo posee magnetización negativa, en cambio su superficie está “mojada” por un dominio de espines positivos. En particular, existe un valor de campo superficial a partir del cual la formación de dicha interfase se da en forma suave, pero para valores menores a ese campo superficial la transición es mucho más intensa, pudiendo ser de primer orden débil, como se espera para prewetting, o crítica. La disminución del campo superficial produce la desaparición de la película de espines positivos que recubre la superficie de forma suave hasta el punto en el cual el sistema se encuentra en la fase de vapor, donde la magnetización de todo el poro es negativa. Si continuamos reduciendo la temperatura encontramos una región donde aparecen estados metaestables, es decir, si el sistema tiene como condición inicial todos los espines positivos llegará a un estado con magnetización positiva, en cambio si comienza con todos los espines negativos alcanzará un estado con magnetización negativa. Resulta interesante destacar que, dentro de esta región y camino a la fase líquida a temperatura constante, la rama de la fase vapor presenta la formación de una película delgada, que es precursora del abrupto salto que sufre para campos superficiales más grandes. Las líneas que separan las anteriores regiones convergen a un punto  $T_{preC}(H)$ , el punto crítico de prewetting en la teoría de Cahn. Para valores menores que esta temperatura se observan histéresis que sugieren la presencia de una transición de fase de primer orden, en cambio para valores mayores no se observa más dicha histéresis. Al considerar campos más pequeños, negativos pero mayores en valor absoluto, dicho punto crítico se desplaza a temperaturas menores y campos superficiales mayores, tal como ocurre con el punto crítico de prewetting, en los diagramas de fase de Nakanishi y Fisher.

Finalmente, podemos mencionar que el sistema considerado en esta tesis doctoral deja abierta la puerta al estudio de otros aspectos del mismo. En efecto, resulta interesante considerar el caso donde las paredes del tubo no son una simple fase espectadora sino que puede actuar sobre el sistema más allá de un campo superficial. En tal caso, uno de los parámetros que resulta afectado es la interacción de los sitios superficiales que puede ser distinta a la interacción del resto de los sitios. Esto implica agregar un parámetro más al sistema que, en el marco de la teoría de Cahn, es el mejoramiento (*enhancement*) o equivalentemente  $J_s$ , la

---

interacción de sitios superficiales. De esta forma, puede estudiarse cómo se ven afectadas las transiciones de mojado y prewetting dependiendo de la intensidad de la nueva interacción superficial. Para valores grandes de mejoramiento, se espera que la superficie se ordene a temperaturas mayores que la crítica a campo de bulk nulo con lo cual se observaría la presencia de prewetting en la región supercrítica del sistema. Además, con una elección apropiada de la interacción superficial puede encontrarse el “punto especial”, donde el sistema debiera ordenar de forma conjunta la superficie y el masivo a temperatura crítica. Considerando también la dinámica crítica en estas condiciones es posible estimar los exponentes críticos para las transiciones especiales y extraordinarias que pertenecen a clases de universalidad distintas que la ordinaria.

Por otro lado, en este trabajo hemos podido encontrar una combinación de campo de bulk y campo superficial donde se observa una fenomenología similar a la presente en la transición de localización-deslocalización: el parámetro de orden se anula idénticamente pero no por alcanzar la fase paramagnética sino por la formación de un dominio de espines positivos cerca de la superficie y otro de espines negativos en el centro. Para ser precisos, dicha transición ha sido observada en sistemas con geometría rectangular, donde los campos superficiales competitivos actúan sobre planos [101]. Resulta evidente que el sistema considerado en este trabajo no permite tal situación puesto que tiene sólo una superficie. Para estudiar la mencionada transición hemos propuesto considerar un cascarón cilíndrico de radio interno  $R_i$  y radio externo  $R_e$  sobre los cuales pueden actuar campos superficiales  $H_{s_i}$  y  $H_{s_e}$ , respectivamente. De esta forma, el sistema posee dos superficies con campos competitivos, emulando la situación de la geometría plana. Con una adecuada elección de campos superficiales, se espera observar la deslocalización de la interfase al centro del tubo cuando se aumente la temperatura. En el caso límite donde  $R_i \rightarrow 0$  se espera recuperar los resultados del sistema estudiado en este trabajo, en cambio para radio grandes, se espera tener como límite los resultados obtenidos en los trabajos con geometría plana.



# Bibliografía

- [1] J. K. Singh and S. K. Kwak, “Surface tension and vapor-liquid phase coexistence of confined square-well fluid,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 2, pp.–, 2007.
- [2] D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka, “Phase diagram of water in carbon nanotubes,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, no. 1, pp. 39–43, 2008.
- [3] I. Brovchenko, A. Geiger, and A. Oleinikova, “Water in nanopores. i. coexistence curves from gibbs ensemble monte carlo simulations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 4, pp. 1958–1972, 2004.
- [4] C. Chen, M. Ma, K. Jin, J. Z. Liu, L. Shen, Q. Zheng, and Z. Xu, “Nanoscale fluid-structure interaction: Flow resistance and energy transfer between water and carbon nanotubes,” *Phys. Rev. E*, vol. 84, p. 046314, Oct 2011.
- [5] J. Cardy, *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*. Cambridge Lecture Notes in Physics, Cambridge University Press, 1996.
- [6] V. Privman, *Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems*. World Scientific, 1990.
- [7] G. J. Zarragoicoechea and V. A. Kuz, “van der waals equation of state for a fluid in a nanopore,” *Phys. Rev. E*, vol. 65, p. 021110, Jan 2002.
- [8] M. Barber, “Finite-size scaling,” in *Phase Transitions and Critical Phenomena* (C. Domb and J. Lebowitz, eds.), vol. 8 of *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Academic Press, 1983.
- [9] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, “Effects of confinement on freezing and melting,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 6, p. R15, 2006.
- [10] A. Winkler, D. Wilms, P. Virnau, and K. Binder, “Capillary condensation in cylindrical pores: Monte carlo study of the interplay of surface and finite size effects,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 16, 2010.

- 
- [11] L. Boinovich and A. Emelyanenko, “Shift of triple point in confined systems with curved interfaces,” *Molecular Physics*, vol. 107, no. 17, pp. 1745–1753, 2009.
- [12] A. O. Parry and R. Evans, “Influence of wetting on phase equilibria: a novel mechanism for critical-point shifts in films,” *Physical review letters*, vol. 64, no. 4, p. 439, 1990.
- [13] H. H. M. Henkel and S. Lübeck, *Non-equilibrium Phase Transitions: Absorbing Phase Transitions Theoretical and Mathematical Physics*. Springer, 2008.
- [14] A. Dillon and M. Heben, “Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future,” *Applied Physics A*, vol. 72, no. 2, pp. 133–142, 2001.
- [15] X. Li, “Size effects of carbon nanotubes and graphene on cellular uptake,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 100, no. 4, p. 46002, 2012.
- [16] Y. Xu, K. Jang, T. Yamashita, Y. Tanaka, K. Mawatari, and T. Kitamori, “Microchip-based cellular biochemical systems for practical applications and fundamental research: from microfluidics to nanofluidics,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 402, no. 1, pp. 99–107, 2012.
- [17] R. Saito, G. Dresselhaus, and S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [18] J. W. Cahn, “Monotectic composite growth,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 10, no. 1, pp. 119–121, 1979.
- [19] R. Kikuchi and J. W. Cahn, “Theory of interphase and antiphase boundaries in f.c.c. alloys,” *Acta Metallurgica*, vol. 27, no. 8, pp. 1337 – 1353, 1979.
- [20] M. R. Moldover and J. W. Cahb, “An interface phase transition: Complete to partial wetting,” *Science*, vol. 207, no. 4435, pp. 1073–1075, 1980.
- [21] E. Bertrand, D. Bonn, D. Broseta, H. Dobbs, J. Indekeu, J. Meunier, K. Ragil, and N. Shahidzadeh, “Wetting of alkanes on water,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 33, no. 1, pp. 217–222, 2002.
- [22] D. Ross, D. Bonn, A. I. Posazhennikova, J. O. Indekeu, and J. Meunier, “Crossover from first-order to critical wetting: Short-range tricritical wetting,” *Physical review letters*, vol. 87, no. 17, p. 176103, 2001.
- [23] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J. O. Indekeu, and D. Bonn, “Experimental observation of critical wetting,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 1532–1535, Aug 1996.

- 
- [24] J. W. Cahn, “Critical point wetting,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 66, no. 8, pp. 3667–3672, 1977.
- [25] H. Nakanishi and M. E. Fisher, “Multicriticality of wetting, prewetting, and surface transitions,” *Physical Review Letters*, vol. 49, no. 21, p. 1565, 1982.
- [26] D. A. Beysens, G. Forgacs, and J. A. Glazier, “Cell sorting is analogous to phase ordering in fluids,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 97, no. 17, pp. 9467–9471, 2000.
- [27] M. S. Steinberg, “Adhesion in development: an historical overview,” *Developmental biology*, vol. 180, no. 2, pp. 377–388, 1996.
- [28] R. A. Foty, C. M. Pfleger, G. Forgacs, and M. S. Steinberg, “Surface tensions of embryonic tissues predict their mutual envelopment behavior,” *Development*, vol. 122, no. 5, pp. 1611–1620, 1996.
- [29] R. A. Foty and M. S. Steinberg, “The differential adhesion hypothesis: a direct evaluation,” *Developmental Biology*, vol. 278, no. 1, pp. 255 – 263, 2005.
- [30] M. S. Steinberg, “Differential adhesion in morphogenesis: a modern view,” *Current Opinion in Genetics and Development*, vol. 17, no. 4, pp. 281 – 286, 2007.
- [31] A. Checco, O. Gang, and B. M. Ocko, “Liquid nanostripes,” *Physical review letters*, vol. 96, no. 5, p. 056104, 2006.
- [32] A. Checco and B. M. Ocko, “Morphology and phase behavior of ethanol nanodrops condensed on chemically patterned surfaces,” *Physical Review E*, vol. 77, no. 6, p. 061601, 2008.
- [33] A. Checco, B. Ocko, M. Tasinkevych, and S. Dietrich, “Stability of thin wetting films on chemically nanostructured surfaces,” *Physical review letters*, vol. 109, no. 16, p. 166101, 2012.
- [34] T. Hofmann, M. Tasinkevych, A. Checco, E. Dobisz, S. Dietrich, and B. Ocko, “Wetting of nanopatterned grooved surfaces,” *Physical review letters*, vol. 104, no. 10, p. 106102, 2010.
- [35] T. D. Lee and C. N. Yang, “Statistical theory of equations of state and phase transitions. ii. lattice gas and ising model,” *Phys. Rev.*, vol. 87, pp. 410–419, Aug 1952.
- [36] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*. Frontiers in physics, Addison-Wesley, Advanced Book Program, 1992.

- 
- [37] M. E. Fisher and R. J. Burford, “Theory of critical-point scattering and correlations. i. the ising model,” *Phys. Rev.*, vol. 156, pp. 583–622, Apr 1967.
- [38] A. Milchev, A. D. Virgiliis, and K. Binder, “Ising systems with pairwise competing surface fields,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 43, p. 6783, 2005.
- [39] M. R. Swift, A. L. Owczarek, and J. O. Indekeu, “Effect of confinement on wetting and drying between opposing boundaries,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 14, no. 5, p. 475, 1991.
- [40] E. V. Albano and K. Binder, “Finite-size scaling approach for critical wetting: Rationalization in terms of a bulk transition with an order parameter exponent equal to zero,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 036101, Jul 2012.
- [41] M. N. Popescu, G. Oshanin, S. Dietrich, and A.-M. Cazabat, “Precursor films in wetting phenomena,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, no. 24, p. 243102, 2012.
- [42] E. Albano, K. Binder, D. W. Heermann, and W. Paul, “Adsorption on stepped surfaces: A monte carlo simulation,” *Surface Science*, vol. 223, no. 1–2, pp. 151 – 178, 1989.
- [43] A. D. Virgiliis, R. L. C. Vink, J. Horbach, and K. Binder, “Colloid-polymer mixtures between asymmetric walls: Evidence for an interface localization transition,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 77, no. 6, p. 60002, 2007.
- [44] A. Milchev, M. Müller, K. Binder, and D. P. Landau, “Wedge filling and interface delocalization in finite ising lattices with antisymmetric surface fields,” *Phys. Rev. E*, vol. 68, p. 031601, Sep 2003.
- [45] D. B. Abraham and A. Maciołek, “Filling transition: Exact results for ising corners,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 286101, Dec 2002.
- [46] E. V. Albano, K. Binder, and W. Paul, “Monte carlo studies of  $d = 2$  ising strips with long-range boundary fields,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, no. 12, p. 2701, 2000.
- [47] D. Wilms, A. Winkler, P. Virnau, and K. Binder, “Rounding of phase transitions in cylindrical pores,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 045701, Jul 2010.
- [48] E. Albano, K. Binder, D. Heermann, and W. Paul, “The ising square lattice in a  $l \times m$  geometry: A model for the effect of surface steps on phase transitions in adsorbed monolayers,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 77, no. 3, pp. 445–460, 1989.
- [49] M. E. Fisher, “The renormalization group in the theory of critical behavior,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 46, pp. 597–616, Oct 1974.

- 
- [50] L. P. Kadanoff, “Scaling laws for ising models near  $t_c$ ,” *Physics*, vol. 2, no. 6, pp. 263–272, 1966.
- [51] K. G. Wilson, “Renormalization group and critical phenomena. i. renormalization group and the kadanoff scaling picture,” *Physical review B*, vol. 4, no. 9, p. 3174, 1971.
- [52] K. G. Wilson and J. Kogut, “The renormalization group and the  $\epsilon$  expansion,” *Physics Reports*, vol. 12, no. 2, pp. 75–199, 1974.
- [53] K. Binder and D. P. Landau, “Capillary condensation in the lattice gas model: A monte carlo study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 2, pp. 1444–1454, 1992.
- [54] K. Binder, D. Landau, and M. Müller, “Monte carlo studies of wetting, interface localization and capillary condensation,” *Journal of statistical physics*, vol. 110, no. 3-6, pp. 1411–1514, 2003.
- [55] W. Heisenberg, “Mehrkörperproblem und resonanz in der quantenmechanik,” in *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, pp. 456–471, Springer, 1985.
- [56] W. Heisenberg, “Zur theorie des ferromagnetismus,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 49, no. 9-10, pp. 619–636, 1928.
- [57] E. Ising, “Beitrag zur theorie des ferromagnetismus,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 31, no. 1, pp. 253–258, 1925.
- [58] R. Balian, D. Haar, and J. Gregg, *From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics*. No. v. 1 in Theoretical and Mathematical Physics, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [59] P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, “Codata recommended values of the fundamental physical constants: 2006a),” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 37, no. 3, pp. 1187–1284, 2008.
- [60] H. E. Stanley, “Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena,” *Reviews of modern physics*, vol. 71, no. 2, p. S358, 1999.
- [61] M. Hasenbusch, “Finite size scaling study of lattice models in the three-dimensional ising universality class,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 174433, Nov 2010.
- [62] K. K. Mon and K. Binder, “Finite size effects for the simulation of phase coexistence in the gibbs ensemble near the critical point,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 9, pp. 6989–6995, 1992.

- 
- [63] A. M. Ferrenberg and D. P. Landau, “Critical behavior of the three-dimensional ising model: A high-resolution monte carlo study,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 5081–5091, Sep 1991.
- [64] K. Binder, “Applications of monte carlo methods to statistical physics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 60, no. 5, p. 487, 1997.
- [65] K. Binder, “Finite size effects at phase transitions,” in *Computational Methods in Field Theory* (H. Gausterer and C. Lang, eds.), vol. 409 of *Lecture Notes in Physics*, pp. 59–125, Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [66] V. Privman and M. Fisher, “Finite-size effects at first-order transitions,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 33, no. 2, pp. 385–417, 1983.
- [67] J. L. Cardy, “Conformal invariance and universality in finite-size scaling,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 17, no. 7, p. L385, 1984.
- [68] D. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [69] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953.
- [70] L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory*. Dover Books on Physics Series, Dover Publications, 1995.
- [71] U. Wolff, “Collective monte carlo updating for spin systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, pp. 361–364, Jan 1989.
- [72] R. H. Swendsen and J.-S. Wang, “Nonuniversal critical dynamics in monte carlo simulations,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 86–88, Jan 1987.
- [73] F. Wang and D. P. Landau, “Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 2050–2053, Mar 2001.
- [74] F. Wang and D. P. Landau, “Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram,” *Phys. Rev. E*, vol. 64, p. 056101, Oct 2001.
- [75] B. J. Schulz, K. Binder, and M. Müller, “First-order interface localization-delocalization transition in thin ising films using wang-landau sampling,” *Phys. Rev. E*, vol. 71, p. 046705, Apr 2005.
- [76] T. Neuhaus and J. Hager, “2d crystal shapes, droplet condensation, and exponential slowing down in simulations of first-order phase transitions,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 113, no. 1-2, pp. 47–83, 2003.

- 
- [77] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, “Vmd: Visual molecular dynamics,” *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, no. 1, pp. 33 – 38, 1996.
- [78] L. E. Guisandez, G. J. Zarragoicoechea, and E. V. Albano, “Critical behaviour of the ising ferromagnet confined in quasi-cylindrical pores: A monte carlo study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 15, pp.–, 2013.
- [79] M. E. Fisher, “The theory of equilibrium critical phenomena,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 30, no. 2, p. 615, 1967.
- [80] D. S. Gaunt, M. F. Sykes, and S. McKenzie, “Susceptibility and fourth-field derivative of the spin- 1 / 2 ising model for tjt c and d=4,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 12, no. 6, p. 871, 1979.
- [81] M. Hasenbusch, “Thermodynamic casimir force: A monte carlo study of the crossover between the ordinary and the normal surface universality class,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 134425, Apr 2011.
- [82] K. Binder, “Critical behaviour at surfaces,” in *Phase Transitions and Critical Phenomena* (C. Domb and J. Lebowitz, eds.), vol. 8 of *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Academic Press, 1983.
- [83] H. Diehl, “Field-theoretic approach to critical behaviour at surfaces,” in *Phase Transitions and Critical Phenomena* (C. Domb and J. Lebowitz, eds.), vol. 10 of *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Academic Press, 1986.
- [84] M. E. Fisher, “Critical phenomena in films and surfaces,” *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 10, no. 5, pp. 665–673, 1973.
- [85] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, “Theory of dynamic critical phenomena,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 49, no. 3, p. 435, 1977.
- [86] H. Janssen, B. Schaub, and B. Schmittmann, “New universal short-time scaling behaviour of critical relaxation processes,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 73, no. 4, pp. 539–549, 1989.
- [87] B. Zheng, “Monte carlo simulations of short-time critical dynamics,” *International Journal of Modern Physics B*, vol. 12, no. 14, pp. 1419–1484, 1998.
- [88] B. Zheng, “Monte carlo simulations and numerical solutions of short-time critical dynamics,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 283, no. 1, pp. 80–85, 2000.
- [89] E. Albano, M. Bab, G. Baglietto, R. Borzi, T. Grigera, E. Loscar, D. Rodriguez, M. R. Puzzo, and G. Saracco, “Study of phase transitions from short-time non-equilibrium behaviour,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 74, no. 2, p. 026501, 2011.

- 
- [90] R. Lipowsky, “Surface critical phenomena at first-order phase transitions,” *Ferroelectrics*, vol. 73, no. 1, pp. 69–81, 1987.
- [91] T. Young, “An essay on the cohesion of fluids,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [92] J. W. Schmidt and M. R. Moldover, “First order wetting transition at a liquid–vapor interface,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 1, pp. 379–387, 1983.
- [93] D. Bonn, H. Kellay, and G. H. Wegdam, “Experimental observation of hysteresis in a wetting transition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, pp. 1975–1978, Sep 1992.
- [94] D. Bonn, H. Kellay, and G. H. Wegdam, “Wetting and prewetting in a binary fluid mixture,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 6, no. 23A, p. A389, 1994.
- [95] H. Kellay, D. Bonn, and J. Meunier, “Prewetting in a binary liquid mixture,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, pp. 2607–2610, Oct 1993.
- [96] J. E. Finn and P. A. Monson, “Prewetting at a fluid-solid interface via monte carlo simulation,” *Phys. Rev. A*, vol. 39, pp. 6402–6408, Jun 1989.
- [97] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, “Wetting and spreading,” *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 2, p. 739, 2009.
- [98] P.-G. de Gennes, “Effet des forces à longue portée sur les transitions de mouillage,” *Comptes-rendus des séances de l’Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l’univers, sciences de la terre*, vol. 297, no. 1, pp. 9–12, 1983.
- [99] C. Ebner and W. Saam, “New reentrant wetting phenomena and critical behavior near bulk critical points,” *Physical review letters*, vol. 58, no. 6, p. 587, 1987.
- [100] M. Müller, K. Binder, and E. Albano, “Finite size effects on the phase diagram of a binary mixture confined between competing walls,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 279, no. 1–4, pp. 188 – 194, 2000.
- [101] K. Binder, D. Landau, and A. Ferrenberg, “Thin ising films with competing walls: A monte carlo study,” *Physical Review E*, vol. 51, no. 4, p. 2823, 1995.
- [102] E. V. Albano, K. Binder, and W. Paul, “Capillary condensation in the two-dimensional lattice gas: A monte carlo test of fluctuation corrections to the kelvin equation,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 30, no. 10, p. 3285, 1997.

- 
- [103] E. V. Albano and K. Binder, “Phase coexistence in nanoscopically thin films confined by asymmetric walls,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 135, no. 5-6, pp. 991–1008, 2009.