



0038211  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**TEOREMA FLUCTUACIÓN-DISIPACIÓN PARA  
SISTEMAS MARKOVIANOS EN ESTADO  
METAESTABLE.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS (FÍSICA)  
P R E S E N T A :

**MARÍA GABRIELA BÁEZ JUÁREZ**

**Directores de Tesis:**

**Dr. François A. Leyvraz Waltz**

**Dr. Hernán Larralde Ridaura,**

**pcf**

Octubre, 2003

**pcf**

posgrado en ciencias físicas  
u n a m

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# **PAGINACIÓN DISCONTINUA**

**TESIS  
CON  
FALLA DE  
ORIGEN**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo intelectual.

NOMBRE: María Gabriela  
Báez Juárez  
FECHA: 24/09/2003  
FIRMA: mp. Gabriela Báez Juárez

### Resumen

En esta tesis se muestra que un teorema fluctuación-disipación, apropiadamente definido, conectando susceptibilidades generalizadas y funciones de correlación, es válido para tiempos más cortos que los tiempos de nucleación del estado metaestable de sistemas Markovianos que satisfacen la condición de balance detallado. Ésto se hace suponiendo que tales sistemas pueden ser descritos por una superposición del estado base y el primer estado excitado de la correspondiente ecuación maestra. Estos resultados fueron corroborados numéricamente para los estados metaestables de un modelo de Ising bidimensional.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### **Abstract**

In this Thesis it is shown that an appropriately defined fluctuation-dissipation theorem, connecting generalized susceptibilities and time correlation functions, is valid for times shorter than the nucleation time of the metastable state of Markovian systems satisfying detailed balance. This is done by assuming that such systems can be described by a superposition of the ground and first excited states of the correspondent master equation. These results were corroborate numerically for the metastable states of a two-dimensional Ising model.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



21  
pcf

posgrado en ciencias físicas  
u n a m


OFICIO: PCF/189/2003  
ASUNTO: Designación de jurado

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ  
DIRECTOR GENERAL DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
P R E S E N T E

At'n: Biol. Francisco Javier Incera Ugalde  
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

El Comité Académico del Posgrado en Ciencias Físicas en su sesión del 1 de julio del presente ha designado como Jurado de la M. en C. **MARÍA GABRIELA BÁEZ JUÁREZ** con número de cuenta **8403415-3** y número de expediente **3922003**, para dictaminar si el trabajo desarrollado como tesis titulado: *"Teorema fluctuación-disipación para sistemas markovianos en estado metaestable"*, dirigida por el Dr. Francois Leyvraz Waltz y el Dr. Hernán Larraide Ridaura, tiene los méritos para obtener el grado de *Doctora en Ciencias (Física)* conforme al plan de estudios 582.



<b>PRESIDENTE:</b>	Dr. Mariano López de Haro	
<b>SECRETARIO:</b>	Dr. Hernán Larraide Ridaura	
<b>VOCAL:</b>	Dr. Francois Alan Leyvraz Waltz	
<b>VOCAL:</b>	Dra. Rosa María Velasco Belmont	
<b>VOCAL:</b>	Dr. Federico Vázquez Hurtado	
<b>SUPLENTE:</b>	Dr. Thomas Henry Seligman Schurch	
<b>SUPLENTE:</b>	Dr. Raúl Mauricio Rechtman Schrenzel	

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., a 17 de julio de 2003.  
La Coordinadora del Posgrado en Ciencias Físicas

  
Dra. Rocío Jáuregui Renaud

c.c.p.- Cada miembro del sínodo  
c.c.p.- Interesado.  
c.c.p.- Expediente

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Agradecimientos

A lo largo de estos años he tenido la fortuna de contar con la ayuda de valiosas personas y de todas ellas siempre he aprendido muchas y diferentes lecciones. La lista es larga y el espacio es breve pero quiero aprovechar esta oportunidad para agradecer a mis directores de tesis, los doctores Francois Alan Leyvraz Waltz y Hernán Larralde Ridaura por el apoyo y amistad que me han brindado así como por la distinción de que he sido objeto al compartir conmigo sus ideas y gran experiencia desde el inicio de esta investigación. Quiero agradecerles a ambos la formalidad que me transmitieron y en particular quiero agradecer al Dr. Larralde su paciencia y gran comprensión en momentos difíciles.

A continuación quiero agradecer a los miembros del sinodo, los doctores Mariano López de Haro, Hernán Larralde Ridaura, Francois Alan Leyvraz Waltz, Rosa María Velasco Belmont, Federico Vázquez Hurtado, Thomas Henry Seligman Schurch y Raúl Mauricio Rechtman Schrenzel por su gran disposición para revisar cuidadosa y detalladamente este trabajo. Sus comentarios y observaciones han contribuido a mejorar notoriamente este trabajo en todo sentido.

Quiero expresar mi agradecimiento de manera muy especial al Dr. Rafael Alberto Méndez Sánchez quien dedicó mucho de su valioso tiempo a colaborar en la coodirección de esta tesis sin tener compromiso oficial alguno y que por motivos administrativos no pudo ser incluido como un miembro más en la coodirección de esta tesis. Gracias por la confianza depositada en mí.

No puedo dejar pasar este momento sin agradecer el infinito amor, paciencia y comprensión que recibí de mis hijas Alicia y Marisol durante los años que dediqué a este trabajo y en los que he sacrificado mucho tiempo que a ellas les correspondía. En su inocencia ellas, sin darse cuenta, me han inyectado energías y entusiasmo más que suficiente para desarrollar este trabajo.

Quiero expresar ahora mi gratitud e infinito amor al compañero de mi vida en los últimos once años. Con él he compartido amor, alegrías, responsabilidades, flaquezas y fortalezas de espíritu. Gracias Beto por ese amor a

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



prueba de todo!

No puedo evitar manifestar en esta ocasión mi infinito agradecimiento y cariño a mis papas Elsa Juárez Sánchez y Jorge Báez Aguilar, por la oportunidad de vida y aprendizaje que me han dado. Asimismo agradezco a cada uno de mis siete hermanos, Jorge, Juan, Graciela, Elsa, Alejandro, Claudia y Carlos que junto con mis padres hemos compartido gratísimos momentos en los que nos hemos retroalimentado maravillosamente. De cada uno de ustedes he recibido apoyo desinteresado, amor y comprensión en todo momento. Han sido grandes amigos que me han sabido transmitir mucha de su fortaleza y gran experiencia de vida, gracias!

Por mi parte, el mérito de este trabajo debo y quiero compartirlo con las señoras Elsa Juárez y Macaria Sánchez (abuelitas de mis hijas), quienes desde la discreción de su casa me han brindado gran ayuda en diversas ocasiones cuidando de mis hijas por días en etapas críticas de este periodo. Este trabajo hubiera quedado inconcluso sin su ayuda, la cual aprecio en todo lo que vale.

Al Dr. Thomas H. Seligman quiero agradecerle también su desinteresado apoyo a lo largo de mi carrera. El ha sido una persona muy especial para muchos estudiantes y yo no soy la excepción. Gracias Thomas.

A Gaby Salinas de Heine le estoy muy agradecida por el valioso tiempo y sabios consejos que me dedicó en momentos muy oportunos. Gracias por tu amistad! A mi amiga Nina Sampson, bibliotecaria del Centro de Ciencias Físicas, le agradezco toda la ayuda que de ella recibí en estos años para conseguir todas las referencias bibliográficas que necesité, por difíciles que estas fueran. Este es un pequeño reconocimiento a su gran eficiencia. Mercedes Sifuentes es otra gran amiga a quien no puedo olvidar agradecer su amistad y eficiente apoyo administrativo.

Como antes mencioné hay una larga lista de personas, amigos y familiares que merecen ser mencionados y me disculpo por no mencionarlos pero ningún espacio sería suficiente para expresarles mi gratitud por su invaluable e incondicional amistad, sin embargo esos grandes momentos que hemos compartido están presentes en mi mente y en mi corazón, donde siempre hay un lugar especial para todos.

Es el momento de agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México la formación que recibí en sus distintas dependencias, Facultad de

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Ciencias, Instituto de Física y Centro de Ciencias Físicas, en donde encontré instalaciones confortables e investigadores muy capaces que contribuyeron a mi formación científica. A lo largo de mis estudios de doctorado recibí en distintas etapas beca de la DGAPA-UNAM y del CONACyT.

Finalmente quiero agradecer a la Universidad Autónoma Metropolitana la oportunidad de ser un miembro del cuerpo de profesores en el plantel Azcapotzalco desde hace casi dos años. Esta institución me ha apoyado a través de su personal académico y administrativo que ha manifestado su interés en que yo concluya exitosamente este proyecto.

Gabriela Báez, octubre de 2003.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisión de la Literatura</b>	<b>4</b>
2.1	Fenomenología de los estados metaestables. . . . .	4
2.2	Hacia una definición matemática de la metaestabilidad. . . . .	6
2.2.1	Construcción de Van der Waals-Maxwell. . . . .	8
2.2.2	El <i>ensemble</i> restringido. . . . .	13
2.2.3	Metaestabilidad en semigrupos de Markov simétricos. . . . .	15
2.2.4	Metaestabilidad en el modelo de Ising. . . . .	16
2.3	El teorema fluctuación-disipación. . . . .	18
2.4	Violaciones del Teorema fluctuación-disipación. . . . .	19
2.5	Resumen del capítulo. . . . .	20
<b>3</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>21</b>
3.1	La ecuación maestra. . . . .	21
3.2	El balance detallado. . . . .	22
3.3	Matrices asociadas a ecuaciones maestras. . . . .	25
3.4	La ecuación maestra independiente del tiempo. . . . .	27
3.5	Los eigenestados del operador maestro. . . . .	28
3.6	Resumen del capítulo. . . . .	29
<b>4</b>	<b>Teorema Fluctuación-Disipación Metaestable.</b>	<b>30</b>
4.1	Definición de estado metaestable. . . . .	30
4.2	Perturbaciones de estados metaestables. . . . .	36
4.3	Respuesta lineal para condición inicial metaestable. . . . .	40
4.4	Teorema fluctuación-disipación metaestable. . . . .	43
4.5	Resumen del capítulo. . . . .	55

**CONTENIDO**

v

<b>5</b>	<b>Aplicaciones numéricas</b>	<b>56</b>
5.1	El modelo de Ising bidimensional. . . . .	56
5.2	El método Monte Carlo en el modelo de Ising. . . . .	57
5.3	Metaestabilidad en el modelo de Ising. . . . .	59
5.4	Modelo de Ising en equilibrio. . . . .	63
5.5	Modelo de Ising metaestable. . . . .	70
5.6	Resumen del capítulo. . . . .	73
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>74</b>
<b>A</b>	<b>Modelo de dos espines acoplados.</b>	<b>76</b>
<b>B</b>	<b>Modelo de dos matrices maestras acopladas.</b>	<b>79</b>
<b>C</b>	<b>Reducción de la susceptibilidad metaestable.</b>	<b>83</b>
<b>D</b>	<b>Sistema de <math>N</math> espines desacoplados</b>	<b>85</b>
	<b>Referencias</b>	<b>89</b>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Capítulo 1

## Introducción

Actualmente el estudio de los procesos en sistemas fuera del equilibrio, a diferencia del caso de los sistemas en equilibrio, está lejos de ser bien entendido. En los últimos años ha habido muchos esfuerzos para extender los conceptos y métodos usados para describir sistemas en equilibrio al estudio de sistemas que no están en equilibrio pero que son estacionarios o evolucionan muy suavemente. Una clase particular de sistemas fuera del equilibrio que evolucionan suavemente son los sistemas en estado metaestable. Usualmente se piensa que las propiedades macroscópicas de un sistema metaestable pueden ser tratadas como si dicho sistema estuviera en equilibrio. En particular, relaciones tales como el teorema fluctuación-disipación (TFD) se suponen válidas para sistemas metaestables. Sin embargo estos sistemas están verdaderamente lejos del equilibrio y no hay razón para esperar la validez de este teorema en tales sistemas, aún si su evolución es muy lenta. Tal es el caso de vidrios de espín de rango finito y vidrios estructurales entre otros [1]. El estado actual de la mecánica estadística de sistemas fuera del equilibrio justifica la gran cantidad de contribuciones que están surgiendo en esta área de la física, en particular, reportando la existencia tanto de nuevos TFD modificados [2, 3, 4]; así como de violaciones de algunos de los ya conocidos TFD en distintos sistemas fuera del equilibrio.

En este trabajo justificamos porqué es posible aplicar los resultados conocidos de sistemas en equilibrio para sistemas en estado metaestable con dinámica estocástica Markoviana y derivamos el TFD para sistemas metaestables a partir de la dinámica microscópica.

Los diversos estudios sobre metaestabilidad se han enfocado a caracterizar las propiedades de los estados metaestables en los distintos sistemas que

se conocen, sin que exista aún una definición general de dichos estados y, menos aún, una teoría apropiada para su tratamiento. Los sistemas que estudiamos en este trabajo son sistemas estocásticos con dinámica Markoviana tales como arreglos binarios, mezclas químicas y modelos de Ising, entre otros, cuya dinámica es descrita por una ecuación maestra. En este contexto debemos resaltar que la validez de los resultados obtenidos en esta tesis, están restringidos a tiempos cortos comparados con los tiempos de decaimiento del estado metaestable, es decir, los procesos de nucleación quedan fuera de los objetivos de esta tesis.

En el capítulo 2 hacemos una revisión de algunos de los principales trabajos sobre metaestabilidad en general. Posteriormente abordamos brevemente el teorema fluctuación-disipación que relaciona las propiedades de relajación de sistemas cerca del equilibrio, con las fluctuaciones en equilibrio de los mismos. La importancia de abordar este tema radica en el hecho de que los estados metaestables pueden permanecer por tiempos extraordinariamente largos y en cierta escala de tiempos, pueden ser tomados como una especie de cuasiequilibrio. Para finalizar ese capítulo, hacemos una revisión de los casos en que el teorema fluctuación-disipación es violado en sistemas fuera del equilibrio.

En el capítulo 3, introducimos el formalismo de operadores adaptado al estudio de la ecuación maestra. El operador maestro  $\hat{L}_0$ , asociado a dicha ecuación es en general un operador no simétrico. Sin embargo, la condición de balance detallado que satisfacen los sistemas que nos interesan, induce una simetría de la matriz asociada a  $\hat{L}_0$ . Con este formalismo, se encuentran las propiedades características de las matrices asociadas a ecuaciones maestras de los sistemas mencionados, así como de los eigenvalores y eigenvectores asociados al operador maestro.

En el capítulo 4, proponemos las hipótesis básicas que deben satisfacer los sistemas que estudiamos, las cuales están sustentadas por las propiedades de los eigenvalores y eigenvectores correspondientes que se discuten en el capítulo 3. A partir de una definición matemática de estado metaestable, desarrollamos la teoría de la respuesta lineal para el caso metaestable. La función de respuesta que encontramos tiene la misma forma operacional que el caso de equilibrio. Finalmente obtenemos el teorema fluctuación-disipación para estados metaestables.

En el capítulo 5 simulamos numéricamente (usando el método Monte Carlo), un modelo de Ising bidimensional en red cuadrada. Generamos conjuntos representativos de estados (*ensembles*) de equilibrio y metaestables y

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

obtenemos las funciones de autocorrelación de las fluctuaciones de la magnetización en ambos casos. La susceptibilidad magnética correspondiente es obtenida por dos caminos: la definición de susceptibilidad de la teoría de respuesta lineal y a través de las correlaciones de la magnetización. El cálculo para el caso de equilibrio comprueba que los programas que desarrollamos funcionan bien, ya que obtenemos resultados conocidos para el modelo de Ising en equilibrio. Por su parte el cálculo para el caso metaestable es la confirmación numérica del teorema fluctuación-disipación para estados metaestables.

Por último se dan las conclusiones de este trabajo cuyo principal resultado es la obtención de un teorema fluctuación-disipación para estados metaestables.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo 2

# Revisión de la Literatura

En este capítulo, haremos una revisión de algunos de los principales trabajos, desarrollados en los últimos 40 años, sobre la metaestabilidad. Comenzamos describiendo la fenomenología de los estados metaestables y posteriormente discutimos dos criterios principalmente, que ilustran de manera más precisa el concepto de metaestabilidad. El primero, es el modelo de Van der Waals y el segundo, es el concepto de *ensemble restringido*. De manera breve se mencionan varios trabajos que han contribuido a la comprensión de la metaestabilidad. Ya que uno de los principales resultados de esta tesis es la obtención de un teorema-fluctuación disipación para estados metaestables, las últimas dos secciones de este capítulo están dedicadas a resaltar la importancia del teorema fluctuación-disipación en equilibrio así como las violaciones de este teorema que ocurren en sistemas fuera del equilibrio.

### 2.1 Fenomenología de los estados metaestables.

Los estados metaestables son fenómenos frecuentes en la naturaleza, ejemplos típicos son los líquidos sobreenfriados o sobrecalentados. El agua "sobreenfriada", es agua que a la que se le ha disminuido la temperatura por debajo de los  $0^{\circ}\text{C}$  a la presión de una atmósfera y que permanece en su fase líquida. Un ligero golpecito dado en un recipiente que contenga agua en estas condiciones provoca una repentina y espectacular aparición de la coexistencia de las fases sólida y líquida en el sistema. Para conservar estos líquidos sobreenfriados sin que sufran una transición a su fase sólida o en su caso líquidos



sobrecalentados sin que pasen a su estado de vapor, deben evitarse vibraciones, impurezas suspendidas en el líquido e incluso, irregularidades en el recipiente que lo contiene. Por lo anterior, se dice que estos sistemas sobrecalentados o sobreenfriados existen en estado de precario equilibrio o en un estado "metaestable", ya que perturbaciones de cierto tamaño en el sistema, provocan la repentina aparición de una o más fases nuevas.

Un aspecto de la metaestabilidad de particular interés ha sido el intento por establecer qué tan estable puede ser un estado metaestable. Esto significa, qué tan largo puede ser el tiempo de vida de un estado metaestable. Este tiempo de vida puede ser sorprendentemente grande, tal es el caso del diamante bajo condiciones normales (presión y temperatura ambiente), el cual es una forma metaestable del carbono. Esta es una característica particular de los sistemas en estado metaestable, su tiempo de vida depende del aislamiento del sistema, así como del grado de pureza del mismo, pero es extremadamente sensible a perturbaciones de cualquier tipo.

Otro aspecto interesante relacionado con la metaestabilidad que se ha estudiado es qué tan resistente al cambio de fase puede ser un material ordinario. Este problema fue abordado por Cahn [8] en 1971. Él consideró el caso de agua sobrecalentada a  $110^{\circ}\text{C}$  a la presión atmosférica y señaló que si se llenaba el volumen del universo con agua sobrecalentada en estas condiciones, ésta permanecería en estado metaestable por aproximadamente  $10^{10}$  años, que es del orden de la edad del universo.

Una manera más precisa de entender la metaestabilidad es a través del diagrama de fases de una sustancia. Si es posible tener dicha sustancia en una sola fase homogénea con parámetros que, en equilibrio, corresponden a una zona de coexistencia de fases, se dice que la sustancia está en estado metaestable. Por lo tanto, la metaestabilidad es un estado fuera del equilibrio pero no inestable, como veremos en el capítulo 2. La metaestabilidad es un concepto relativo: es necesario decir con respecto a qué fase un sistema es metaestable.

Un aspecto que ha sido más estudiado que la metaestabilidad misma, es el proceso, a través del cual, un sistema en estado metaestable decae a un estado de equilibrio. Tal proceso se llama "nucleación" y la mayoría de los estudios sobre metaestabilidad están enfocados a él. Este tipo de estudios se interesa por el tamaño mínimo que debe tener una "gota", generada por fluctuaciones internas del sistema, de una nueva fase en un sistema en estado metaestable, para que ésta crezca y el estado metaestable decaiga.

## 2.2 Hacia una definición matemática de la metaestabilidad.

Existen muchas iniciativas para distinguir y definir un estado metaestable que han funcionado con éxito en modelos particulares y que resaltan algunos aspectos de la metaestabilidad, pero que tienen sus limitaciones. Hasta ahora no hay un modelo completamente satisfactorio que pueda describir todos los aspectos de la metaestabilidad, (estáticos y dinámicos). En una u otra forma todos estos trabajos han contribuido a entender qué son y cómo se comportan los estados metaestables en distintos sistemas.

Desde un punto de vista matemáticamente riguroso, los estados metaestables no han sido aún claramente definidos. En sistemas tales como vidrios los diversos fenómenos que se presentan, pueden confundirnos respecto al hecho de que la vida media de un estado puede ser muy larga sin que ésto signifique necesariamente que estamos presenciando un estado metaestable. Esto se debe a que en estos sistemas existe un gran número de estados metaestables distintos, caso que descartamos en el desarrollo de esta tesis.

Varios trabajos desarrollados en los últimos 40 años [9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19] han contribuido al entendimiento de algunos aspectos de la metaestabilidad en sistemas muy particulares. Estos trabajos versan principalmente sobre la metaestabilidad asociada a ciertas transiciones de fase como la transición vapor-líquido de una sustancia según el modelo de Van der Waals [20], el ferromagnetismo y transiciones en mezclas y arreglos binarios en mallas clásicas. Nuestro trabajo está enfocado al estudio de los estados metaestables relacionados con ferromagnetismo, mezclas y arreglos binarios. Sin embargo, el modelo de Van der Waals, resulta de gran ayuda para entender las propiedades básicas de los estados metaestables en general. Además, este modelo aparece también en las teorías de campo medio para arreglos binarios [21, 22].

Cualquier intento por desarrollar una teoría formal y completa de la metaestabilidad debe estar basada en el hecho de que la metaestabilidad es un fenómeno dinámico en el que juega un papel importante la nucleación. El concepto de nucleación, fue desarrollado por Volmer y Weber [23] y por Becker y Döring [24, 25] quienes calcularon a partir de argumentos cuasi-termodinámicos, el tamaño mínimo de una gota de fase líquida en un vapor supersaturado, que puede ser la semilla para el crecimiento de la fase líquida en el sistema. También estimaron la probabilidad de que tal gota se forme en

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 2.2. HACIA UNA DEFINICIÓN MATEMÁTICA DE LA METAESTABILIDAD.7

el sistema y encontraron que para ciertos valores de presión y temperatura, tal probabilidad es tan pequeña que explica la metaestabilidad del vapor sobreenfriado. Esta idea del crecimiento de una gota (núcleo) de una nueva fase en el sistema es llamada nucleación homogénea. Este tipo de nucleación es observable experimentalmente sólo en sustancias con alto grado de pureza, libres de cualquier partícula extraña. Sin embargo, en el caso más común, la nucleación de una nueva fase en sistemas metaestables se genera por procesos de nucleación heterogénea. Esto es, la aparición simultánea de varias gotas de la nueva fase en distintas regiones de la sustancia. Estas gotas crecen y el estado metaestable decae. Esto se debe a que las impurezas existentes en la sustancia sirven como semillas para el crecimiento de núcleos de la nueva fase. Las irregularidades en las paredes del contenedor de dicha sustancia actúan también como impurezas.

Todas estas ideas de la nucleación están estrechamente relacionadas con uno de los aspectos fundamentales de la metaestabilidad que es el tiempo de vida del estado metaestable o dicho de otra forma, la tasa de escape del mismo, hacia el equilibrio. Es por esto que en sistemas tales como una malla de Ising o arreglos binarios es preciso definir una dinámica. En la mayoría de los trabajos relacionados con mallas de Ising o arreglos binarios, se usan principalmente dos dinámicas distintas, la dinámica de Glauber [28] y la dinámica de Kawasaki [29, 30]. Estas dos dinámicas son equivalentes en sus propiedades de equilibrio, pero diferentes en sus propiedades dinámicas. Por ejemplo, la dinámica de Glauber es apropiada para estudiar ferromagnetismo en una malla de Ising y consiste en permitir que el momento magnético  $\mu$  de los espines de la malla inviertan su dirección al azar y por lo tanto, esta dinámica de Glauber no conserva la energía ni la magnetización en la malla de espines. La probabilidad de que estos espines inviertan su dirección es elegida de acuerdo con la condición de balance detallado, mientras que, la dinámica de Kawasaki es apropiada para estudiar arreglos binarios (mezclas químicas) de dos tipos de átomos A y B en una malla. Aunque estos dos sistemas son equivalentes, la dinámica de Glauber es inapropiada en el caso de la malla binaria, pues no conserva el número de partículas, mientras que la dinámica de Kawasaki permite que las configuraciones de la malla cambien a través del intercambio de átomos en sitios vecinos a manera de difusión.

Como ya se mencionó antes, las propiedades de equilibrio de los dos sistemas descritos arriba son las mismas, sin embargo las propiedades fuera del equilibrio son completamente diferentes, incluyendo las propiedades de la metaestabilidad, ya que la dinámica de Glauber permite que una vez que ha

aparecido una semilla de una nueva fase, ésta crezca rápidamente, mientras que la dinámica de Kawasaki hace que este núcleo crezca más lentamente debido a que los átomos que requiere para crecer deben difundir desde otras partes del sistema.

### 2.2.1 Construcción de Van der Waals-Maxwell.

La ecuación de estado de Van der Waals (2.1) es un modelo que nos ayuda a entender qué son los estados metaestables e inestables en un gas diluido con interacciones moleculares,

$$(V - b) \left( P + \frac{d}{V^2} \right) = RT \quad (2.1)$$

esta ecuación nos da la relación que satisfacen el conjunto de variables macroscópicas de presión, volumen y temperatura  $P$ ,  $V$  y  $T$ , que caracterizan a los estados del sistema para 1 mol de gas. Las constantes  $b$  y  $d$  son características de cada gas.

En la figura 2.1 se muestra en el diagrama  $P-V$  la forma característica de las isothermas correspondientes a la ecuación (2.1), para una temperatura menor que la temperatura crítica  $T < T_c$ . Una isoterma típica de este sistema, no cumple todos los criterios de estabilidad intrínseca para sistemas en equilibrio [31], pues notamos que en particular el criterio:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (2.2)$$

no se satisface en la región entre  $FKM$  de la isoterma (ésto no ocurre más para  $T > T_c$ ). De hecho, el comportamiento del sistema predicho por (2.1) en esta región no tiene sentido físico ya que sugiere una compresibilidad negativa, es decir, cuando la presión disminuye, el volumen  $V$  sigue disminuyendo. Esta situación no física, proviene de que la ecuación (2.1) se establece suponiendo que el sistema es homogéneo en todo momento. Para solucionar esta situación, la construcción de Maxwell [32, 42] nos permite modificar la forma de las isothermas del sistema, abajo de la temperatura crítica  $T_c$  del sistema, siempre y cuando permitamos la coexistencia de fases para los estados de equilibrio. Estos últimos, pueden ahora distinguirse claramente de estados metaestables e inestables (de una sola fase), que son los descritos por la Ec. (2.1) en la región entre  $DFMO$  de la figura 2.1.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 2.2. HACIA UNA DEFINICIÓN MATEMÁTICA DE LA METAESTABILIDAD.9

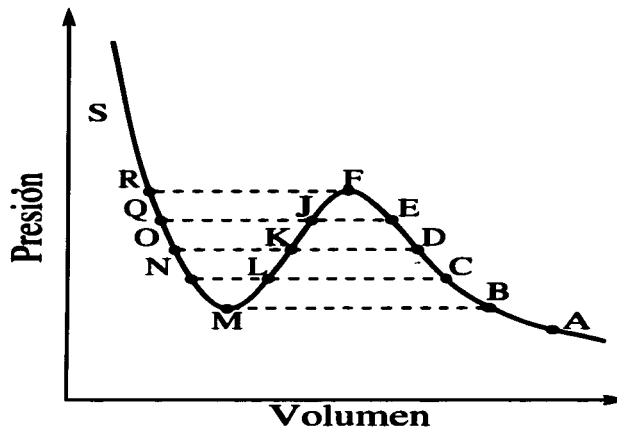


Figura 2.1: Diagrama P-V de una isoterma característica de la ecuación de estado de Van der Waals, abajo de la temperatura crítica  $T < T_c$

En la construcción de Maxwell, se hace la pregunta siguiente: ¿es posible que existan dos fases del sistema de Van der Waals (vapor-líquido), coexistiendo en equilibrio? En el diagrama de la figura 2.1 vemos que los únicos candidatos posibles a coexistir en equilibrio son los que tienen la misma temperatura  $T$  y presión  $P$ , tales como  $N$ ,  $L$  y  $C$ .

Sabemos que los estados de equilibrio son los estados de mínima energía libre  $F(T, V)$  así que, usando (2.1), podemos obtenerla:

$$F(T, V) = - \int_{isoterma} PdV. \quad (2.3)$$

Haciendo un análisis gráfico, podemos ver en la figura 2.2 las curvas correspondientes tanto a la isoterma, como a la energía libre correspondiente.

Los estados 1 y 2 pueden coexistir por tener la misma temperatura y presión, como ya se mencionó, y les corresponde la misma tangente a su

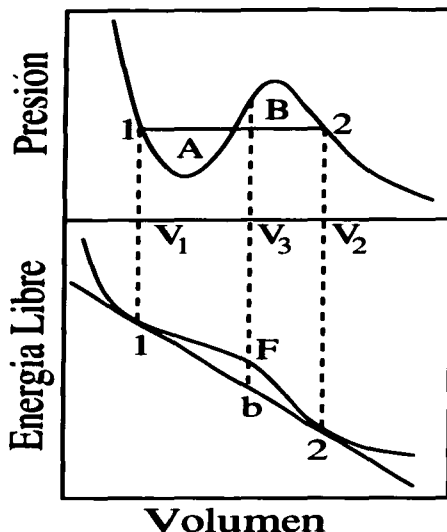


Figura 2.2: Energía libre asociada a una isoterma típica de la ecuación de estado de Van der Waals.

energía libre correspondiente. Un estado intermedio entre 1 y 2 tiene una energía libre  $F$  sobre la curva de energías, como se indica, pero asociado a este estado existe uno con energía libre  $b$  menor que  $F$ , que vive sobre la tangente común a la energía de los estados 1 y 2 y es un estado en el que parte del sistema está en el estado 1 y parte está en el estado 2 guardando cierta proporción. Este es el verdadero estado de equilibrio de la sustancia y la separación de fases sucede para todos los estados intermedios entre 1 y 2 a presión constante como se muestra en la figura 2.2.

La forma de encontrar los estados 1 y 2 respectivamente es a partir de

## 2.2. HACIA UNA DEFINICIÓN MATEMÁTICA DE LA METAESTABILIDAD.11

los criterios de igual temperatura e igual presión, es decir:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial F}{\partial V_1} &= \frac{\partial F}{\partial V_2} \quad (\text{igual presión}) \\ \frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} &= \frac{\partial F}{\partial V_1} \quad (\text{tangente común}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

combinando estas ecuaciones, obtenemos fácilmente que

$$P_1(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.5)$$

cuyo significado geométrico es que las áreas A y B son iguales.

Ahora que hemos entendido que la ecuación (2.1) no describe estados de estricto equilibrio, sino estados homogéneos, podemos regresar a revisar la figura 2.1. En ella vemos que si partimos de un estado homogéneo A de equilibrio podemos, moviéndonos apropiadamente sobre la isoterma, llevar al sistema hasta el estado D, a partir del cual el sistema se descompone en dos fases D y O por el camino de las fluctuaciones de densidad de los microestados del sistema. Estas fluctuaciones que llevan al sistema del estado D al estado O deben ser suficientemente grandes para inducir el crecimiento de núcleos de la nueva fase O. Estos núcleos pueden inducirse artificialmente en lugar de esperar grandes tiempos para que, a través de las fluctuaciones del sistema, comience a manifestarse una segunda fase, esto en lo que al equilibrio se refiere. Sin embargo, podemos movernos sobre la isoterma evitando todo tipo de perturbaciones que propicien la aparición de nuevas fases en el sistema y llevar el sistema por arriba del estado D hasta F, esta porción de la isoterma DEF así como ONM corresponden a los estados metaestables del sistema que satisfacen criterios de estabilidad intrínseca, pero sin ser estados de equilibrio. Finalmente la región *MKF* viola los criterios de estabilidad y naturalmente son estados inestables, de manera que no es posible alcanzar estos estados homogéneos en el sistema.

Debemos observar por último que en el análisis anterior de las isotermas típicas de un fluido de Van der Waals, hemos asociado una función de energía libre  $F(T, V)$  a cada estado de la isoterma indiscriminadamente. Pero la termodinámica define esta función de energía libre sólo para estados de equilibrio del sistema. De manera que al asociar una energía libre a los estados de la isoterma entre *E* y *N*, estamos presuponiendo la existencia y continuidad de la energía libre aún para los estados fuera del equilibrio.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

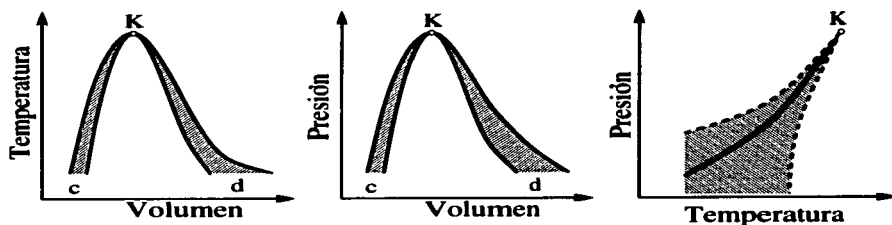


Figura 2.3: Proyección de la curva espínodal en tres distintos planos termodinámicos.

Como hemos visto, el análisis de los diagramas termodinámicos de estado de una sustancia son de gran utilidad para entender los diversos procesos termodinámicos. Estos diagramas planos son proyecciones de una superficie termodinámica de estado, en un sistema coordenado de los parámetros termodinámicos. Estos diagramas termodinámicos distinguen claramente las regiones donde la sustancia se encuentra en los distintos estados de agregación: sólido, líquido y gaseoso. También muestra las zonas de coexistencia de dos cualesquiera de estas fases y el llamado punto triple.

La mayoría de estos diagramas de estado pueden ser analizados en la región de coexistencia de las fases líquido-vapor usando la construcción de Maxwell para los estados de equilibrio, sin que por ello deje de existir la posibilidad de obtener estados monofásicos (metaestables) que, como mencionamos arriba, pueden ser alcanzados tomando precauciones extremas. Estos estados están representados en la figura 2.1 por las curvas  $ONM$  y  $DEF$ , donde  $M$  y  $F$  son los puntos límite de dichos estados metaestables. Puede encontrarse una curva que pasa por estos puntos y que limita la región de estados de una sola fase. Dentro de esta curva es imposible que exista uno de estos estados monofásicos de la sustancia, la cual es conocida como la curva espínodal. En la figura 2.3 se muestra la curva espínodal en tres diagramas de estado con distintas coordenadas termodinámicas [11]. La ecuación de la espínodal se determina resolviendo simultáneamente la ecuación de estado  $P = f(v, T)$  y  $(\partial P / \partial v)_T = 0$  o las ecuaciones correspondientes si las coordenadas termodinámicas cambian. La determinación de la curva espínodal



## 2.2. HACIA UNA DEFINICIÓN MATEMÁTICA DE LA METAESTABILIDAD.13

es de gran ayuda para plantear las ecuaciones de estado empíricas de una sustancia dada.

J.S. Langer se ha ocupado de desarrollar una teoría cuantitativa de la descomposición espinodal en vapor supersaturado y arreglos binarios [12, 13, 14]. Esta descomposición espinodal se refiere al estado inicial de separación de fases que ocurre en una sustancia (sólida), en una región termodinámicamente inestable. Sus trabajos abarcan también el estudio de la nucleación y los fenómenos de crecimiento que caracterizan el decaimiento de los estados metaestables [10], es decir, son estudios en un régimen diferente al que nos ocupa en este trabajo. La diferencia entre la descomposición espinodal y los fenómenos de crecimiento y la nucleación es que, en que la primera no se requiere de energía térmica de activación. Los ejemplos más comunes de descomposición espinodal ocurren en arreglos metálicos. Pero dado que estos procesos ocurren en una región inestable, están también lejos de la zona metaestable que es objeto de nuestro estudio.

### 2.2.2 El *ensemble* restringido.

J. Lebowitz ha trabajado por largo tiempo en el estudio de la metaestabilidad y la nucleación en varios de los sistemas que hemos mencionado [9, 33, 34]. La fenomenología de los estados metaestables fue resumida en su trabajo de 1971 [35], en colaboración con O. Penrose. Esta caracterización de los estados metaestables termodinámicos nos será de gran ayuda para comenzar a entender y distinguir sus propiedades.

1. "Únicamente una fase termodinámica está presente, aunque los parámetros intensivos termodinámicos tengan valores tales que el estado de equilibrio debería consistir de más de una fase, o posiblemente una fase aislada diferente. Bajo pequeños y suaves cambios de los parámetros termodinámicos, el estado metaestable responde con pequeños cambios reversibles obedeciendo las leyes usuales de la termodinámica; pero bajo cambios grandes o rápidos de los parámetros el sistema puede responder con un gran cambio irreversible el cual lo saca del estado metaestable."
2. "Si el sistema es aislado, el estado metaestable decae muy lentamente como resultado de fluctuaciones las cuales, si son suficientemente grandes, pueden nuclear el crecimiento de una nueva fase; pero estas fluctuaciones son tan improbables que la tasa de decaimiento es muy pequeña, i.e. hay una alta probabilidad que un sistema en un estado metaestable

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

al tiempo  $t = 0$  aún estará en ese estado en  $t = \tau$ , donde  $\tau$  puede ser grande (digamos años)."

3. "El escape del estado metaestable, es un proceso irreversible: una vez que los núcleos de la nueva fase son suficientemente grandes o numerosos, la probabilidad de que ellos desaparezcan otra vez es despreciablemente pequeña."

Si bien es cierto que la metaestabilidad es un fenómeno dinámico, una teoría completa de la metaestabilidad debe describir los tres criterios mencionados arriba; tanto las propiedades estáticas de reversibilidad señaladas en el primer criterio, como las propiedades dinámicas (irreversibilidad), mencionadas en los criterios 2 y 3.

En este trabajo, estamos interesados en estudiar las propiedades estáticas (reversibles), relacionadas con el primer punto, a las que llamamos propiedades cuasiestáticas de estados metaestables. Una de las principales ideas, desarrolladas para el estudio de la metaestabilidad es el concepto de *ensemble restringido*. La idea de base del concepto de *ensemble restringido* consiste en considerar un sistema modificado, en el cual la nucleación de una nueva fase es evitada mediante la imposición de un criterio restrictivo apropiado, el cual no estaba presente en el sistema original.

La restricción depende de cada sistema particular; por ejemplo, en un vapor sobreenfriado, la restricción debe evitar que la densidad local del gas crezca lo suficiente como para generar una gota de la fase líquida. Tal restricción corresponde a poner una barrera de potencial infinita que confine el sistema a moverse en una región  $R$  del espacio fase accesible. Las propiedades de equilibrio de este sistema modificado pueden obtenerse a partir de un *conjunto representativo (ensemble) restringido en equilibrio*, donde la distribución de probabilidad está localizada dentro de la región  $R$  y tiene la forma

$$P(\bar{\sigma}) = Z e^{-E(\bar{\sigma})/kT} \quad (2.6)$$

donde  $Z$ , es una constante de normalización;  $E(\bar{\sigma})$ , es la energía asociada al estado  $\bar{\sigma}$ ;  $k$ , es la constante de Boltzmann y  $T$ , la temperatura. La misma distribución de probabilidades vale cero si estamos fuera de la región  $R$ . Esta construcción, satisface los tres criterios de metaestabilidad de la descripción de Lebowitz, siempre y cuando, el espacio accesible  $R$ , esté apropiadamente definido. No hay un camino general para encontrar  $R$ . Sin embargo, el primer criterio de metaestabilidad es la única guía y por lo mismo, este camino da

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

buenos resultados con cierta reserva, ya que los métodos usados para elegir el espacio accesible del sistema modificado pueden tener incompatibilidades con el sistema que se estudia.

### 2.2.3 Metaestabilidad en semigrupos de Markov simétricos.

Existen estudios muy rigurosos que demuestran, usando formalismo de operadores, las propiedades de estos estados, como son los trabajos de E. B. Davies y Martín [36, 37, 38, 39, 40]. Estos trabajos son poco conocidos en la literatura común sobre estados metaestables y sin embargo fundamentan con rigor matemático muchas de las propiedades de metaestabilidad en sistemas clásicos.

Los estudios de Davies son una investigación sobre la metaestabilidad para semigrupos de Markov simétricos en la cual a lo largo de cinco artículos, sus esfuerzos se concentran en establecer una fuerte conexión entre la cuasidegeneración de grado  $N$  del estado base del sistema (representado por un operador autoadjunto  $\tilde{L}_0$ , asociado a sistemas Markovianos) y la existencia de  $N$  regiones metaestables en el espacio de configuración. En el apéndice B usamos este hecho para construir una matriz Markoviana con un estado metaestable y mostrar así algunas propiedades que usamos en el capítulo 4.

Davies parte de la suposición de que los eigenvalores  $\{-\Omega_i\}$  de estos operadores cumplen que  $0 = |\Omega_0| < |\Omega_1| \ll |\Omega_2| < \infty$ . Esta es una de las hipótesis que nosotros hacemos en el capítulo 4 y que es necesaria ya que la metaestabilidad involucra la existencia de dos escalas de tiempo muy distintas para la evolución de los estados del sistema. La primera es la escala de tiempo relevante a la relajación de una pequeña perturbación del estado de equilibrio del sistema, mientras la segunda es la escala de tiempo relevante a la relajación del estado metaestable.

Como ya mencionamos Davies establece, mediante una serie de teoremas y sus respectivas demostraciones matemáticas (formalizando el concepto de "ensemble restringido" de Lebowitz), un criterio dinámico de metaestabilidad. Esto significa que existe una dinámica  $\tilde{L}'_0$  para la cual el estado metaestable es el estado de equilibrio y bajo ciertas hipótesis se muestra que

$$\left\| (e^{\tilde{L}'_0 t} - e^{\tilde{L}_0 t}) \mu \right\|_1 \ll \epsilon t, \quad (2.7)$$

donde  $\epsilon \ll 1$  y  $\mu$  es una distribución de probabilidad arbitraria en la vecindad

del estado metaestable  $\rho$  en el sentido que  $0 \ll \mu \ll c\rho$  con  $c = O(1)$  ( $c \geq 1$ ). Aquí la notación de doble barra con subíndice 1 es la norma definida como

$$\|\bar{X}\|_1 = \sum_{i=1}^N |X_i|. \quad (2.8)$$

De la Ec. (2.7) se sigue que, en una escala de tiempos corta ( $t \sim O(\epsilon^{-1})$ ), hay una "convergencia" de cualquier condición inicial en la zona metaestable al estado metaestable mismo.

Estas ideas, desarrolladas en dos artículos principalmente, son usadas en trabajos posteriores donde aplica este formalismo al estudio de sistemas de mallas clásicas (modelo de Ising). En particular en uno de sus trabajos sobre metaestabilidad en el modelo de Ising, Davies obtiene una expresión para caracterizar la distribución de probabilidad asociada al estado metaestable de mallas de Ising en  $d \geq 2$  con dinámica de Glauber. En el capítulo 4 usaremos un argumento heurístico para obtener una expresión equivalente dada por la Eq. (4.10). En este trabajo partimos de esta definición de estado metaestable para establecer un teorema fluctuación-disipación para estados metaestables en sistemas Markovianos que cumplen balance detallado.

Finalmente, queremos mencionar los trabajos de B. Gaveau y L.S. Schulman quienes se han ocupado de estudiar de manera más general los estados fuera del equilibrio de sistemas Markovianos [15, 16, 41]. Estos estudios abarcan también a los estados metaestables como caso particular. Para ello han definido una dinámica en términos de matrices de transferencia estocásticas. La idea principal de sus trabajos es generalizar conceptos desarrollados en mecánica estadística de sistemas en equilibrio para el caso fuera del equilibrio, tales como información, entropía, teoremas fluctuación-disipación y la caracterización de estados estacionarios de no equilibrio cuando éstos existen, así como el costo de mantener un sistema fuera del equilibrio. Ellos establecen también un tipo de relaciones de reciprocidad de Onsager para sistemas fuera del equilibrio. Los coeficientes de Onsager, en general, no son simétricos, pero si se satisface la relación de balance detallado, pueden serlo.

### 2.2.4 Metaestabilidad en el modelo de Ising.

El modelo de Ising, originalmente propuesto para el estudio de sistemas de partículas fuertemente interactuantes, es especialmente apropiado para resolverse computacionalmente con técnicas de Monte Carlo. Este modelo

<p>TESIS CON FALLA DE ORIGEN</p>
--------------------------------------

## 2.2. HACIA UNA DEFINICIÓN MATEMÁTICA DE LA METAESTABILIDAD.17

considera un arreglo de  $N$  puntos fijos ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) formados por los nodos de una malla periodica  $n$ -dimensional, llamados sitios de la malla. La estructura de la malla puede ser cúbica, hexagonal, etc. Asociado a cada sitio de la malla hay una variable de espín  $\sigma_i$  cuyo valor sólo puede ser  $+1$  ó  $-1$  (en unidades del momento magnético  $\bar{\mu}$ ). Un conjunto de valores  $\{\sigma_i\}$  especifica una configuración particular de todo el sistema. La energía del sistema en cada configuración específica está definida por

$$E(\vec{\sigma}) = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h_0 \sum_i \sigma_i, \quad (2.9)$$

donde  $J_{\langle i,j \rangle}$  es la energía de interacción entre espines vecinos de la malla y  $h_0$  es un campo externo.

Este modelo de Ising ha sido de mucha ayuda en el campo de la mecánica estadística para entender fenómenos como el ferromagnetismo. Sin embargo, sólo algunos casos particulares pueden ser tratados analíticamente sin aproximaciones. El caso más sencillo es el modelo de Ising en una dimensión con interacción entre espines vecinos constante ( $J_{\langle i,j \rangle} = J$ ). Glauber [28] estudió este caso haciendo uso de la dinámica que lleva su nombre y que consiste en elegir un espín al azar, el cual cambiará su valor de  $\sigma_i$  a  $-\sigma_i$  con cierta probabilidad  $P$ , que depende de los parámetros del sistema, mientras el resto de los espines permanece constante. El encontró expresiones analíticas complicadas para el valor promedio del  $i$ -ésimo espín como función del tiempo para el caso de una cadena de espines finita con condiciones periódicas a la frontera así como para el caso de una cadena infinita de espines. También encontró relaciones para las funciones de correlación, a distintos tiempos, entre los valores de dos espines  $\langle \sigma_i(t) \sigma_j(t + t') \rangle$ . Finalmente obtuvo la expresión de la magnetización como función del tiempo y la susceptibilidad magnética correspondiente según la definición de teoría de respuesta lineal. Sin embargo, en el modelo de Ising unidimensional, no existe magnetización espontánea, es decir, no es posible encontrar transiciones de fase alrededor de las cuales se pueda observar metaestabilidad [42].

Por lo anterior, el modelo de Ising en dos dimensiones es uno de los más sencillos donde se puede estudiar la metaestabilidad. Una ventaja más de este modelo es que varias propiedades del equilibrio de estos sistemas son conocidas exactamente [27, 43]. Un estudio extenso sobre metaestabilidad en este sistema fue hecho por K. Binder y H. Müller-Krumbhaar [44] en 1974. El método que ellos usan para producir numéricamente estados

metaestables es generar procesos de relajación fuera del equilibrio en el modelo de Ising. Ésto se hace cambiando súbitamente los parámetros del sistema (campo magnético y temperatura), una vez que su sistema ha alcanzado el equilibrio con estos parámetros: "Si en el curso de este proceso, se genera un estado cuya evolución en el tiempo es despreciablemente pequeña para tiempos grandes comparados con el proceso de relajación a equilibrio del sistema, éste es tomado como un estado metaestable".

Como puede verse, nuevamente no hay un criterio formal para distinguir el estado metaestable de estados fuera del equilibrio, en general. El trabajo de Binder et al. se enfoca al estudio de las funciones de relajación fuera del equilibrio como función de la temperatura y el campo magnético; la obtención de los tiempos de decaimiento de los estados metaestables y sus respectivas magnetizaciones. Todo ello en el marco de dos teorías: 1) aproximaciones de campo medio y 2) dinámica de agregados y nucleación (aproximación lineal). La primera, predice la existencia de una curva espinodal en la gráfica de la magnetización como función del campo magnético, con una susceptibilidad divergente, separando claramente estados metaestables de inestables, lo cual no se recupera en las simulaciones numéricas; la segunda, es compatible con el experimento sólo para los tiempos iniciales del proceso.

Este modelo de Ising en dos dimensiones será retomado en el capítulo 4, en el que se usa como ejemplo para verificar numéricamente los resultados principales de este trabajo.

### 2.3 El teorema fluctuación-disipación.

Cuando un sistema está en equilibrio termodinámico, su función de respuesta lineal (y por lo tanto su susceptibilidad) y sus fluctuaciones en equilibrio están relacionadas por el bien conocido teorema fluctuación-disipación (FDT)[5]. Este teorema establece que, en equilibrio, la función de respuesta  $R_{eq}(t - t')$  a tiempo  $t$  a un campo infinitesimal aplicado al sistema a tiempo  $t' < t$  está relacionada con la derivada temporal de la función de autocorrelación  $C_{eq}(t - t')$  de dos tiempos:

$$R_{eq}(t - t') = \beta \frac{\partial}{\partial t'} C_{eq}(t - t'). \quad (2.10)$$

Estas funciones de correlación juegan un papel importante ya que relacionan las propiedades microscópicas del sistema en estado de equilibrio a

## 2.4. VIOLACIONES DEL TEOREMA FLUCTUACIÓN-DISIPACIÓN. 19

un proceso disipativo que se lleva a cabo únicamente cuando el sistema es sujeto a una fuerza externa que lo lleva fuera del equilibrio. Tal es el caso de la resistencia eléctrica de un conductor con las fluctuaciones del voltaje conocida como fórmula de Nyquist [6] y las relaciones de Einstein [7] que ligan el coeficiente de difusión y el coeficiente de fricción en el movimiento Browniano. Estos son casos particulares del TFD. Esta relación entre procesos irreversibles por un lado y propiedades del equilibrio por otro lado, es el contenido del conocido teorema fluctuación-disipación [45, 46, 47].

La consecuencia más importante del TFD es que nos permite conocer las propiedades de transporte fuera del equilibrio de un sistema dado, en términos de las fluctuaciones térmicas que ocurren en el sistema cuando éste está en estado de equilibrio. Para ver más detalles sobre este teorema se pueden consultar [48, 49, 50] donde Kubo hace una generalización del teorema fluctuación-disipación.

## 2.4 Violaciones del Teorema fluctuación-disipación.

Como ya hemos mencionado, no hay razón para esperar que el FDT se cumpla en sistemas fuera del equilibrio. El trabajo teórico de los últimos años muestra la violación del FDT en varios modelos de vidrios de espín en aproximación de campo medio, abajo de cierta temperatura crítica [4]. Por su parte, usando simulaciones por computadora, se han encontrado también violaciones al FDT en vidrios de espín de rango finito [51], procesos de crecimiento de dominios [52], cuerdas elásticas en medios aleatorios [53], mallas de gas cinéticamente restringidas [54], vidrios estructurales [55] y modelos de Ising con interacción dipolar [56], entre otros.

Debido a las predicciones teóricas, hay un creciente interés en estudiar violaciones al FDT experimentalmente. Las violaciones al TFD en equilibrio en modelos de vidrios de espín permiten calcular un parámetro de orden que de otra forma sería inaccesible [57]. A nivel experimental se ha medido la relación entre algún ruido particular y su correspondiente respuesta en vidrios estructurales y vidrios de espín, y se han encontrado incompatibilidades con la teoría en el sentido de que el FDT se satisface dentro del margen del error experimental. Este desacuerdo entre teoría y experimento puede deberse a que las violaciones del TFD en ese régimen son aún muy débiles. Sin

embargo S. Grigera y N.E. Israeloff [1], han podido confirmar experimentalmente débiles violaciones al TFD que conecta susceptibilidad dieléctrica con ruido de polarización, en un líquido sobreenfriado (glicerol), abajo de su temperatura de transición a vidrio.

Los hechos anteriores indican un considerable progreso en el desarrollo de modelos teóricos que intentan describir procesos fuera del equilibrio. Uno de los resultados más notables fué dado por Cugliandolo et. al. [4], quienes basados en estudios de campo medio en vidrios de espín postularon que para tiempos asintóticamente largos (cuando el tiempo que el sistema tarda en equilibrar  $t_{eq}$  es mucho mayor que los tiempos de observación del sistema), el TFD puede ser generalizado, para estos casos fuera del equilibrio, adicionando un factor multiplicativo  $X(t, t')$  que depende en el tiempo unicamente a través de la función de correlación:

$$R(t, t')_{t, t' \gg 1} \sim \beta X(C(t, t')) \frac{\partial}{\partial t'} C(t, t'), \quad (2.11)$$

donde  $t \geq t'$ . La cantidad  $\beta^{eff} = \beta X(C(t, t'))$  es interpretada como una temperatura efectiva y  $X(C(t, t'))$  es llamada la tasa de fluctuación-disipación. El caso de equilibrio se recupera si  $X(C(t, t')) = 1$  lo cual ocurre para  $t' \gg t_{eq}$ . La validez de la relación (2.11) ha sido verificada para modelos de vidrios de espín de dimensión finita [51] entre otros sistemas.

## 2.5 Resumen del capítulo.

En este capítulo se hizo una revisión de algunos de los principales trabajos desarrollados sobre estados metaestables. Hemos visto los distintos caminos por los que se ha atacado este problema. Esto nos da una idea de las propiedades de estos estados. También vimos que estos trabajos están enfocados principalmente al desarrollo de teorías de nucleación, sin que hasta el momento haya una definición general de estado metaestable y tampoco una teoría completa de la metaestabilidad. Por último se hizo una breve discusión del TFD y se mencionaron algunos casos en los que se viola este teorema.



## Capítulo 3

# Fundamentos Teóricos

Este capítulo está dedicado a la introducción del formalismo de operadores necesario para nuestro estudio sobre las propiedades cuasiestáticas de los estados metaestables. Debemos tener presente que este estudio está restringido a sistemas Markovianos que satisfacen balance detallado.

### 3.1 La ecuación maestra.

Un sistema Markoviano se distingue principalmente porque no guarda memoria, es decir, dado uno de estos sistemas y su espacio fase accesible  $\{\bar{\sigma}\}$  de variables aleatorias, la probabilidad  $p(\bar{\sigma}, t)$  de tener a un tiempo  $t$  el conjunto de valores  $\bar{\sigma}$ , no depende de todas las secuencias de valores anteriores, sino sólo del evento  $\bar{\sigma}'$  al tiempo  $t'$ , inmediato anterior.

La evolución de las probabilidades  $p(\bar{\sigma}, t)$  para estos procesos, usando un conjunto de variables discretas  $\bar{\sigma}$ , se describe por la ecuación maestra:

$$\frac{\partial p(\bar{\sigma}, t)}{\partial t} = \sum_{\bar{\sigma}'} \{W_{\bar{\sigma}', \bar{\sigma}} p(\bar{\sigma}', t) - W_{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'} p(\bar{\sigma}, t)\}, \quad (3.1)$$

dónde  $W(\bar{\sigma}', \bar{\sigma})$  es la tasa de transición por unidad de tiempo para pasar de la configuración  $\bar{\sigma}'$  a la  $\bar{\sigma}$ . En esta expresión,  $W_{\bar{\sigma}', \bar{\sigma}} \geq 0$  si  $\bar{\sigma}' \neq \bar{\sigma}$  y el caso  $\bar{\sigma}' = \bar{\sigma}$ , no contribuye. Esta ecuación, describe la evolución temporal de la distribución de probabilidades de un sistema Markoviano, como la contribución de todas las posibles configuraciones  $\bar{\sigma}'$  que en un instante cambian a  $\bar{\sigma}$ , menos el escape de esta última configuración a cualquier otra distinta, en el mismo tiempo. Además es muy importante en mecánica estadística

ya que aparece con mucha frecuencia en el estudio de varios procesos como dinámica de poblaciones, dinámica de arreglos binarios y mezclas químicas entre otros.

Para una deducción cuidadosa se puede consultar [58] y [59], entre otros. Las soluciones estacionarias  $p(\bar{\sigma})$  a la ecuación (3.1) cumplen

$$\frac{\partial p(\bar{\sigma}, t)}{\partial t} = 0, \quad (3.2)$$

es decir,

$$\sum_{\bar{\sigma}'} \{W_{\bar{\sigma}', \bar{\sigma}} p(\bar{\sigma}') - W_{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'} p(\bar{\sigma})\} = 0. \quad (3.3)$$

Ésta es una relación que establece el hecho de que en un estado estacionario, la suma de todas las transiciones por unidad de tiempo hacia un estado  $\bar{\sigma}$ , deben ser balanceadas por todas las transiciones desde  $\bar{\sigma}$ , hacia otros estados distintos  $\bar{\sigma}'$ .

### 3.2 El balance detallado.

La ecuación (3.2) puede cumplirse con una condición aún más fuerte que la Ec. (3.3) si cada elemento de la sumatoria se anula individualmente. Esta propiedad, conocida como balance detallado que cumplen los sistemas que nos interesan, puede expresarse como

$$W_{\bar{\sigma}', \bar{\sigma}} p^e(\bar{\sigma}') - W_{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'} p^e(\bar{\sigma}) = 0, \quad (3.4)$$

donde  $p^e(\bar{\sigma})$  es la distribución de probabilidad en el estado de equilibrio y es solución de la ecuación (3.1) independiente del tiempo.

El significado del balance detallado es que, en el estado de equilibrio, existen tantas transiciones que escapan de la configuración  $\bar{\sigma}$  hacia  $\bar{\sigma}'$ , como las que nos traen a ella, provenientes de  $\bar{\sigma}'$ . La idea de balance detallado surgió primero en cinética de reacciones químicas. Supongamos que en una mezcla de compuestos químicos puede existir un ciclo de tres posibles reacciones  $a = A + 2B$ ,  $b = AB_2$ ,  $c = AB + B$ . Supongamos además que cualquiera de estas formas puede transformarse espontáneamente en cada una de las otras como se muestra en la figura 3.1.

La reacción obedece una ley de acción de masas, de manera que la fracción de moléculas de  $a$  que cambian a  $b$  en un tiempo  $\Delta t$  es  $W_{ab}\Delta t$ , donde  $W_{ab} \neq 0$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

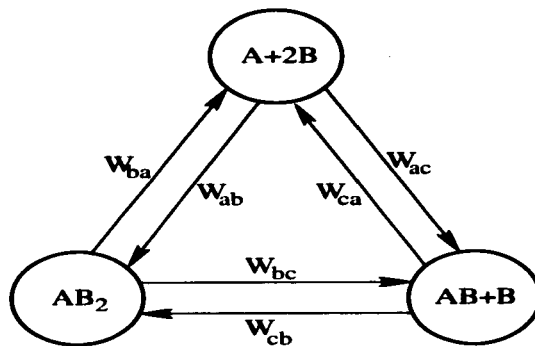


Figura 3.1: Reacción química con balance detallado.

y es constante. Entonces el cambio en las concentraciones  $n_a, n_b, n_c$ , están dados por:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_a}{dt} &= -(W_{ab} + W_{ac})n_a + (W_{ba})n_b + (W_{ca})n_c \\
 \frac{dn_b}{dt} &= -(W_{ba} + W_{bc})n_b + (W_{ab})n_a + (W_{cb})n_c \\
 \frac{dn_c}{dt} &= -(W_{cb} + W_{ca})n_c + (W_{bc})n_b + (W_{ac})n_a.
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Las concentraciones de equilibrio se encuentran a partir de las relaciones:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_a}{dt} &= -(W_{ab} + W_{ac})\bar{n}_a + (W_{ba})\bar{n}_b + (W_{ca})\bar{n}_c = 0, \\
 \bar{n}_a + \bar{n}_b + \bar{n}_c &= n_a + n_b + n_c = n,
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

que expresan la conservación del monto total. Cuando las concentraciones de equilibrio  $\bar{n}_a, \bar{n}_b, \bar{n}_c$  son conocidas, estas ecuaciones establecen dos relaciones

independientes entre las seis tasas de transición desconocidas ( $W_{ba}$ ,  $W_{ab}$ ,  $W_{ca}$ ,  $W_{ac}$ ,  $W_{bc}$ ,  $W_{cb}$ ).

Los químicos sin embargo, acostumbra imponer una restricción adicional a este sistema: "cuando el equilibrio es alcanzado, cada reacción individual debe balancearse a sí misma". Es decir la transición  $a \rightarrow b$  debe ocurrir con la misma frecuencia que la transición inversa  $b \rightarrow a$  y así sucesivamente. Lo implica [26, 27] que:

$$\begin{aligned} W_{ab}\bar{n}_a &= W_{ba}\bar{n}_b \\ W_{ca}\bar{n}_c &= W_{ac}\bar{n}_a \\ W_{bc}\bar{n}_b &= W_{cb}\bar{n}_c. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Estas relaciones (Ec. (3.7)) no están contenidas en las Ecs. (3.5). Si estas relaciones no fueran completamente satisfechas en el estado de equilibrio, deberíamos esperar además de un cierto número de transiciones balanceadas entre  $a, b, c$  según la Ec. (3.7), nuevas transiciones cíclicas no balanceadas. Esto es, procesos cíclicos como el de la figura 3.1 pero en una sola dirección. Sin embargo, la dinámica molecular de un sistema aislado como éste es reversible, lo no es congruente con la última especulación. Entonces, la ecuación de balance detallado (3.4) nos dice que en equilibrio, la reacción química representada en la figura 3.1 ocurre con la misma frecuencia en ambos sentidos. Este ejemplo de reacciones químicas ilustra que atrás de la condición de balance detallado, se encuentra el principio de reversibilidad microscópica.

Finalmente la propiedad de balance detallado, que satisfacen los sistemas que estudiamos, nos permite conocer la forma general de sus probabilidades de transición por unidad de tiempo  $W_{\bar{\sigma},\bar{\sigma}'}$ . Usando (3.4), podemos establecer inmediatamente que,

$$\frac{p^e(\bar{\sigma})}{p^e(\bar{\sigma}')} = \frac{W_{\bar{\sigma}',\bar{\sigma}}}{W_{\bar{\sigma},\bar{\sigma}'}}. \quad (3.8)$$

El cociente de las probabilidades en equilibrio en Ec. (3.8), es conocido del estudio de la mecánica estadística según el conjunto representativo (*ensemble*) en el que se trabaja. Usemos por el momento el *ensemble* canónico cuya distribución de probabilidades en equilibrio, tiene la forma

$$p^e(\bar{\sigma}) = \frac{e^{-\beta E(\bar{\sigma})}}{\sum_{\bar{\sigma}} e^{-\beta E(\bar{\sigma})}}. \quad (3.9)$$

Sustituyendo (3.9) en (3.8) tenemos que:

$$\frac{W_{\bar{\sigma}',\bar{\sigma}}}{W_{\bar{\sigma},\bar{\sigma}'}} = e^{-\beta \Delta E(\bar{\sigma},\bar{\sigma}')}, \quad (3.10)$$

donde  $\Delta E(\bar{\sigma}, \bar{\sigma}')$  es la diferencia entre las energías del sistema, correspondientes a las configuraciones  $\bar{\sigma}$  y  $\bar{\sigma}'$  respectivamente. Así que hemos encontrado que el cociente es igual al factor de Boltzmann. Por otra parte, podemos construir una función simétrica respecto a  $\bar{\sigma}$  y  $\bar{\sigma}'$ , con el siguiente producto:

$$\Psi_{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'} = W_{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'} W_{\bar{\sigma}', \bar{\sigma}}. \quad (3.11)$$

combinando las dos ecuaciones anteriores (3.10) y (3.11) tenemos:

$$W_{\bar{\sigma}', \bar{\sigma}} = e^{-\beta \Delta E(\bar{\sigma}, \bar{\sigma}')/2} [\Psi_{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'}]^{1/2}. \quad (3.12)$$

Esta última es la forma general de las  $W$ 's, el producto de una función simétrica en  $\bar{\sigma}'$ ,  $\bar{\sigma}$  por el factor de Boltzmann, la cual tomará una forma más específica según el tipo de dinámica de cada sistema particular.

### 3.3 Matrices asociadas a ecuaciones maestras.

La ecuación maestra (3.1), en la gran mayoría de los casos, no puede resolverse analíticamente. Sólo se conocen soluciones a sistemas relativamente sencillos como es el modelo de Ising unidimensional con condiciones periódicas a la frontera o la cadena infinita, sujeto a un campo externo, con una dinámica simple en la que el sistema sólo puede evolucionar volteando de dirección un sólo espín a cada paso de tiempo, conocida como dinámica de Glauber [28].

En su lugar se ha optado por resolver numéricamente estas ecuaciones y obtener resultados aproximados, usando métodos Monte Carlo. Nosotros también lo haremos en el capítulo 5 y usaremos, como ejemplo para probar nuestros resultados, un modelo de Ising bidimensional.

Entre tanto, haremos aquí una revisión de las propiedades conocidas de la ecuación maestra (3.1) relevantes a nuestro trabajo y usaremos el formalismo de operadores. No es el objeto de este estudio demostrarlas formalmente, sino hacer uso de ellas para apoyar nuestra investigación. Para una revisión cuidadosa de tales propiedades, se pueden consultar [58, 60, 62, 67, 68], entre otros. Nos limitaremos siempre a sistemas finitos ya que la teoría de cadenas de Markov con espacio de estados infinito es más compleja.

Si asociamos un operador  $\hat{L}_0$  a la ecuación (3.1), tenemos

$$\dot{P}(t) = \hat{L}_0 P(t) \quad (3.13)$$

donde  $P(t)$  es un vector de componentes  $p(\vec{\sigma}, t)$  y los elementos de matriz asociados al operador  $\hat{L}_0$  son:

$$L_0(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}') = W_{\vec{\sigma}', \vec{\sigma}} - \delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} \sum_{\vec{\sigma}''} W_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}''}. \quad (3.14)$$

La matriz  $\hat{L}_0$  tiene siempre las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} L_0(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}') &\geq 0 && \text{para } \vec{\sigma} \neq \vec{\sigma}' \\ \sum_{\vec{\sigma}} L_0(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}') &= 0 && \text{para cada } \vec{\sigma}', \end{aligned} \quad (3.15)$$

y es llamada matriz maestra. Una consecuencia matemática inmediata de la segunda propiedad es que, dado que la suma de todos los elementos de cada columna de la matriz maestra suman cero, existe al menos un eigenvector izquierdo constante  $\Phi_0 = (1, 1, 1, \dots)$  con eigenvalor  $\Omega_0 = 0$ . También existe el eigenvector derecho  $\psi_0$  con el mismo eigenvalor

$$\hat{L}_0 \psi_0 = 0. \quad (3.16)$$

puede haber más de una solución a esta última ecuación. Cada  $\psi$  es una solución independiente del tiempo de la ecuación maestra.

Para terminar con esta sección, debemos mencionar que algunas veces es más ventajoso considerar la ecuación adjunta de la ecuación maestra (3.1)

$$\hat{Q}(t) = Q(t) \hat{L}_0^\dagger. \quad (3.17)$$

donde  $Q(t)$  es un vector izquierdo de componentes  $q(\vec{\sigma}, t)$  y  $\hat{L}_0^\dagger$  es la matriz adjunta de  $\hat{L}_0$ . La relación entre las componentes  $p(\vec{\sigma}, t)$  y  $q(\vec{\sigma}, t)$  de las soluciones  $P(t), Q(t)$  a las Ecs. (3.13) y (3.17) respectivamente, puede ser establecida gracias nuevamente al balance detallado (3.4), de manera que

$$q(\vec{\sigma}, t) = \frac{p(\vec{\sigma}, t)}{\psi_0(\vec{\sigma})}, \quad (3.18)$$

recordando que  $\psi_0$  es la distribución de equilibrio estacionaria.

### 3.4 La ecuación maestra independiente del tiempo.

Para resolver la ecuación (3.13) podemos hacer uso del método de separación de variables. Para un operador  $\hat{L}_0$  independiente del tiempo, se obtienen

$$\begin{aligned}\hat{L}_0\psi_i &= -\Omega_i\psi_i \\ \hat{U} &= e^{\hat{L}_0(t-t_0)},\end{aligned}\tag{3.19}$$

con  $\Omega_i \geq 0$ . De estas dos ecuaciones, la primera es la ecuación de eigenvalor independiente del tiempo, asociada a (3.1). Sus eigenvalores y eigenvectores son  $\{-\Omega_i\}$  y  $\{\psi_i\}$  respectivamente. La segunda ecuación nos da el operador de evolución temporal de los eigenestados  $\{\psi_i\}$  a un tiempo  $t$  posterior al tiempo inicial  $t_0$ .

Para averiguar las propiedades de las eigenfunciones  $\{\psi_i\}$  de la Ec. (3.19), la relación de balance detallado (3.4) nos simplifica mucho el trabajo. Notemos que en general la matriz asociada al operador  $\hat{L}_0$  no es simétrica en  $\{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'\}$  y podría no ser diagonalizable ya que las propiedades (3.15) que caracterizan a las matrices asociadas a ecuaciones maestras, no garantizan la existencia de una matriz  $S$  tal que  $S^{-1}\hat{L}_0S$  es diagonal [62]. Sin embargo, el balance detallado (3.4), sí garantiza cierta simetría de  $\hat{L}_0$ . Esta simetría puede ser tratada por dos caminos, el primero es que dada la Ec. (3.4), existe una transformación de  $\hat{L}_0$  que no altera sus propiedades [58] y que lo hace simétrico. Esta transformación es:

$$V_0(\vec{\sigma}', \vec{\sigma}) = [p^e(\vec{\sigma}')]^{-1/2} L_0(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}') [p^e(\vec{\sigma})]^{1/2},\tag{3.20}$$

donde la matriz  $\hat{V}_0$  es simétrica respecto a  $\vec{\sigma}$  y  $\vec{\sigma}'$

El otro camino, que es el que nosotros seguimos en este trabajo, es el siguiente: el operador  $\hat{L}_0$  no es simétrico por sí mismo, pero el balance detallado garantiza que es diagonalizable. Entonces podemos definir el producto punto

$$(P_1, P_2) = \sum_{\vec{\sigma}} \frac{P_1(\vec{\sigma})P_2(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})}\tag{3.21}$$

donde  $P_1, P_2$  son dos funciones arbitrarias en el espacio expandido por los eigenvectores del operador maestro.  $\psi_0(\vec{\sigma})$  es el estado base del operador  $\hat{L}_0$  según la Ec. (3.19) y coincide con la distribución  $p^e(\vec{\sigma})$  de equilibrio

(distribución de Boltzman). Si el conjunto de variables  $\vec{\sigma}$  es continuo, la sumatoria cambia por una integral. Por comodidad usaremos en adelante la definición de producto interno (3.21) con la sumatoria.

Entonces, bajo el producto punto (3.21) se puede mostrar [58, 62] que para  $P_1, P_2$ , el operador  $\hat{L}_0$  es simétrico:

$$(P_1, \hat{L}_0 P_2) = (P_2, \hat{L}_0 P_1) = (\hat{L}_0 P_1, P_2). \quad (3.22)$$

Se puede mostrar también [60, 62] que el operador  $\hat{L}_0$  tiene eigenvalores reales y que  $-\hat{L}_0$  es positivo definido. Ésto explica el signo negativo que convenientemente introdujimos en las Ecs. (3.19).

### 3.5 Los eigenestados del operador maestro.

Como ya dijimos, los eigenvectores  $\{\psi_i\}$  del operador  $\hat{L}_0$  asociado a la ecuación maestra (3.1), son ortogonales bajo el producto punto (3.21) y pueden ser normalizados bajo el mismo, de manera que se cumple:

$$(\psi_i, \psi_k) = \delta_{i,k} \quad (3.23)$$

Si usamos explícitamente la definición (3.21) en la relación de ortonormalidad anterior con  $i = 0$ , tenemos que:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{\sigma}} \psi_0(\vec{\sigma}) &= 1 \\ \sum_{\vec{\sigma}} \psi_k(\vec{\sigma}) &= 0. \end{aligned} \quad (3.24)$$

De lo anterior podemos concluir que el eigenvector  $\psi_0(\vec{\sigma})$  tiene propiedades de distribución de probabilidad por sí mismo <sup>1</sup>.

Como ya mencionamos, el conjunto de eigenestados  $\{\psi_i(\vec{\sigma})\}$  de  $\hat{L}_0$  forman una base en términos de la cual puede ser expandida cualquier solución  $P(\vec{\sigma}, t)$  de la ecuación (3.13) como,

$$P(\vec{\sigma}, t) = \sum_{i=0}^n a_i e^{-\Omega_i t} \psi_i(\vec{\sigma}), \quad (3.25)$$

<sup>1</sup>Si  $P(\vec{\sigma})$  una distribución arbitraria de probabilidad definida sobre el espacio  $\vec{\sigma}$ , entonces:  $P(\vec{\sigma}) \geq 0$  para toda  $\vec{\sigma}$  y  $\sum_{(\vec{\sigma})} P(\vec{\sigma}) = 1$



y dado que  $P(t)$  representa una distribución de probabilidades como función del tiempo tenemos que, en particular, para  $t = 0$

$$\sum_{\vec{\sigma}} P(\vec{\sigma}, 0) = \sum_{\vec{\sigma}} \sum_{i=0}^n a_i \psi_i(\vec{\sigma}) = 1. \quad (3.26)$$

Si desarrollamos esta ecuación tenemos que

$$\sum_{\vec{\sigma}} P(\vec{\sigma}, 0) = a_0 \sum_{\vec{\sigma}} \psi_0(\vec{\sigma}) + \sum_{i=1}^n a_i \sum_{\vec{\sigma}} \psi_i(\vec{\sigma}) = 1 \quad (3.27)$$

y usando las propiedades (3.24) encontramos que  $a_0 = 1$ , mientras el resto de los coeficientes  $\{a_i, i = 1, 2, \dots\}$  se escogen de manera que

$$P(\vec{\sigma}, 0) \geq 0 \quad \text{para todo} \quad \vec{\sigma} \quad (3.28)$$

### 3.6 Resumen del capítulo.

En este capítulo introdujimos el formalismo de operadores asociado a la ecuación maestra (3.1), la cual describe la evolución de sistemas Markovianos que satisfacen la condición de balance detallado (3.4). Se señalaron las propiedades más importantes de los eigenestados del operador maestro  $\hat{L}_0$  y sus correspondientes eigenvalores.

## Capítulo 4

# Teorema Fluctuación-Disipación Metaestable.

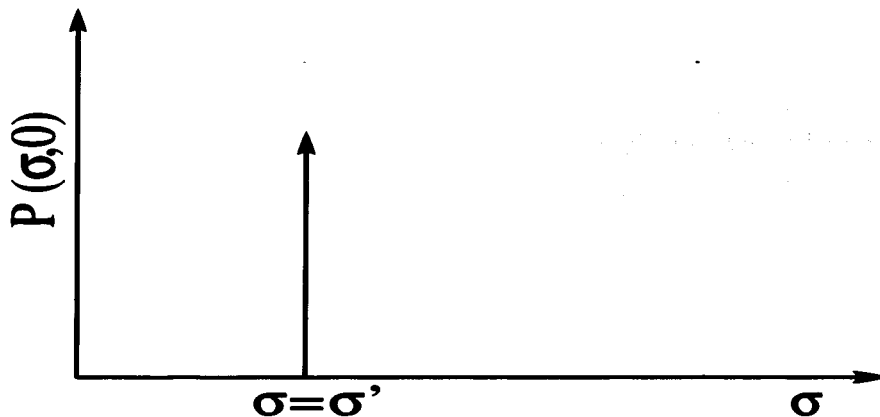
En este capítulo, desarrollamos y justificamos en detalle las hipótesis centrales de este trabajo, las cuales se mencionaron en la introducción. A partir de ellas, justificamos la expresión que usaremos en adelante como definición de estado metaestable. Asimismo, especificamos los rangos de validez de esta definición y de los resultados que se deriven a partir de ella. Para este fin recurriremos constantemente a los resultados obtenidos en el capítulo 3.

### 4.1 Definición de estado metaestable.

Supongamos que podemos preparar a nuestro sistema al tiempo inicial  $t = 0$  en una configuración arbitraria  $\vec{\sigma}_0$  definida en el espacio fase accesible  $\{\vec{\sigma}\}$  del sistema, con probabilidad  $p(\vec{\sigma}_0) = 1$ . Entonces la distribución de probabilidad  $P(\vec{\sigma}, 0)$  asociada a esta condición inicial está dada por una función delta

$$P(\vec{\sigma}, 0) = \delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}_0}, \quad (4.1)$$

como muestra la figura 4.1 en un diagrama unidimensional. Note que una vez que elegimos la configuración arbitraria  $\vec{\sigma}_0$ , ésta queda fija y la distribución depende de la variable  $\vec{\sigma}$ . Si expandimos esta distribución inicial en la base

Figura 4.1: Distribución inicial  $P(\vec{\sigma}, 0)$ 

de vectores propios  $\{\psi_j(\vec{\sigma})\}$  del operador maestro  $\hat{L}_0$  tenemos

$$\delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}_0} = \sum_{i=0}^n a_i \psi_i(\vec{\sigma}), \quad (4.2)$$

donde

$$a_i = (\psi_i(\vec{\sigma}'), \delta_{\vec{\sigma}', \vec{\sigma}_0}) = \sum_{\vec{\sigma}'} \frac{\psi_i(\vec{\sigma}') \delta_{\vec{\sigma}', \vec{\sigma}_0}}{\psi_0(\vec{\sigma}')}. \quad (4.3)$$

En esta expresión hemos usado el producto interno (3.21), la cual finalmente se reduce a

$$a_i = (\psi_i(\vec{\sigma}'), \delta_{\vec{\sigma}', \vec{\sigma}_0}) = \frac{\psi_i(\vec{\sigma}_0)}{\psi_0(\vec{\sigma}_0)}. \quad (4.4)$$

Podemos ahora sustituir (4.4) en (4.2) para llegar finalmente a

$$\delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}_0} = \sum_{j=0}^N \frac{\psi_j(\vec{\sigma}_0) \psi_j(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma}_0)}. \quad (4.5)$$

La evolución temporal de esta distribución de probabilidad queda,

$$P(\vec{\sigma}, t) = \sum_{j=0}^N \frac{\psi_j(\vec{\sigma}_0)}{\psi_0(\vec{\sigma}_0)} e^{-\Omega_j t} \psi_j(\vec{\sigma}). \quad (4.6)$$

Suponemos aquí que es posible elegir los parámetros del sistema de tal forma que al menos un eigenvalor de  $\hat{L}_0$ , que llamaremos  $-\Omega_1$ , es mucho menor (en valor absoluto) que el resto de los eigenvalores  $-\Omega_j$ . Esto es,  $0 < |\Omega_1| \ll |\Omega_j|$  para  $j \geq 2$  y entonces el decaimiento del correspondiente eigenestado  $\psi_1$  es tan lento que no es perceptible en los tiempos de observación del sistema. A semejanza de un estado metaestable, el tiempo de vida del eigenestado  $\psi_1$  será muy largo comparado con los tiempos de relajación del sistema. En el apéndice A mostramos un modelo de juguete de dos espines acoplados, que tiene estas propiedades si se escogen apropiadamente los valores de un conjunto de parámetros del sistema.

Bajo la suposición anterior, es claro que para tiempos  $\tau$  en el intervalo  $1/\Omega_2 < \tau \ll 1/\Omega_1$ , todos los eigenestados excitados de  $\hat{L}_0$  cuyo eigenvalor es mayor que  $\Omega_1$  ya decayeron, por lo constituyen la "dinámica rápida" del sistema. Asimismo mientras  $e^{-\Omega_1 \tau} \sim 1$ , la ecuación (4.6) se aproxima al estado,

$$e^{\hat{L}_0 \tau} \delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}_0} \approx \psi_0(\vec{\sigma}) + G(\vec{\sigma}_0) \psi_1(\vec{\sigma}); \quad \text{para } 1/\Omega_2 < \tau \ll 1/\Omega_1 \quad (4.7)$$

donde  $G$  está dada por

$$G(\vec{\sigma}_0) = \frac{\psi_1(\vec{\sigma}_0)}{\psi_0(\vec{\sigma}_0)}. \quad (4.8)$$

Es importante notar que en esta ecuación  $G$  depende de la configuración particular  $\vec{\sigma}_0$  en la que preparamos al sistema inicialmente. Sin embargo estas configuraciones pueden agruparse en tres conjuntos según el valor de  $G(\vec{\sigma}_0)$ .

En el caso en que  $G(\vec{\sigma}_0) \ll 1$  la ecuación (4.7) tiene las propiedades del estado de equilibrio (descrito por  $p^e(\vec{\sigma}_0) = \psi_0(\vec{\sigma}_0)$ ), ya que el segundo término del lado derecho es despreciable. Este caso también nos permite

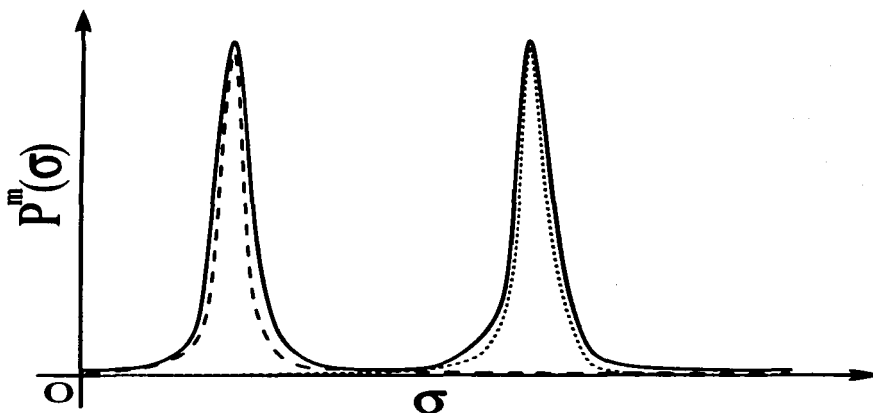


Figura 4.2: Esquema unidimensional de la distribución  $p^m(\vec{\sigma})$ . La línea discontinua en azul es el caso  $G \ll 1$ ; la línea discontinua en rojo corresponde al caso  $G \gg 1$  y la línea continua en negro es el caso  $G \sim 1$

definir la zona de equilibrio como el conjunto de configuraciones del espacio fase  $\{\vec{\sigma}_0\}$  que eventualmente evolucionan al estado de equilibrio  $p^e(\vec{\sigma})$  para  $1/\Omega_2 \ll \tau \ll 1/\Omega_1$ . Por otro lado cuando  $G(\vec{\sigma}_0) \gg 1$ , la ecuación (4.7) describe un estado lejos del equilibrio, ya que domina el segundo término  $\psi_1(\vec{\sigma})$ . Llamaremos a éste el estado metaestable  $p^m(\vec{\sigma})$ , ésto es:

$$p^m(\vec{\sigma}) = \psi_0(\vec{\sigma}) + G(\vec{\sigma}_0)\psi_1(\vec{\sigma}); \quad G \gg 1. \quad (4.9)$$

Esta distribución de probabilidades evaluada en la zona de equilibrio es muy pequeña y también nos permite definir la "zona metaestable" como el conjunto de configuraciones  $\{\vec{\sigma}\}_m$  donde la distribución está concentrada. Finalmente, el caso  $G(\vec{\sigma}_0) \sim 1$  define un conjunto de configuraciones que tienen igual probabilidad de evolucionar al estado de equilibrio o al metaestable. Nosotros supondremos que este conjunto de configuraciones es despreciable comparado con los conjuntos definidos en los dos casos anteriores. En la

figura 4.2 se muestra un esquema unidimensional de la distribución de probabilidad (4.7) según los tres posibles valores de  $G$ .

A partir de ahora suponemos que  $G \gg 1$  (lo cual significa que partimos de una configuración inicial en la zona metaestable  $\{\bar{\sigma}\}_m$ ), y entonces la ecuación (4.9) caracteriza la condición inicial de estado metaestable en la que preparamos al sistema. Es decir, el estado metaestable intermedio se construye como la superposición de la distribución de probabilidad del estado de equilibrio más el primer estado excitado con  $G \gg 1$ .

Nótese que ahora hemos tomado a  $G$  independiente de una configuración particular  $\bar{\sigma}_m$  ya que cualquier configuración elegida en la zona metaestable  $\{\bar{\sigma}\}_m$  evolucionará al mismo (y único) estado metaestable intermedio  $p^m(\bar{\sigma})$ .

Dado que  $p^m(\bar{\sigma})$  es despreciable fuera de la zona metaestable, es posible aproximar  $p^m(\bar{\sigma})$  de Ec. (4.9) por:

$$p^m(\bar{\sigma}) \approx \begin{cases} \psi_0(\bar{\sigma}) + G\psi_1(\bar{\sigma}) & \text{para } \bar{\sigma} \in \{\bar{\sigma}\}_m, \text{ con } G \gg 1 \\ 0 & \text{para } \bar{\sigma} \notin \{\bar{\sigma}\}_m \end{cases} \quad (4.10)$$

Esta última ecuación es la definición de estado metaestable a partir de la cual iniciaremos nuestros cálculos para obtener la respuesta lineal del sistema partiendo de una condición inicial metaestable dada por (4.10). Una definición equivalente fue obtenida por Davies [37]

El modelo que hemos descrito aquí considera, por simplicidad, el caso de la existencia de un solo estado metaestable. El caso de un número finito de estados metaestables puede ser tratado de manera similar, sin embargo no es aplicable a sistemas con un número infinito de estados metaestables tales como vidrios y vidrios de espín [1]. En estos sistemas, el rango de escalas de tiempo existentes es tan grande, que no hay garantía de que un estado metaestable permanezca por largo tiempo sin decaer continuamente a otros estados metaestables. Es decir, existen barreras de energía de todos los tamaños.

Ahora averiguaremos la relación general que existe entre  $\psi_1(\bar{\sigma})$  y  $\psi_0(\bar{\sigma})$ . Si usamos la definición de  $G(\bar{\sigma}) = \frac{\psi_1(\bar{\sigma})}{\psi_0(\bar{\sigma})}$  y el hecho de que su valor es independiente de la configuración en la zona metaestable  $\{\bar{\sigma}\}_m$ , obtenemos que  $\psi_1(\bar{\sigma}) = G\psi_0(\bar{\sigma})$ . Por otro lado, usando la definición (4.9) y la aproximación (4.10) en la zona de equilibrio ( $\bar{\sigma} \notin \{\bar{\sigma}\}_m$ ), tenemos una segunda relación de proporcionalidad  $\psi_1(\bar{\sigma}) = -(1/G)\psi_0(\bar{\sigma})$ . Lo anterior puede resumirse como sigue:

$$\psi_1(\bar{\sigma}) = \begin{cases} G\psi_0(\bar{\sigma}) & \text{para } \bar{\sigma} \in \{\bar{\sigma}\}_m \\ -(1/G)\psi_0(\bar{\sigma}) & \text{para } \bar{\sigma} \notin \{\bar{\sigma}\}_m \end{cases} \quad (4.11)$$

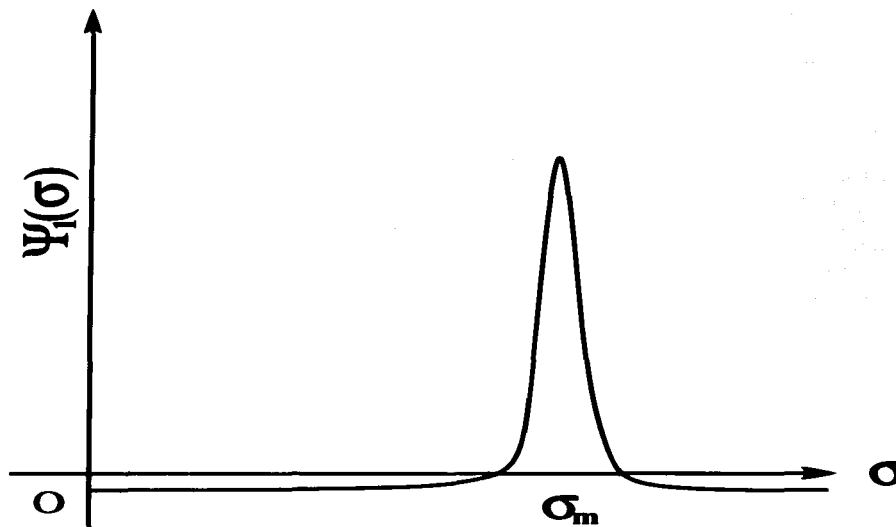


Figura 4.3: Esquema unidimensional del eigenestado  $\psi_1(\vec{\sigma})$

Entonces existe una proporcionalidad local del primer estado excitado  $\psi_1(\vec{\sigma})$  con la distribución de equilibrio  $p^e(\vec{\sigma}) = \psi_0(\vec{\sigma})$  tanto en la zona metaestable como en la zona no metaestable. Los coeficientes de proporcionalidad son  $G$  y  $-1/G$  respectivamente. Con ésta información de  $\psi_1(\vec{\sigma})$ , podemos decir que el estado metaestable  $p^m(\vec{\sigma})$ , queda completamente expresado en términos de la distribución de equilibrio  $p^e(\vec{\sigma})$ .

Por último comprobaremos que la expresión (4.9), que establecimos originalmente como estado metaestable  $p^m$ , tiene las propiedades de una distribución de probabilidad: debe ser no negativa para toda configuración del espacio fase accesible  $\{\vec{\sigma}\}$  y satisfacer  $\sum_{\vec{\sigma}} p^m(\vec{\sigma}) < \infty$  para que sea normalizable.

Sabemos que en estado de equilibrio, el sistema está caracterizado por la distribución de probabilidad  $\psi_0(\vec{\sigma})$ , la cual es positiva en todo el espacio fase accesible. Por otro lado la relación (4.11) indica que en la zona metaestable  $\{\vec{\sigma}\}_m$ , se cumple  $\psi_1(\vec{\sigma}) \gg 1$  dado que  $\psi_0(\vec{\sigma}) > 0$  y  $G \gg 1$ , mientras que fuera de la zona metaestable es negativa y satisface  $|\psi_1(\vec{\sigma})| \ll 1$ , cumpliéndose así la relación (3.24). Un esquema unidimensional (muy simplificado) de  $\psi_1(\vec{\sigma})$  se muestra en la figura 4.3. Así  $\psi_1(\vec{\sigma})$  está localizada en la zona metaestable y fuera de ella podemos despreciarla.

Tenemos entonces que  $p_{\vec{\sigma}}^m$  siempre es positiva y finita ya que tanto  $\psi_0(\vec{\sigma})$  como  $\psi_1(\vec{\sigma})$  lo son en todo el espacio fase accesible. La condición de normalización es inmediata.

Así pues, hemos encontrado una expresión para la distribución de probabilidad  $p^m$  que caracteriza un estado metaestable en sistemas Markovianos que satisfacen el balance detallado. Esta expresión es equivalente a una dada por Davies [39].

## 4.2 Perturbaciones de estados metaestables.

En esta sección tomaremos la expresión (4.10) como punto de partida para evaluar los cambios, como función del tiempo, que sufre la distribución de probabilidad metaestable de sistemas descritos por la ecuación maestra, debido a una perturbación externa. Usamos para ello la teoría de respuesta lineal (TRL) desarrollada por Kubo [48]. Estos resultados serán usados en la siguiente sección para evaluar susceptibilidades generalizadas metaestables.

Recordando la herramienta que usamos en el capítulo 2, nuestro sistema está descrito por la ecuación maestra independiente del tiempo y el correspondiente operador de evolución (3.19) de los eigenestados  $\psi_j(\vec{\sigma})$ .

Consideremos ahora la ecuación maestra perturbada:

$$\dot{P} + \Delta\dot{P} = (\hat{L}_0 + \lambda F(t)\hat{L}_1)(P + \Delta P), \quad (4.12)$$

donde  $\hat{L}_1$  es el término perturbativo generado por un campo externo  $\lambda F(t)$  y  $P$  es la distribución de probabilidades dependiente del tiempo en ausencia del campo externo perturbativo, cuya solución formal es:

$$P(t) = e^{\hat{L}_0 t} P(0). \quad (4.13)$$

Aquí  $\Delta P$  mide los cambios que experimenta la distribución de probabilidad  $P$  debidos a la interacción con el campo externo.



Una vez que hemos escogido la condición inicial metaestable (4.10), en la que preparamos a nuestro sistema antes de prender la perturbación en  $t = 0$ , la solución general a la ecuación (4.12) puede expandirse en términos de la base de eigenestados  $\{\psi_j(\vec{\sigma})\}$  del operador no perturbado  $\hat{L}_0$ :

$$P(\vec{\sigma}, t) + \Delta P(\vec{\sigma}, t) = \sum_{j=0}^N b_j(t) e^{-\Omega_j t} \psi_j(\vec{\sigma}). \quad (4.14)$$

Si sustituímos (4.14) en (4.12) y proyectamos sobre un eigenestado particular  $\psi_k(\vec{\sigma})$  llegamos a:

$$\dot{b}_k(t) = \sum_{j=0}^N e^{-(\Omega_j - \Omega_k)t} b_j(t) (\psi_k, \lambda F(t) \hat{L}_1 \psi_j). \quad (4.15)$$

Debido al tratamiento perturbativo que estamos usando, expandiremos la solución a la ecuación anterior en potencias del parámetro  $\lambda$  para obtener la solución hasta primer orden en  $\lambda$ .

$$b_k(t) = b_k^0(t) + \lambda b_k^1(t) + \lambda^2 b_k^2(t) + \dots \quad (4.16)$$

Sustituyendo lo anterior en (4.15) e igualando términos en potencias de  $\lambda$  obtenemos las ecuaciones para encontrar los coeficientes de (4.16)

$$\begin{aligned} \dot{b}_k^0(t) &= 0, \\ \dot{b}_k^1(t) &= \sum_{j=0}^N e^{-(\Omega_j - \Omega_k)t} b_j^0(t) (\psi_k, F(t) \hat{L}_1 \psi_j), \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.17)$$

La solución a orden cero nos la dan las condiciones iniciales (4.10) junto con las propiedades de ortogonalidad (3.23) que deben cumplirse a cualquier orden en  $\lambda$ . Así,

$$b_k^0 = \delta_{k0} + G \delta_{k1}. \quad (4.18)$$

y si usamos la solución anterior a orden cero, podemos expresar la contribución a primer orden de los coeficientes  $b_k(t)$ :

$$b_k^1(t) = \int_0^t dt' \left\{ e^{-(\Omega_0 - \Omega_k)t'} (\psi_k, F(t') \hat{L}_1 \psi_0) + e^{-(\Omega_1 - \Omega_k)t'} G (\psi_k, F(t') \hat{L}_1 \psi_1) \right\}, \quad (4.19)$$

de manera que si aplicamos una fuerza  $\lambda F(t)$  armónica de frecuencia  $\omega_0$ , que depende explícitamente del tiempo como

$$F(t) = e^{i\omega_0 t}, \quad (4.20)$$

tenemos para  $\Delta P$  a primer orden en  $\lambda$ ,

$$\begin{aligned} \Delta P(\vec{\sigma}, t) = & \lambda \sum_{k=1}^N \psi_k(\vec{\sigma}) \int_0^t dt' \left\{ e^{-\Omega_k(t-t')} \left\{ (\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0]) \right. \right. \\ & \left. \left. + e^{-\Omega_1 t'} (\psi_k, G \hat{L}_1[\psi_1]) \right\} e^{i\omega_0 t'} \right\}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Si resolvemos explícitamente las integrales involucradas en (4.21), tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta P(\vec{\sigma}, t) = & \lambda \sum_{k=1}^N \psi_k(\vec{\sigma}) (\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0]) \left\{ \frac{e^{i\omega_0 t} - e^{-\Omega_k t}}{\Omega_k + i\omega_0} \right\} \\ & + \lambda \sum_{k=1}^N \psi_k(\vec{\sigma}) (\psi_k, \hat{L}_1[G\psi_1]) \left\{ \frac{e^{-(\Omega_1 - i\omega_0)t} - e^{-\Omega_k t}}{\Omega_k - \Omega_1 + i\omega_0} \right\}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Esta ecuación (a primer orden en  $\lambda$ ), es válida para cualquier tiempo  $t$  ya que podemos separar por un lado, el comportamiento del sistema a tiempos  $1/\Omega_2 < t \ll 1/\Omega_1$ ; lo nos describirá la relajación al estado metaestable inicial (cuasiequilibrio) y por otro, nos permite recuperar el proceso de decaimiento a equilibrio para tiempos  $t \gg 1/\Omega_1$  (esto último, puede suceder mediante procesos de nucleación de nuevas fases en el sistema).

Veamos primero el caso sencillo  $t \gg 1/\Omega_1$ . Debemos notar en este caso que todas las componentes de  $\Delta P(\vec{\sigma}, t)$  en los eigenvectores  $\psi_k$  con  $k \neq 0$ , ya decayeron y la expresión (4.22) se reduce a

$$\Delta P(\vec{\sigma}, t) = \lambda e^{i\omega_0 t} \sum_{k=1}^N \psi_k(\vec{\sigma}) \frac{(\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0])}{\Omega_k + i\omega_0} \quad \text{para } t \gg 1/\Omega_1. \quad (4.23)$$

Esta ecuación nos dice básicamente que, aunque hayamos comenzado con una condición inicial metaestable, para tiempos suficientemente largos, sólo nos queda la contribución del estado de equilibrio  $p_{\vec{\sigma}}^e = \psi_0(\vec{\sigma})$ .

Al contrario, para tiempos  $1/\Omega_2 < t \ll 1/\Omega_1$  donde el producto  $\Omega_1 t \sim 0$  todas las componentes de  $\Delta P(\vec{\sigma}, t)$  en los estados excitados, excepto  $\psi_1$ , ya decayeron y la ecuación (4.22) toma la forma:

$$\begin{aligned} \Delta P(\vec{\sigma}, t) = & -\lambda\psi_1(\vec{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_1, \hat{L}_1[\psi_0])}{\Omega_1 + i\omega_0} \right\} + \lambda e^{i\omega_0 t} \sum_{k=1}^N \psi_k(\vec{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0])}{\Omega_k + i\omega_0} \right\} \\ & - \lambda\psi_1(\vec{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_1, \hat{L}_1[G\psi_1])}{\Omega_1 - \Omega_1 + i\omega_0} \right\} + \lambda e^{i\omega_0 t} \sum_{k=1}^N \psi_k(\vec{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_k, \hat{L}_1[G\psi_1])}{\Omega_k - \Omega_1 + i\omega_0} \right\}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Esta ecuación puede ser reescrita como

$$\begin{aligned} \Delta P(\vec{\sigma}, t) = & -\lambda\psi_1(\vec{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_1, \hat{L}_1[\psi_0])}{\Omega_1 + i\omega_0} \right\} \{1 - e^{i\omega_0 t}\} \\ & + \lambda e^{i\omega_0 t} \sum_{k=2}^N \psi_k(\vec{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0])}{\Omega_k + i\omega_0} \right\} \\ & - \lambda\psi_1(\vec{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_1, \hat{L}_1[G\psi_1])}{\Omega_1 - \Omega_1 + i\omega_0} \right\} \{1 - e^{i\omega_0 t}\} \\ & + \lambda e^{i\omega_0 t} \sum_{k=2}^N \psi_k(\vec{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_k, \hat{L}_1[G\psi_1])}{\Omega_k - \Omega_1 + i\omega_0} \right\}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Si recordamos que  $\Omega_1 \ll \Omega_k$  para  $k \geq 2$  podemos despreciar  $\Omega_1$  en el denominador de la segunda sumatoria y aplicando el límite de bajas frecuencias ( $\omega_0 t \sim 0$ ) obtenemos que:

$$\Delta P(\vec{\sigma}, t) = \lambda \sum_{k=2}^N \left\{ \frac{(\psi_k, \hat{L}_1(\psi_0 + G\psi_1))}{\Omega_k + i\omega_0} \right\} \psi_k(\vec{\sigma}) \quad (4.26)$$

la cual es válida sólo para bajas frecuencias  $\omega_0 \ll 1$  y tiempos  $t \ll 1/\Omega_1$ . Notese además, que esta última ecuación tiene la misma forma que para el caso de equilibrio (4.23), pero esta vez aplicada a la condición inicial metaestable (4.10). Podemos llamar a este caso, la aproximación cuasi-estática.

Como última observación hay que notar que en todo el análisis anterior, no se tomó en cuenta la componente de equilibrio ( $k = 0$ ) en las sumatorias que aparecen en las ecuaciones (4.22) y (4.24). Mostraremos más adelante que ésta es nula.

### 4.3 Respuesta lineal para condición inicial metaestable.

Recordando el formalismo de Teoría de Respuesta Lineal desarrollado por Kubo en 1957 [48], sabemos que en un sistema clásico, preparado previamente en estado de equilibrio, la respuesta del sistema a una perturbación mecánica externa  $\lambda F(t)$  que se prende en un tiempo inicial  $t = 0$ , puede ser observada al medir los cambios en el valor promedio de alguna variable dinámica  $B(t)$  del sistema respecto a su valor de equilibrio. Estos cambios, denotados por  $\langle \Delta B(t) \rangle$ , cumplen en aproximación lineal respecto a la perturbación, que

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \lambda \int_0^t dt' \phi(t-t') F(t'), \quad (4.27)$$

donde  $\phi(t)$  es la función de respuesta o función de efecto retardado característica del sistema, la cual muestra que en general, hay un tiempo de retraso entre la aplicación de la fuerza externa  $\lambda F(t)$  y los cambios inducidos por la misma. Esta función de respuesta puede ser completamente descrita por funciones de correlación en el tiempo del sistema en equilibrio.

Es fácil obtener, a partir de nuestros cálculos anteriores, la fórmula correspondiente para el caso de equilibrio. Para ello usaremos la definición de promedio estadístico sobre el espacio fase accesible  $\{\bar{\sigma}\}$  de estados, ésto es

$$\langle B(t) \rangle_\rho = \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \rho(\bar{\sigma}, t), \quad (4.28)$$

donde  $\rho$  es una distribución de probabilidad arbitraria. Asimismo

$$\langle \dot{B}(t) \rangle_\rho = \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \dot{\rho}(\bar{\sigma}, t). \quad (4.29)$$

Para evaluar el valor promedio de los cambios  $\langle \Delta B(t) \rangle$  inducidos en una cantidad física  $B(t)$  de nuestro sistema, como consecuencia del campo externo oscilante (4.20), usamos la definición (4.28):

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) [P + \Delta P](\bar{\sigma}, t) - \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) P(\bar{\sigma}, t) = \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \Delta P(\bar{\sigma}, t). \quad (4.30)$$

Ahora tenemos una expresión para calcular  $\langle \Delta B(t) \rangle$  a partir de  $\Delta P(t)$ . Dado que en estado de equilibrio  $P = \psi_0$ , la expresión para  $\Delta P(t)$  dada por la

### 4.3. RESPUESTA LINEAL PARA CONDICIÓN INICIAL METAESTABLE.41

Ec. (4.21) se reduce sólo al primer término. Ésto es debido a que no hay contribución de  $\psi_1$ , así:

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \lambda \int_0^t dt' e^{i\omega_0 t'} \left\{ \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \sum_{k=1}^N \psi_k(\bar{\sigma}) e^{-\Omega_k(t-t')} (\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0]) \right\}. \quad (4.31)$$

Si hacemos la analogía de esta expresión con la Ec. (4.27), tenemos que la función de respuesta en equilibrio (usando notación de operadores) es:

$$\phi(t) = \sum_{\{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'\}} B(\bar{\sigma}) e^{\hat{L}_0(t)} \delta_{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'} [\hat{L}_1 \psi_0]_{\bar{\sigma}'}, \quad (4.32)$$

donde hemos usado la Ec. (4.5). La relación lineal entre el campo perturbativo y los cambios  $\langle \Delta B(t) \rangle$  inducidos en el sistema se da en el espacio adjunto de frecuencias  $s^1$ , para lo cual tomamos la transformada de Fourier-Laplace de la Ec. (4.27):

$$\langle \Delta B(s) \rangle = \mathcal{L}[\langle \Delta B(t) \rangle] = \int_0^\infty dt \langle \Delta B(t) \rangle e^{-st}, \quad (4.33)$$

de donde se obtiene (usando propiedades de la transformada de la convolución) que:

$$\langle \Delta B(s) \rangle = \chi(s) \lambda F(s), \quad (4.34)$$

con  $\lambda F(s) = \frac{\lambda}{(s - i\omega_0)}$ . El factor de proporcionalidad  $\chi(s)$  es la susceptibilidad generalizada. Esta susceptibilidad se obtiene tomando la transformada de Fourier-Laplace de la Ec. (4.32).

Usaremos ahora el procedimiento anterior para averiguar la respuesta lineal de nuestros sistemas con condición inicial metaestable, debido al mismo campo externo oscilante de frecuencia  $\omega_0$  dado por (4.20). Veremos cuales son las diferencias y los términos adicionales respecto al caso de equilibrio.

Retomamos la ecuación (4.21), que contiene toda la información de los cambios a primer orden en  $\lambda$  que sufre la distribución de probabilidad  $P$  y la reescribimos en términos de operadores, lo cual queda:

$$\Delta P(\bar{\sigma}, t) = \lambda \int_0^t dt' e^{i\omega_0 t'} \left\{ \sum_{\bar{\sigma}'} e^{\hat{L}_0(t-t')} \delta_{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'} [\hat{L}_1(\psi_0 + G\psi_1)]_{\bar{\sigma}'} \right\} +$$

<sup>1</sup>No confundir  $s$  con la frecuencia  $\omega_0$  del campo perturbativo

$$+ \lambda \int_0^t dt' e^{i\omega_0 t'} \left\{ (e^{-\Omega_1 t'} - 1) \sum_{\vec{\sigma}'} e^{\tilde{L}_0(t-t')} \delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} [\tilde{L}_1(G\psi_1)]_{\vec{\sigma}'} \right\}. \quad (4.35)$$

Nótese que el segundo término de cada integral se cancela mutuamente, recuperando la fórmula original (4.21).

Para calcular el cambio  $\langle \Delta B(t) \rangle$  usaremos la expresión  $\Delta P(t)$  dada por la Ec. (4.35), sustituyéndola en (4.30):

$$\begin{aligned} \langle \Delta B(t) \rangle &= \lambda \int_0^t dt' e^{i\omega_0 t'} \sum_{\{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'\}} B(\vec{\sigma}) e^{\tilde{L}_0(t-t')} \delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} [\tilde{L}_1(\psi_0 + G\psi_1)]_{\vec{\sigma}'} \\ &+ \lambda \int_0^t dt' e^{i\omega_0 t'} (e^{-\Omega_1 t'} - 1) \sum_{\{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'\}} B(\vec{\sigma}) e^{\tilde{L}_0(t-t')} \delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} [\tilde{L}_1(G\psi_1)]_{\vec{\sigma}'}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Este es el valor promedio del cambio que sufre la cantidad  $B(t)$  como función del tiempo. Esta expresión es válida para todo tiempo  $t$  después de prender la perturbación  $\lambda F(t)$  y consta de dos términos. El primer término, tiene la misma forma que la conocida para el caso de equilibrio (Ec. (4.31)), sólo que aplicada al estado inicial metaestable  $p^m = \psi_0 + G\psi_1$ ; el segundo, es un término de corrección de primer orden en  $\lambda$ , debido a que partimos de un estado fuera del equilibrio. Además el estado  $[G\psi_1]$ , sobre el que actúan los operadores, no tiene un sentido de distribución de probabilidad por sí mismo debido a las propiedades de los estados excitados (3.24). Sin embargo podemos entenderlo como el resultado de la diferencia entre el estado metaestable  $p^m = \psi_0 + G\psi_1$  y el equilibrio  $p^e = \psi_0$ . Siguiendo el formalismo de Kubo comparamos el primer término de la última ecuación con (4.27), para identificar la "función de respuesta del sistema, dada la condición inicial metaestable":

$$\phi(t) = \sum_{\{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'\}} B(\vec{\sigma}) e^{\tilde{L}_0(t)} \delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} [\tilde{L}_1(\psi_0 + G\psi_1)]_{\vec{\sigma}'}. \quad (4.37)$$

Es importante poder establecer esta relación, la cual es válida para tiempos  $t \ll 1/\Omega_1$ , como puede verse de (4.36). En este caso, estamos en el régimen de cuasiequilibrio, donde el primer estado excitado no ha decaído y entonces la segunda integral es despreciable. Para tiempos del orden de  $t \sim 1/\Omega_1$ , esta misma integral sí contribuye ya que  $e^{-\Omega_1 t}$  es finito. Por último, cuando

$t \gg 1/\Omega_1$ , toda contribución de  $\psi_1$  se cancela y recuperamos el comportamiento de equilibrio. Lo anterior nos muestra que la ecuación (4.36) puede distinguir tres regímenes de tiempo, que son: la relajación al cuasiequilibrio metaestable; la nucleación y el decaimiento a equilibrio.

Es conveniente expresar los cambios en la cantidad  $\langle B(t) \rangle$  en el espacio adjunto de frecuencias  $s$ :

$$\langle \Delta B(s) \rangle = \frac{\lambda}{(s - i\omega_0)} \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \sum_{k=1}^N \psi_k(\bar{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0 + G\psi_1])}{(s + \Omega_k)} - \frac{\Omega_1(\psi_k, \hat{L}_1[G\psi_1])}{(s + \Omega_k)(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \right\}, \quad (4.38)$$

donde hemos tomando la transformada de Fourier-Laplace (Ec. (4.33)) de  $\langle \Delta B(t) \rangle$  para el caso metaestable, expandida en la base de eigenvectores  $\psi_k(\bar{\sigma})$  de  $L_0$ . En esta última ecuación podemos identificar por analogía con la Ec. (4.34) a la susceptibilidad generalizada metaestable como función de la frecuencia  $s$ :

$$\chi(s) = \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \sum_{k=1}^N \psi_k(\bar{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0 + G\psi_1])}{(s + \Omega_k)} - \frac{\Omega_1(\psi_k, \hat{L}_1[G\psi_1])}{(s + \Omega_k)(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \right\}. \quad (4.39)$$

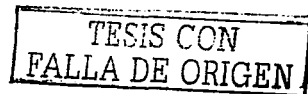
De tal manera que en la aproximación  $\Omega_1 \ll 1$  el término proporcional a  $\Omega_1$  puede despreciarse obteniendo la expresión para la susceptibilidad metaestable como

$$\chi(s) = \sum_{\{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'\}} B(\bar{\sigma}) \frac{1}{(s - \hat{L}_0)} \delta_{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'} [\hat{L}_1(\psi_0 + G\psi_1)]_{\bar{\sigma}}. \quad (4.40)$$

En esta última expresión hemos usado notación de operadores para mostrar que es la transformada de Fourier-Laplace de la función de respuesta dada por la ecuación (4.37).

#### 4.4 Teorema fluctuación-disipación metaestable.

Hemos seguido paso a paso, el formalismo de teoría de respuesta lineal aplicado a nuestra definición de estado metaestable (4.10). Ya que ésta es una



superposición de eigenestados del operador  $\hat{L}_0$ , se esperaban resultados similares a los conocidos en el caso de equilibrio, mas términos adicionales debido a que el equilibrio es un caso particular que nunca decae. Ahora nos preguntamos ya que todo es tan similar al equilibrio en un rango de tiempos apropiado ( $1/\Omega_2 < t \ll 1/\Omega_1$ ): ¿es posible la existencia de una relación de fluctuación-disipación en nuestro sistema, para condiciones iniciales metaestables? Si es así, ¿qué forma tiene? y ¿en qué difiere respecto al caso de equilibrio?

A continuación nos ocuparemos de responder a estas preguntas para terminar nuestra discusión sobre las consecuencias de la definición de estado metaestable que mostramos al principio de este capítulo.

Partimos de la ecuación (4.39) de la sección anterior, la nos da la expresión explícita para calcular el factor de proporcionalidad (susceptibilidad generalizada) que relaciona linealmente los cambios que sufre una cantidad  $B(s)$  con la perturbación que la origina y que está indicada en la ecuación (4.34). Para poder evaluar los productos internos que aparecen en dicha expresión, es necesario que averigüemos antes cómo actúa el operador  $\hat{L}_1$  sobre cada uno de los eigenestados  $\psi_k$  de  $\hat{L}_0$ .

Debemos notar primero que la ecuación de eigenvalor de  $\hat{L}_0$  depende de los parámetros característicos del sistema que se estudie. Cuando se aplica una perturbación al sistema estamos variando algún parámetro  $h$  del mismo, alrededor de un valor previamente elegido, digamos  $h_0$ . Así  $\hat{L}_0 = \hat{L}(h_0)$ . Las perturbaciones aplicadas al sistema (variaciones del parámetro  $h$ ), son lo suficientemente pequeñas para que en todo momento exista una ecuación de eigenvalor, dependiente del parámetro  $h = h_0 + \lambda$ , asociada al sistema perturbado:

$$\hat{L}(h)\psi_k(h) = -\Omega_k(h)\psi_k(h), \quad (4.41)$$

donde  $h$  es el campo o parámetro perturbativo. El caso de  $\lambda = 0$  ( $h = h_0$ ), nos permite recuperar la ecuación de eigenvalor (3.19) en ausencia de perturbación. En cualquier otro caso, podemos hacer una expansión de la ecuación (4.41) en serie de Taylor, alrededor del valor de  $h = h_0$  recordando siempre que el valor de  $\lambda$  es pequeño pero finito y entonces tenemos, cortando a primer orden en  $\lambda$  cada miembro de la expansión,

$$\begin{aligned} & \left( \hat{L}_0 + \lambda \left( \frac{\partial \hat{L}}{\partial h} \right) \right) \left( \psi_k(h_0) + \lambda \left( \frac{\partial \psi_k}{\partial h} \right) \right) = \\ & = - \left( \Omega_k(h_0) + \lambda \left( \frac{\partial \Omega_k}{\partial h} \right) \right) \left( \psi_k(h_0) + \lambda \left( \frac{\partial \psi_k}{\partial h} \right) \right), \end{aligned} \quad (4.42)$$



donde las derivadas están evaluadas en  $h_0$ .

Si desarrollamos la ecuación (4.42) e igualamos términos en potencias de  $\lambda$  hasta el primer orden, tenemos:

$$\begin{aligned} \hat{L}_0(h_0)\psi_k(h_0) &= -\Omega_k(h_0)\psi_k(h_0), \\ \hat{L}_0 \frac{\partial \psi_k}{\partial h} + \frac{\partial \hat{L}}{\partial h} \psi_k(h_0) &= -\Omega_k(h_0) \left( \frac{\partial \psi_k}{\partial h} \right) - \left( \frac{\partial \Omega_k}{\partial h} \right) \psi_k(h_0). \end{aligned} \quad (4.43)$$

La primera ecuación, válida a orden cero en  $\lambda$ , es la ecuación de eigenvalor no perturbada (3.19) que no aporta nueva información. La segunda ecuación, que proviene de igualar los términos de primer orden en  $\lambda$ , responde nuestra pregunta inicial. Debemos notar que en la ecuación (4.12), el operador  $\lambda \hat{L}_1$  no es más que el primer orden de la expansión en serie de Taylor, del operador  $\hat{L}(h)$  alrededor de  $h = h_0$ . Así que podemos identificar directamente por comparación entre las ecuaciones (4.42) y (4.12) que  $\hat{L}_1 = \frac{\partial \hat{L}}{\partial h}$  y esto nos lleva a:

$$\hat{L}_1[\psi_k(h_0)] = -\hat{L}_0 \frac{\partial \psi_k}{\partial h} - \Omega_k(h_0) \frac{\partial \psi_k}{\partial h} - \frac{\partial \Omega_k}{\partial h} \psi_k(h_0). \quad (4.44)$$

Hemos encontrado entonces cómo actúa el operador  $\hat{L}_1$  sobre un eigenestado  $\psi_k(h_0)$  del operador  $\hat{L}_0 = \hat{L}(h_0)$ . Aunque la ecuación anterior es válida para todo eigenestado  $\psi_k(h_0)$ , el estado de equilibrio  $\psi_0(h_0)$  es un caso particular, ya que los dos últimos términos de la misma no existen,

$$\hat{L}_1[\psi_0] = -\hat{L}_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial h}. \quad (4.45)$$

Esto es debido a las propiedades particulares (ya mencionadas) de este estado, que permanece constante como función del tiempo ya que  $\Omega_0(h) = 0$  para toda  $h$ . Así que en la Ec. (4.44) hay dos términos que son nuevos respecto al caso de equilibrio y aparecen en nuestros resultados, para condiciones iniciales metaestables, porque en nuestra definición hemos involucrado a  $\psi_1$  además del equilibrio. Debemos mencionar además de lo anterior, que los términos que contienen la expresión  $\frac{\partial \psi_k}{\partial h}$ , no tienen componente en el estado de equilibrio  $\psi_0(h_0)$  de la base no perturbada, como veremos a continuación. Si tomamos la derivada de la relación de ortonormalidad (3.23), entre dos eigenestados del operador  $\hat{L}_0$ , como función del parámetro  $h$ , tenemos que

$$\frac{\partial(\psi_j, \psi_k)}{\partial h} = 0. \quad (4.46)$$

Sustituyendo la definición (3.21) del producto punto en (4.46) llegamos a

$$\frac{\partial(\psi_j, \psi_k)}{\partial h} = \sum_{\{\sigma\}} \left\{ \frac{\psi'_j(\sigma)\psi_k(\sigma)}{\psi_0(\sigma)} + \frac{\psi_j(\sigma)\psi'_k(\sigma)}{\psi_0(\sigma)} - \frac{\psi_j(\sigma)\psi_k(\sigma)\psi'_0(\sigma)}{\psi_0^2(\sigma)} \right\} = 0. \quad (4.47)$$

En esta ecuación las primas indican derivadas respecto del parámetro  $h$ . Ahora, podemos hacer  $j = 0$  y se cancelan el primer y tercer término en (4.47) quedando:

$$\frac{\partial(\psi_0, \psi_k)}{\partial h} = \sum_{\{\sigma\}} \frac{\psi_0(\sigma)\psi'_k(\sigma)}{\psi_0(\sigma)} = 0 \quad \text{para } k = 0, 1, 2, \dots \quad (4.48)$$

que no es más que el producto punto entre  $\psi_0$  y  $\frac{\partial\psi_k}{\partial h}$ . Esto último, también justifica la observación que hicimos al final de la sección 4.2.

Ahora sabemos por la ecuación (4.44) cómo opera  $\hat{L}_1$  sobre cada eigenvector  $\psi_k(\sigma)$  de  $\hat{L}_0$ . Sin embargo, no podemos evaluarla de manera exacta y el principal problema radica en que no conocemos la forma explícita de ninguna de las funciones  $\psi_k(\sigma)$ , sino algunas de sus propiedades. El camino típico que se sigue a partir de este punto para cálculos en equilibrio es usar la mecánica estadística, en la cual se conoce la forma exacta de la distribución de equilibrio  $p^e(\sigma) = \psi_0(\sigma)$  para los distintos conjuntos representativos estadísticos. Si suponemos que  $\psi_0$  es la distribución canónica,

$$\psi_0(\sigma, h) = e^{-\beta E(\sigma, h)} / \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta E(\sigma, h)}, \quad (4.49)$$

la derivada de (4.49) respecto al parámetro  $h$  que aparece en la Ec. (4.45) es:

$$\frac{\partial\psi_0}{\partial h} = \beta \left\{ \left\langle \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{p^e} \psi_0 - \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right\}, \quad (4.50)$$

donde  $E(\sigma)$  es la energía del sistema y  $\left\langle \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{p^e}$  es la derivada de la energía promedio del sistema en estado de equilibrio  $p^e$  que se obtiene usando la definición (4.28).

Sustituyendo la Ec. (4.50) en la Ec. (4.45) tenemos

$$\hat{L}_1[\psi_0] = -\hat{L}_0 \left[ \beta \left\{ \left\langle \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{p^e} \psi_0 - \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right\} \right], \quad (4.51)$$

de donde es inmediato que el primer término se cancela debido a la acción del operador  $\hat{L}_0 \psi_0 = 0$ .

Con esta información podemos retomar la Ec. (4.32) de la sección anterior, que nos da la función de respuesta para un sistema en equilibrio, y reconocer el teorema fluctuación-disipación en equilibrio. Para esto sustituimos directamente el único término que queda de la Ec. (4.51) en la Ec. (4.32), así

$$\phi(t) = \beta \sum_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} B(\vec{\sigma}) e^{\hat{L}_0(t)} \delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} [\hat{L}_0 \left( \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right)]_{\vec{\sigma}'}, \quad (4.52)$$

Si sustituimos

$$[\hat{L}_0 \left( \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right)]_{\vec{\sigma}'} = \sum_{\vec{\sigma}''} \hat{L}_0(\vec{\sigma}', \vec{\sigma}'') \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right]_{\vec{\sigma}''} \quad (4.53)$$

en la Ec. (4.51) y usamos una vez más la expansión de  $\delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'}$  en la base de  $\psi_k$  de eigenvectores de  $\hat{L}_0$  según la Ec. (4.5) llegamos a

$$\phi(t) = \beta \sum_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}', \vec{\sigma}''} B(\vec{\sigma}) e^{\hat{L}_0(t)} \sum_k \psi_k(\vec{\sigma}) \frac{\psi_k(\vec{\sigma}')}{\psi_0(\vec{\sigma}')} \hat{L}_0(\vec{\sigma}', \vec{\sigma}'') \left( \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right)_{\vec{\sigma}''}. \quad (4.54)$$

Simplificando la Ec. (4.54) y renombrando índices obtenemos

$$\phi(t) = \beta \sum_{\vec{\sigma}} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right) \right]_{\vec{\sigma}} \sum_{\vec{\sigma}'} B(\vec{\sigma}') [\hat{L}_0 e^{\hat{L}_0(t)} \delta_{\vec{\sigma}', \vec{\sigma}}], \quad (4.55)$$

la cual puede ser comparada con la definición de la función de correlación:

$$\left\langle \hat{B}(t) \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{\rho} = \sum_{\{\vec{\sigma}\}} \frac{\partial E(\vec{\sigma})}{\partial h} \rho(\vec{\sigma}, t) \sum_{\{\vec{\sigma}'\}} B(\vec{\sigma}') p(\vec{\sigma}', t' | \vec{\sigma}, t), \quad (4.56)$$

donde  $p(\vec{\sigma}', t' | \vec{\sigma}, t)$  es la probabilidad condicionada de que la configuración  $\vec{\sigma}'$  ocurra al tiempo  $t'$  dado que esta estaba en  $\vec{\sigma}$  al tiempo  $t$ . Así obtenemos el conocido teorema fluctuación-disipación para el caso de equilibrio

$$\phi(t) = \left\langle \hat{B}(t) \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{\psi_0}, \quad (4.57)$$

donde hemos identificado a  $\dot{p}(\vec{\sigma}', t' | \vec{\sigma}, t)$  con  $\hat{L}_0[e^{\hat{L}_0(t)} \delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'}]$ , ya que  $\hat{L}_0$  es un operador que toma la derivada temporal de una función según vimos en la

ecuación maestra. Mientras que  $\frac{\partial E(\vec{\sigma})}{\partial h} \rho(\vec{\sigma}, t) = [(\frac{\partial E}{\partial h} \psi_0)]_{\vec{\sigma}}$  es el valor de la derivada de la energía del sistema en estado de equilibrio  $\psi_0$ .

Regresando ahora al caso metaestable, el camino seguido anteriormente para el caso de equilibrio no es directo ya que el estado  $\psi_1(\vec{\sigma})$  no es conocido en principio. Pero podemos recurrir a la ecuación (4.11) que establece una relación de proporcionalidad entre  $\psi_1(\vec{\sigma})$  y  $\psi_0(\vec{\sigma})$  con una constante de proporcionalidad  $C_+ = G$  para la zona metaestable  $\{\vec{\sigma}\}_m$  y una distinta  $C_- = -1/G$  fuera de la zona metaestable, donde  $G = \psi_1(\vec{\sigma}_m)/\psi_0(\vec{\sigma}_m)$ . De manera que, salvo constantes de proporcionalidad, ambos estados pueden ser tratados de la misma forma y los resultados nos llevarán a una especie de teorema fluctuación-disipación, además de la contribución de términos de corrección.

Como hemos dicho, la ecuación (4.44) nos permitirá evaluar los productos punto  $(\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0 + G\psi_1])$  y  $(\psi_k, \hat{L}_1[G\psi_1])$  que aparecen en la expresión para la susceptibilidad metaestable (4.39). Estas dos expresiones difieren únicamente en que en la segunda no aparece el producto punto con  $\hat{L}_1[\psi_0]$ , el cual evaluaremos por separado. De manera que

$$\begin{aligned}\hat{L}_1[G\psi_1] &= -G \left\{ \hat{L}_0 \left[ \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right] + \frac{\partial \Omega_1}{\partial h} \psi_1 + \Omega_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right\}, \\ \hat{L}_1[\psi_0] &= -\hat{L}_0 \left[ \frac{\partial \psi_0}{\partial h} \right].\end{aligned}\quad (4.58)$$

Evaluamos ahora los productos internos de estas expresiones con el  $k$ -ésimo elemento de la base no perturbada de  $\hat{L}_0$  y tenemos

$$\begin{aligned}(\psi_k, \hat{L}_1[G\psi_1]) &= -G \sum_{\{\vec{\sigma}\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})} \left\{ \hat{L}_0 \left[ \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right] + \frac{\partial \Omega_1}{\partial h} \psi_1 + \Omega_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right\}_{\vec{\sigma}} \\ (\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0]) &= - \sum_{\{\vec{\sigma}\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})} \left\{ \hat{L}_0 \left[ \frac{\partial \psi_0}{\partial h} \right] \right\}_{\vec{\sigma}}.\end{aligned}\quad (4.59)$$

A continuación desarrollamos los operadores por componentes como sigue

$$\left\{ \hat{L}_0 \left[ \frac{\partial \psi_j}{\partial h} \right] \right\}_{(\vec{\sigma})} = \sum_{\{\vec{\sigma}'\}} \left( L_0(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}') \left[ \frac{\partial \psi_j}{\partial h} \right]_{\vec{\sigma}'} \right).\quad (4.60)$$

De manera que

$$\left( \psi_k, \hat{L}_0 \left[ \frac{\partial \psi_j}{\partial h} \right] \right) = \sum_{\{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})} L_0(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}') \left[ \frac{\partial \psi_j}{\partial h} \right]_{\vec{\sigma}'}. \quad (4.61)$$

Notando que  $\frac{\psi_k(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})}$  es un eigenvector izquierdo del operador  $\hat{L}_0$  (vea la ec. (3.18)) tenemos que

$$\left( \psi_k, \hat{L}_0 \left[ \frac{\partial \psi_j}{\partial h} \right] \right) = \sum_{\{\vec{\sigma}'\}} -\Omega_k \frac{\psi_k(\vec{\sigma}')}{\psi_0(\vec{\sigma}')} \left[ \frac{\partial \psi_j}{\partial h} \right]_{\vec{\sigma}'}. \quad (4.62)$$

Sustituimos ahora esta expresión con  $j = 0, 1$  en las Ecs.(4.59)

$$\begin{aligned} (\psi_k, \hat{L}_1[G\psi_1]) &= G \sum_{\{\vec{\sigma}\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})} \left\{ (\Omega_k - \Omega_1) \left[ \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right]_{\vec{\sigma}} - \frac{\partial \Omega_1}{\partial h} \psi_1(\vec{\sigma}) \right\} \\ (\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0]) &= \Omega_k \sum_{\{\vec{\sigma}\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})} \left[ \frac{\partial \psi_0}{\partial h} \right]_{\vec{\sigma}} \end{aligned} \quad (4.63)$$

Evaluamos ahora los productos internos anteriores para  $k = 0, 1$ , los es trataremos por separado del caso  $k \geq 2$  a fin de simplificar el cálculo de la susceptibilidad metaestable. Sustituyendo  $k = 0$  en las Ecs. (4.63) y usando la relación de la Ec. (4.48) así como las propiedades de ortogonalidad (3.23) obtenemos que,

$$\begin{aligned} (\psi_0, \hat{L}_1[G\psi_1]) &= 0, \\ (\psi_0, \hat{L}_1[\psi_0]) &= 0 \end{aligned} \quad (4.64)$$

Mientras que para  $k = 1$  se tiene

$$\begin{aligned} (\psi_1, \hat{L}_1[G\psi_1]) &= -G \left( \frac{\partial \Omega_1}{\partial h} \right), \\ (\psi_1, \hat{L}_1[\psi_0]) &= -\Omega_1 \beta \sum_{\vec{\sigma}} \frac{\psi_1}{\psi_0} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right] \end{aligned} \quad (4.65)$$

En esta última ecuación usamos además la expresión explícita de  $\partial \psi_0 / \partial h$  dada en la Ec. (4.50).

Para el caso general ( $k \geq 2$ ) desarrollamos el producto interno  $(\psi_k, \frac{\partial \psi_1}{\partial h})$  que aparece en la Ec. (4.63) usando la relación de proporcionalidad (4.11). Para ello partimos la sumatoria en dos contribuciones, una proveniente de la zona metaestable  $\{\vec{\sigma}\}_m$  y la otra del resto  $\vec{\sigma} \notin \{\vec{\sigma}\}_m$

$$\left( \psi_k, \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right) = \sum_{\{\vec{\sigma}\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})} \left[ \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right]_{\vec{\sigma}}$$

$$= \sum_{\{\bar{\sigma}\}_m} \frac{\psi_k(\bar{\sigma})}{\psi_0(\bar{\sigma})} \left[ \frac{\partial(C_+ \psi_0)}{\partial h} \right]_{\bar{\sigma}} + \sum_{\bar{\sigma} \notin \{\bar{\sigma}\}_m} \frac{\psi_k(\bar{\sigma})}{\psi_0(\bar{\sigma})} \left[ \frac{\partial(C_- \psi_0)}{\partial h} \right]_{\bar{\sigma}}, \quad (4.66)$$

con  $C_+ = G$  y  $C_- = -1/G$ .

Notemos que la derivada de  $\psi_1$  en cada región consta de dos términos ya que es un producto de la forma:

$$\left( \psi_k, \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right) = \sum_{\{\bar{\sigma}\}_m} \frac{\psi_k(\bar{\sigma})}{\psi_0(\bar{\sigma})} \left[ C_+ \frac{\partial \psi_0}{\partial h} + \psi_0 \frac{\partial C_+}{\partial h} \right]_{\bar{\sigma}} + \sum_{\bar{\sigma} \notin \{\bar{\sigma}\}_m} \frac{\psi_k(\bar{\sigma})}{\psi_0(\bar{\sigma})} \left[ C_- \frac{\partial \psi_0}{\partial h} + \psi_0 \frac{\partial C_-}{\partial h} \right]_{\bar{\sigma}}. \quad (4.67)$$

Hasta aquí hemos podido expresar los productos internos que aparecen en la susceptibilidad metaestable (4.39) en términos de la distribución de equilibrio  $\psi_0$ .

Si sustituimos la expresión (4.50) en la Ec. (4.67) usando (4.11) llegamos a

$$\left( \psi_k, \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right) = \sum_{\{\bar{\sigma}\}_m} \frac{\psi_k(\bar{\sigma})}{\psi_0(\bar{\sigma})} \left[ \beta \left\{ \left\langle \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{p^c} \psi_1 - \frac{\partial E}{\partial h} \psi_1 \right\} + \psi_0 \frac{\partial C_+}{\partial h} \right]_{\bar{\sigma}} + \sum_{\bar{\sigma} \notin \{\bar{\sigma}\}_m} \frac{\psi_k(\bar{\sigma})}{\psi_0(\bar{\sigma})} \left[ \beta \left\{ \left\langle \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{p^c} \psi_1 - \frac{\partial E}{\partial h} \psi_1 \right\} + \psi_0 \frac{\partial C_-}{\partial h} \right]_{\bar{\sigma}}. \quad (4.68)$$

Como los dos primeros términos de cada sumatoria tienen la misma forma podemos reagruparlos de la siguiente manera

$$\left( \psi_k, \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right) = \beta \sum_{\{\bar{\sigma}\}} \frac{\psi_k(\bar{\sigma})}{\psi_0(\bar{\sigma})} \left[ \left\langle \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{p^c} \psi_1 - \frac{\partial E}{\partial h} \psi_1 \right]_{\bar{\sigma}} + \frac{\partial C_+}{\partial h} \sum_{\{\bar{\sigma}\}_m} \psi_k(\bar{\sigma}) + \frac{\partial C_-}{\partial h} \sum_{\bar{\sigma} \notin \{\bar{\sigma}\}_m} \psi_k(\bar{\sigma}). \quad (4.69)$$

Note que aparece la expresión (4.50), pero esta vez aplicada al eigenvector  $\psi_1$ . Una vez más, el primer término de esta sumatoria es nulo por propiedades de

ortogonalidad para  $k \geq 2$ . Los últimos términos no tienen una interpretación inmediata, sin embargo se simplifican ya que (salvo correcciones de segundo orden), se satisface (ver apéndice B):

$$\sum_{\{\vec{\sigma}\}_m} \psi_k(\vec{\sigma}) = \sum_{\vec{\sigma} \notin \{\vec{\sigma}\}_m} \psi_k(\vec{\sigma}) = 0, \quad \text{para } k \geq 2, \quad (4.70)$$

obteniendo así la expresión final del producto interno,

$$\left( \psi_k, \frac{\partial \psi_1}{\partial h} \right) = -\beta \sum_{\{\vec{\sigma}\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \psi_1 \right]_{\vec{\sigma}}. \quad (4.71)$$

Con un procedimiento similar obtenemos la expresión correspondiente para

$$\left( \psi_k, \frac{\partial \psi_0}{\partial h} \right) = -\beta \sum_{\{\vec{\sigma}\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right]_{\vec{\sigma}} \quad (4.72)$$

Si sustituimos estas dos últimas fórmulas en la Ec. (4.63) tenemos que

$$\begin{aligned} (\psi_k, \hat{L}_1[G\psi_1]) &= -\beta G(\Omega_k - \Omega_1) \sum_{\vec{\sigma}} \frac{\psi_k}{\psi_0} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \psi_1 \right]_{\vec{\sigma}} \\ (\psi_k, \hat{L}_1[\psi_0]) &= -\beta \Omega_k \sum_{\vec{\sigma}} \frac{\psi_k}{\psi_0} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right]_{\vec{\sigma}}. \end{aligned} \quad (4.73)$$

Finalmente podemos usar este resultado y sustituirlo en la expresión obtenida para la susceptibilidad en la sección anterior (Ec. (4.39)) quedando así

$$\begin{aligned} \chi(s) &= \sum_{\{\vec{\sigma}\}} B(\vec{\sigma}) \left\{ \frac{\psi_1(\vec{\sigma})}{(s + \Omega_1)} \left[ -\beta \Omega_1 \sum_{\{\vec{\sigma}'\}} \frac{\psi_1(\vec{\sigma}')}{\psi_0(\vec{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right]_{\vec{\sigma}'} \right. \right. \\ &- G \frac{\partial \Omega_1}{\partial h} \left( 1 - \frac{\Omega_1}{(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \right) \left. \right] + \beta \sum_{k=2}^N \frac{\psi_k(\vec{\sigma})}{(s + \Omega_k)} \left[ -\Omega_k \sum_{\{\vec{\sigma}'\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma}')}{\psi_0(\vec{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \psi_0 \right]_{\vec{\sigma}'} \right. \\ &\left. \left. - G(\Omega_k - \Omega_1) \sum_{\{\vec{\sigma}'\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma}')}{\psi_0(\vec{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \psi_1 \right]_{\vec{\sigma}'} \left( 1 - \frac{\Omega_1}{(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.74)$$

donde hemos usado los resultados obtenidos en las Ecs. (4.64) y (4.65). Nótese que el índice de las sumatorias comienza desde  $k = 2$  ya que la contribución de  $k = 1$  se ha puesto por separado al principio de esta ecuación

y las contribuciones en  $k = 0$  son nulas. Así la susceptibilidad tiene la contribución de las dinámicas rápidas de los eigenestados que decaen respecto del estado metaestable  $p^m$ . Desarrollando la sumatoria principal término a término obtenemos

$$\begin{aligned}
 \chi(s) &= \beta \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \sum_{k=2}^N \frac{-\Omega_k \psi_k(\bar{\sigma})}{s + \Omega_k} \sum_{\{\bar{\sigma}'\}} \frac{\psi_k(\bar{\sigma}')}{\psi_0(\bar{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \{ \psi_0 + G\psi_1 \} \right]_{\{\bar{\sigma}'\}} \\
 &+ \beta \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \frac{-\Omega_1 \psi_1(\bar{\sigma})}{s + \Omega_1} \sum_{\{\bar{\sigma}'\}} \frac{\psi_1(\bar{\sigma}')}{\psi_0(\bar{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \{ \psi_0 \} \right]_{\{\bar{\sigma}'\}} \\
 &- \Omega_1 \beta \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \sum_{k=2}^N \frac{-\Omega_k \psi_k(\bar{\sigma})}{(s + \Omega_k)(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \sum_{\{\bar{\sigma}'\}} \frac{\psi_k(\bar{\sigma}')}{\psi_0(\bar{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \{ G\psi_1 \} \right]_{\{\bar{\sigma}'\}} \\
 &+ \Omega_1 \beta \left[ 1 - \frac{\Omega_1}{(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \right] \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \sum_{k=2}^N \frac{\psi_k(\bar{\sigma})}{(s + \Omega_k)} \sum_{\{\bar{\sigma}'\}} \frac{\psi_k(\bar{\sigma}')}{\psi_0(\bar{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \{ G\psi_1 \} \right]_{\{\bar{\sigma}'\}} \\
 &- G \frac{\partial \Omega_1}{\partial h} \left[ 1 - \frac{\Omega_1}{(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \right] \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \frac{\psi_1(\bar{\sigma})}{s + \Omega_1}. \tag{4.75}
 \end{aligned}$$

Las dos primeras sumatorias pueden juntarse en una sola sumatoria cuyo índice comience en  $k = 1$  y los elementos nuevos en esta sumatoria resultante se cancelan con los términos correspondientes si en el resto de los términos de la Ec. (4.75) las sumatorias sobre el índice  $k$  inician también desde  $k = 1$ . Así esta ecuación puede ser reescrita como

$$\begin{aligned}
 \chi(s) &= \beta \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \sum_{k=1}^N \frac{-\Omega_k \psi_k(\bar{\sigma})}{s + \Omega_k} \sum_{\{\bar{\sigma}'\}} \frac{\psi_k(\bar{\sigma}')}{\psi_0(\bar{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \{ \psi_0 + G\psi_1 \} \right]_{\{\bar{\sigma}'\}} \\
 &- \Omega_1 \beta \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \sum_{k=1}^N \frac{-\Omega_k \psi_k(\bar{\sigma})}{(s + \Omega_k)(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \sum_{\{\bar{\sigma}'\}} \frac{\psi_k(\bar{\sigma}')}{\psi_0(\bar{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \{ G\psi_1 \} \right]_{\{\bar{\sigma}'\}} \\
 &+ \Omega_1 \beta \left[ 1 - \frac{\Omega_1}{(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \right] \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \sum_{k=1}^N \frac{\psi_k(\bar{\sigma})}{(s + \Omega_k)} \sum_{\{\bar{\sigma}'\}} \frac{\psi_k(\bar{\sigma}')}{\psi_0(\bar{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \{ G\psi_1 \} \right]_{\{\bar{\sigma}'\}} \\
 &- G \frac{\partial \Omega_1}{\partial h} \left[ 1 - \frac{\Omega_1}{(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \right] \sum_{\{\bar{\sigma}\}} B(\bar{\sigma}) \frac{\psi_1(\bar{\sigma})}{s + \Omega_1}. \tag{4.76}
 \end{aligned}$$

Esta expresión final para la susceptibilidad puede ser simplificada y darnos mayor claridad acerca del significado físico de cada término usando notación



de operadores. Recordemos la ecuación de eigenvalor y definamos

$$\begin{aligned}\hat{L}_0[\psi_k(\vec{\sigma})] &= -\Omega_k\psi_k(\vec{\sigma}), \\ \frac{1}{(s - \hat{L}_0)}[\psi_k(\vec{\sigma})] &= \frac{1}{(s + \Omega_k)}\psi_k(\vec{\sigma}),\end{aligned}\quad (4.77)$$

lo cual nos permite escribir el primer término de la Ec. (4.76) así

$$A_1 = \beta \sum_{\{\vec{\sigma}\}} B(\vec{\sigma}) \hat{L}_0 \left[ \frac{1}{s + \hat{L}_0} \right] \sum_{k=1}^N \psi_k(\vec{\sigma}) \sum_{\{\vec{\sigma}'\}} \frac{\psi_k(\vec{\sigma}')}{\psi_0(\vec{\sigma}')} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} \{ \psi_0 + G\psi_1 \} \right]_{\{\vec{\sigma}'\}}. \quad (4.78)$$

Aquí podemos usar la Ec. (4.5) para escribir la expresión anterior en notación simplificada como

$$A_1 = \beta \sum_{\{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'\}} B(\vec{\sigma}) \left[ \hat{L}_0 \frac{1}{s - \hat{L}_0} \delta_{\vec{\sigma}', \vec{\sigma}} \right] \left[ \frac{\partial E}{\partial h} (\psi_0 + G\psi_1) \right]_{\vec{\sigma}'}. \quad (4.79)$$

Siguiendo el procedimiento anterior para cada término de la Ec. (4.76), podemos escribir la susceptibilidad metaestable como

$$\chi(s) = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (4.80)$$

donde

$$\begin{aligned}A_2 &= -\Omega_1 \beta \sum_{\{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'\}} B(\vec{\sigma}) \left[ \hat{L}_0 \frac{1}{(s - \hat{L}_0)(s + \Omega_1 - i\omega_0)} \delta_{\vec{\sigma}', \vec{\sigma}} \right] \left[ \frac{\partial E}{\partial h} G\psi_1 \right]_{\vec{\sigma}'}, \\ A_3 &= +\Omega_1 \beta \left[ 1 - \frac{\Omega_1}{s + \Omega_1 - i\omega_0} \right] \sum_{\{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'\}} B(\vec{\sigma}) \left[ \frac{1}{s - \hat{L}_0} \delta_{\vec{\sigma}', \vec{\sigma}} \right] \left[ \frac{\partial E}{\partial h} G\psi_1 \right]_{\vec{\sigma}'}, \\ A_4 &= -\Omega_1 \left[ 1 - \frac{\Omega_1}{s + \Omega_1 - i\omega_0} \right] \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial h} \sum_{\{\vec{\sigma}\}} B(\vec{\sigma}) \left[ \frac{1}{s - \hat{L}_0} G\psi_1 \right]_{\vec{\sigma}}.\end{aligned}\quad (4.81)$$

Usando el teorema de la transformada de Fourier-Laplace inversa y la definición de la función de correlación de la Ec. (4.56) obtenemos (como se muestra en el apéndice C) a la forma final de la susceptibilidad metaestable en términos de la función de correlación

$$\chi(s) = \beta \mathcal{L} \left[ \left\langle \dot{B}(t) \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{p^m} + \Omega_1 \left\langle B(t) \frac{\partial}{\partial h} (E - kT \ln \Omega_1) \right\rangle_{(p^m - p^e)} \right]$$

$$- \Omega_1 \int_0^t d\tau e^{i\omega(t-\tau)} \left\langle \dot{B}(t) \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{(p^m - p^e)} + o(\Omega_1) \Big]. \quad (4.82)$$

Para obtener el teorema fluctuación-disipación metaestable basta mostrar que el segundo y el tercer términos en la Ec. (4.82) son pequeños. Debido a que  $B(t)$  y  $\dot{B}(t)$  son cantidades físicas, permanecen acotadas y dado que  $\Omega_1 \ll 1$ , el segundo y tercer términos son despreciables. La principal corrección está dada por el término de orden  $\partial \ln \Omega_1 / \partial h$ . Esto se puede ver partiendo de resultados conocidos de teoría de nucleación [10, 69, 70], donde  $\Omega_1$  es la tasa de nucleación

$$\Omega_1 \sim e^{-\beta W}, \quad (4.83)$$

y  $W$  es la barrera de nucleación y está dada por:

$$W \sim R_c^{d-1} \quad (4.84)$$

con  $d$  la dimensionalidad espacial y  $R_c$  el radio de la gota crítica que diverge algebraicamente conforme el campo  $h$  va a cero

$$R_c \sim h^{-1}. \quad (4.85)$$

De ésto se sigue que

$$\Omega_1 \sim e^{-\beta h^{1-d}} \quad (4.86)$$

y que

$$\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial h} \sim -\beta(1-d)h^{-d}. \quad (4.87)$$

De donde

$$\Omega_1 \ll \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial h} \quad (4.88)$$

cuando  $h \rightarrow 0$ . Asimismo, es inmediato de las ecuaciones (4.86) y (4.87) que el producto:

$$\Omega_1 \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial h} \rightarrow 0 \quad (4.89)$$

para el mismo límite  $h \rightarrow 0$ . De esta manera, el segundo término en la susceptibilidad metaestable dada por la expresión (4.82), que involucra al producto (4.89), es mayor que el resto de los términos de la misma. Sin embargo este término sigue siendo pequeño comparado con el primer término de la expresión (4.82) según vemos de la ec. (4.89). Por lo tanto corresponde

sólo a la principal corrección de la susceptibilidad metaestable, la cual puede quedar como

$$\chi_m(s) \sim \beta \mathcal{L} \left[ \left\langle \dot{B}(t) \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{p^m} \right]. \quad (4.90)$$

La ecuación (4.90) expresa el resultado más importante de esta tesis: *un teorema fluctuación-disipación para estados metaestables.*

## 4.5 Resumen del capítulo.

En este capítulo perturbamos la ecuación maestra partiendo de una condición inicial metaestable. Usamos la teoría de respuesta lineal para identificar la función de respuesta y la susceptibilidad metaestable asociada a un sistema Markoviano que cumple las propiedades descritas en este capítulo. La expresión encontrada para la susceptibilidad metaestable tiene una forma similar a la del conocido caso de condiciones iniciales de equilibrio, más una corrección. Posteriormente usamos la relación de proporcionalidad entre  $\psi_1$  y  $\psi_0$  para evaluar esta corrección, que consta de tres términos, y encontrar que una de ellas relacionada con la tasa de nucleación tiene la contribución principal. Sin embargo para tiempos  $t \ll 1/\Omega_1$  los tres términos de corrección pueden despreciarse y entonces tenemos el resultado más importante de nuestro modelo que es la existencia de un teorema fluctuación-disipación para estados metaestables en sistemas Markovianos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo 5

# Aplicaciones numéricas

En este capítulo calculamos numéricamente, por dos caminos diferentes, la susceptibilidad magnética metaestable de un modelo de Ising bidimensional en una red cuadrada. Para este fin usaremos, por un lado la definición de susceptibilidad generalizada de la teoría de respuesta lineal señalada por la Ec. (4.34), y por otro lado tomamos la transformada de las correlaciones correspondientes en estado metaestable (teorema fluctuación-disipación metaestable). El segundo camino se hace con la finalidad de comprobar el resultado principal del capítulo anterior dado por la Ec. (4.82) que indica que salvo términos de corrección, la susceptibilidad magnética puede obtenerse a partir de las correlaciones del sistema en estado metaestable. Éste es un sistema sobre el que podemos probar nuestros resultados teóricos del capítulo 4 y tiene la ventaja de que puede ser equivalente a otros sistemas tales como mezclas binarias o mallas de gas, con la apropiada interpretación.

### 5.1 El modelo de Ising bidimensional.

Usaremos el modelo de Ising bidimensional en red cuadrada. Este sistema consta de un conjunto de espines que están situados en los nodos (previamente numerados) de una malla de celdas cuadradas. Los espines son perpendiculares a la malla y se acoplan entre sí. Por simplicidad consideramos aquí que esta interacción es constante y ocurre sólo entre parejas de primeros vecinos  $J_{i,j} = J$ . Sobre este sistema actúa un campo magnético externo  $h_0$  constante y paralelo a los espines. La energía  $E$  de este sistema es:

$$E(\vec{\sigma}) = -J \sum_{(i,j)} \vec{\sigma}_i \vec{\sigma}_j - h_0 \sum_i \vec{\sigma}_i, \quad (5.1)$$

donde  $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)$  es una configuración específica de espines que pueden tomar los valores  $\sigma_i = \pm 1$  (en unidades del momento magnético  $\mu$ ). Donde  $J$  es la interacción constante entre espines a primeros vecinos de la malla y es igual para todos los pares. En la Ec. (5.1) se ve como se acopla el campo  $h_0$  con los espines de la malla. Se sabe que la temperatura crítica de este sistema está dada por la relación  $kT_c = (2.269185)J$  [63], donde  $k$  es la constante de Boltzman que nosotros usamos como  $k = 1$ .

Para hacer la dinámica de este sistema y estudiar sus propiedades, desarrollamos un programa basado en el método Monte Carlo [64] que usa la dinámica de Glauber [28], para que un espín escogido al azar cambie de signo con cierta probabilidad cada vez. Una unidad de tiempo real, es cuando cada espín de la malla, ha sido revisado en promedio una vez y se le llama un Tiempo Monte Carlo (TMC). Existen muchas referencias donde puede consultarse en detalle el principio del funcionamiento del método Monte Carlo en sus múltiples variantes, como son [64, 63]. En la siguiente sección describimos brevemente el funcionamiento de nuestro programa.

## 5.2 El método Monte Carlo en el modelo de Ising.

El método Monte Carlo se usa para calcular promedios probabilísticos sin usar la distribución de probabilidad con la que los posibles estados del sistema, tanto en equilibrio como fuera de equilibrio, deben ser pesados. Asimismo puede ser usado para simular los procesos de relajación y fenómenos de transporte entre muchas otras aplicaciones. Las bases teóricas que sustentan el método Monte Carlo, con sus diversas variantes, no son inmediatas y existen libros enteros dedicados a justificar su validez [64]. En este trabajo damos una breve introducción estrictamente relacionada con la aplicación que aquí hacemos.

El procedimiento y los pasos a seguir en una simulación Monte Carlo, dependen mucho del sistema que se estudia. Para la generación de ensembles de sistemas de  $N$  partículas en una malla, cada partícula es descrita por un subíndice  $i$  y un conjunto de variables termodinámicas  $\{\alpha_i\}$  apropiadas. En

el caso de una malla de Ising esta variable es el momento magnético de la  $i$ -ésima partícula. Un conjunto de coordenadas  $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\}$  es una configuración  $\vec{\alpha}_\gamma$  del espacio fase del sistema. En el caso general de sistemas de partículas interactuantes, la mecánica estadística del sistema no es trivial. Esta interacción es incluida en la expresión para la energía del sistema  $E(\vec{\alpha})$ .

La evolución del estado del sistema a través del método Monte Carlo se hace generando una secuencia aleatoria de estados  $\vec{\alpha}_\gamma$  a través del espacio de configuraciones vía procesos de Markov tal que la distribución de probabilidad  $P(\vec{\alpha}_\gamma, t)$  corresponde a una distribución estacionaria de interés particular  $P_p(\vec{\alpha}_\gamma, t)$  para cierto intervalo de tiempo. Entonces, en este intervalo de tiempos [64, 63], los promedios probabilísticos como los de la Eq. (4.28) pueden calcularse por medio de promedios estadísticos:

$$\langle B(t) \rangle \approx \overline{B(t)} = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N B(t). \quad (5.2)$$

La deducción de esta ecuación no es obvia y nos desvía de los objetivos de esta tesis.

Para el modelo de Ising bidimensional descrito por la Ec. (5.1), el primer paso en nuestro programa es partir siempre de una configuración inicial de espines  $\vec{\sigma}(0) = (1, 1, 1, \dots)$  en la que todos están alineados en la misma dirección (lo cual se hace únicamente para ahorrar tiempo de computo). Este sistema está sujeto a un campo externo constante  $h_0$  y puesto en contacto con un baño térmico a temperatura  $T$ . La interacción con el baño térmico, dará la energía necesaria para que nuestro sistema relaje al equilibrio con el baño. Dicho de otra manera, después de algún tiempo la mayor parte del sistema tendrá sus espines orientados en la misma dirección que el campo  $h_0$  ya que éstas son las configuraciones de mínima energía libre del sistema [42].

La manera de simular la dinámica que permita que nuestro sistema equilibre, de acuerdo a las técnicas Monte Carlo, es la siguiente:

1. Se escoge al azar un espín  $\sigma_k$  de la configuración inicial  $\vec{\sigma}(0)$ .
2. Se evalúa el cambio  $\Delta E(\vec{\sigma})$  en la energía del sistema si este espín cambia de signo ( $\sigma_k \rightarrow -\sigma_k$ ), el cual está dado por:

$$\Delta E = E(-\sigma_k) - E(\sigma_k) = 2J\sigma_k \sum_{i=1,4} \sigma_i + 2h_0\sigma_k. \quad (5.3)$$

3. Si  $\Delta E < 0$ , ésto significa que la energía del sistema disminuye cuando el espín  $\sigma_k$  se voltea a  $-\sigma_k$  y se acepta el cambio de signo del espín  $\sigma_k$  con probabilidad  $P = 1$ . La configuración  $\vec{\sigma}$  es entonces modificada en el  $k$ -ésimo lugar. Si  $\Delta E > 0$ , la energía del sistema aumenta y el cambio de signo del espín en la posición  $k$  se acepta con probabilidad dada por el factor de Boltzmann:

$$P = e^{-\beta \Delta E(\sigma_k)}. \quad (5.4)$$

4. Incrementamos el tiempo en una unidad y repetimos el proceso, desde el primer paso, partiendo de la nueva configuración  $\vec{\sigma}(1)$ .

Estos son los cuatro pasos básicos del método Monte Carlo del programa que usamos. Cuando hemos repetido este proceso un número de veces igual al número de espines de la malla, ha transcurrido una unidad de Tiempo Monte Carlo (TMC).

### 5.3 Metaestabilidad en el modelo de Ising.

Ya que hemos descrito el funcionamiento básico del programa que simula la dinámica del Glauber en el modelo de Ising, lo usamos ahora para ilustrar la fenomenología de estados de equilibrio y metaestables en nuestro sistema y posteriormente llegaremos al cálculo de la susceptibilidad magnética correspondiente a cada caso, por dos caminos distintos.

La receta de Zwanzig [65] para medir experimentalmente la respuesta de un sistema bajo perturbación, consiste de tres pasos principales. El primer paso es, preparar al sistema en el estado inicial, después el campo perturbativo externo es prendido y finalmente se mide la respuesta del sistema midiendo los cambios en la cantidad física correspondiente que acopla con el campo.

Es posible preparar con nuestro programa muestras tanto de estados metaestables como de equilibrio. Los primeros, se caracterizan por el hecho que el sistema tiene una magnetización promedio por espín, con signo contrario al campo externo que se está aplicando, y se generan escogiendo un conjunto de parámetros apropiados para  $T$ ,  $h_0$  y  $J$ . Éstos determinan la duración del estado metaestable, ya que la interacción de los espines con el campo externo compite con la interacción entre espines vecinos. Los estados de equilibrio se obtienen irremediamente después de un tiempo finito para

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

cualquier conjunto de parámetros. La magnetización promedio de equilibrio por espín tiene el mismo signo del campo externo y es aproximadamente constante, salvo las fluctuaciones debidas a la interacción con el baño térmico.

Lo anterior se ve resumido en la figura 5.1 en la cual graficamos (como función del tiempo), la magnetización por espín de una malla de Ising con condiciones periódicas a la frontera para el caso de equilibrio y para el caso metaestable. La malla tiene  $N = 2500$  espines acoplados ( $J = 1$ ) que interactúan con un campo externo de signo negativo  $h_0 = -0.2$ . Para el caso metaestable (gráfica en color azul), partimos de una configuración inicial con todos los espines orientados en sentido contrario al campo externo  $h_0$  y muestra un estado metaestable que vive aproximadamente 3000 TMC, antes de decaer al estado de equilibrio (en color rojo).

Debemos distinguir en la figura 5.1 cuatro zonas principales: la primera, corresponde a los primeros TMC que tarda el sistema en alcanzar la magnetización del cuasiequilibrio metaestable en el primer caso (o del equilibrio estable en el segundo caso), y que es relativamente corta (aproximadamente 10 TMC) comparada con las escalas de tiempo que se observan en la gráfica. La segunda zona corresponde al estado metaestable donde la magnetización positiva (con signo opuesto al campo) ha alcanzado un equilibrio metaestable que dura de manera confiable aproximadamente 2000 TMC y abarca desde los 500 TMC hasta 2500 TMC, donde la magnetización promedio se ha estabilizado. La tercera zona corresponde al escape del estado metaestable, donde la magnetización cambia de signo rápidamente en un intervalo menor a 1500 TMC. Finalmente alcanza el estado de equilibrio (cuarta zona), donde la magnetización es paralela al campo  $h_0$ . También puede apreciarse la fenomenología descrita por Penrose y Lebowitz [35], resumida en el capítulo 2 de este trabajo. Sin embargo, en un experimento real el valor macroscópico que asociamos a la cantidad física que medimos corresponde al promedio de las cantidades microscópicas correspondientes sobre todo el sistema. En mecánica estadística esto equivale a tomar un promedio sobre un *ensemble* de sistemas preparados en el mismo estado inicial, en nuestro caso, en estado metaestable. En otras palabras estamos interesados en las propiedades promedio del sistema cuando todos los elementos del conjunto representativo se encuentran con certeza, en la zona 2 de la figura 5.1.

Entonces la primera y más sencilla propiedad estadística de este sistema, es el comportamiento promedio de la magnetización sobre un *ensemble* en estado metaestable. En la figura 5.2 mostramos el comportamiento promedio sobre un conjunto representativo de 1000 elementos, de la diferencia entre la



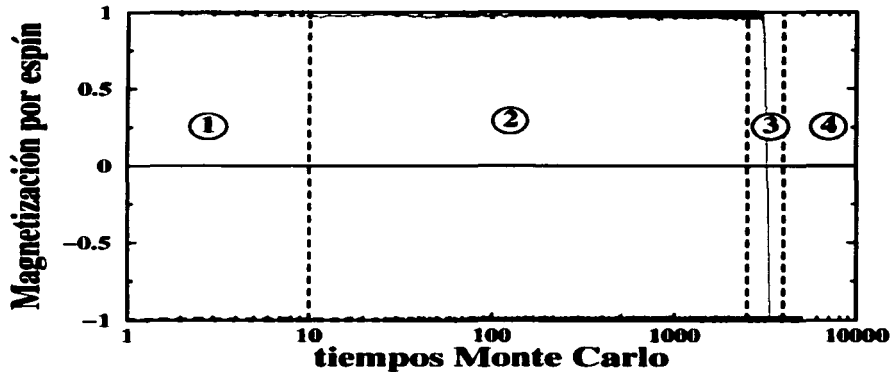


Figura 5.1: Magnetización en el modelo de Ising para 2500 espines,  $J = 1$ ,  $h_0 = -0.2$  y  $T = 1.52$ . La gráfica en azul, corresponde a la magnetización de un estado metaestable; la gráfica en rojo, corresponde a la magnetización de un estado de equilibrio. Las líneas verticales discontinuas separan los cuatro intervalos de tiempo por los que atraviesa el estado metaestable.

magnetización metaestable como función del tiempo  $M_{meta}(t)$  y la magnetización promedio de equilibrio  $M_{eq}$  por espín para el sistema antes descrito.

Al promediar, se toman en cuenta tanto los decaimientos rápidos como los lentos y la gráfica se suaviza. De manera que la principal característica del comportamiento promedio de la magnetización del sistema, es el decaimiento exponencial del estado metaestable al estado de equilibrio, tan mencionado en las teorías de nucleación [66]. Este decaimiento de la magnetización promedio es de la forma:

$$\langle M_{meta}(t) - M_{eq} \rangle = Ae^{-t/\tau}. \quad (5.5)$$

donde la “tasa de escape del estado metaestable” para el caso de la gráfica 5.2 es  $1/\tau = 1/2114.552498$  y  $A = 2.518052285$ . Este comportamiento expo-

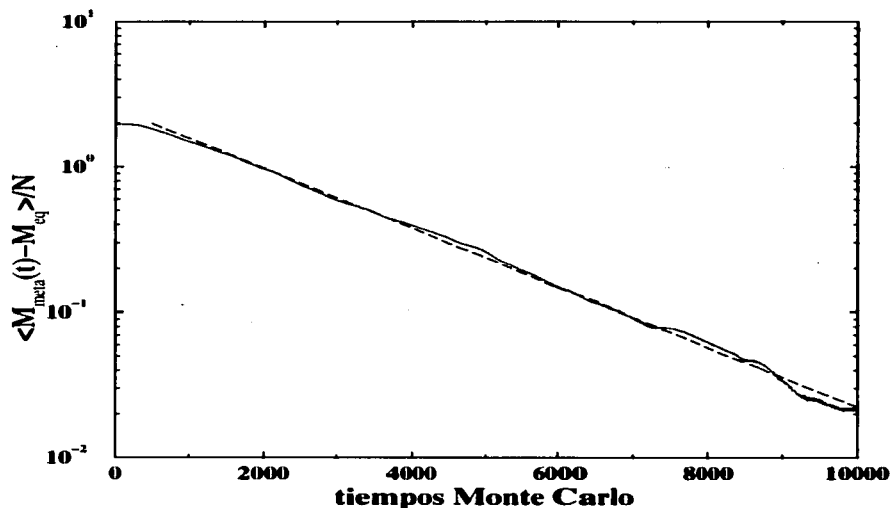


Figura 5.2: Promedio de la magnetización en el modelo de Ising sobre un conjunto representativo (*ensemble*) de 1000 elementos, para una malla de 2500 espines con  $h_0 = -0.2$ ,  $J = 1$  y  $T = 1.52$ . La línea azul corresponde al caso metaestable. La línea roja es el promedio sobre el *ensemble* de la diferencia  $M_{\text{meta}}(t) - M_{\text{eq}}$  entre las magnetizaciones metaestable y de equilibrio, respectivamente, mientras que la línea discontinua en negro es el ajuste exponencial por el método de regresión de los datos numéricos, donde se eliminaron los primeros 500 datos del transitorio.

nencial es más claro si el número de elementos del conjunto representativo (*ensemble*) sobre el que se promedia es mayor. Para asegurar en nuestros programas que los cálculos para el caso metaestable se hacen exclusivamente

en la zona 2, mucho antes de que los elementos del *ensemble* han comenzado a decaer, tenemos un criterio de no escape que es el siguiente: si el valor de la cantidad que medimos, para algún miembro del *ensemble*, tiene una fluctuación mayor que un décimo del valor absoluto del promedio de la magnetización, entonces éste se elimina y ya no es tomado en cuenta en los cálculos promedio sobre el *ensemble*.

## 5.4 Modelo de Ising en equilibrio.

Probaremos ahora nuestros programas numéricos comprobando el teorema fluctuación-disipación en el modelo de Ising bidimensional en equilibrio, para algunos casos ilustrativos.

La existencia del teorema fluctuación-disipación garantiza el hecho de que podamos obtener algunas cantidades físicas tales como las susceptibilidades generales de un sistema, definidas en teoría de respuesta lineal (4.34), a través de las fluctuaciones temporales de variables dinámicas asociadas a estos procesos fuera del equilibrio. Para el sistema que estamos simulando obtendremos la susceptibilidad magnética del mismo vía la definición, Ec. (4.34) y posteriormente la comparamos con la transformada de Fourier-Laplace de fluctuaciones de la magnetización en equilibrio.

Primero usaremos nuestros programas para calcular la susceptibilidad magnética de  $N = 2500$  espines desacoplados, es decir,  $J = 0$ . Este sistema puede resolverse analíticamente usando la autocorrelación de la magnetización en equilibrio o siguiendo el camino del teorema fluctuación-disipación y por lo tanto tenemos la predicción teórica exacta con la cual comparar.

Dadas dos funciones  $A\{\vec{\sigma}(t)\} = A(\vec{\sigma}; t)$  y  $B\{\vec{\sigma}(t)\} = B(\vec{\sigma}; t)$  de las coordenadas  $\vec{\sigma}$  del espacio fase de un sistema, la correlación temporal entre ambas funciones se define a través de la fórmula:

$$C(\tau) = \langle A(0)B(\tau) \rangle = \int d\vec{\sigma} A(\vec{\sigma}; 0)B(\vec{\sigma}; \tau)\rho(\vec{\sigma}), \quad (5.6)$$

donde  $\rho(\vec{\sigma})$  es la función de distribución de equilibrio del espacio fase del sistema. Cuando  $B = A$  la Ec. (5.6) se llama la autocorrelación de la función  $A(\vec{\sigma}; t)$

En la gráfica de la figura 5.3 se ve la autocorrelación de las fluctuaciones de la magnetización en equilibrio del sistema de espines desacoplados ( $J = 0$ )

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

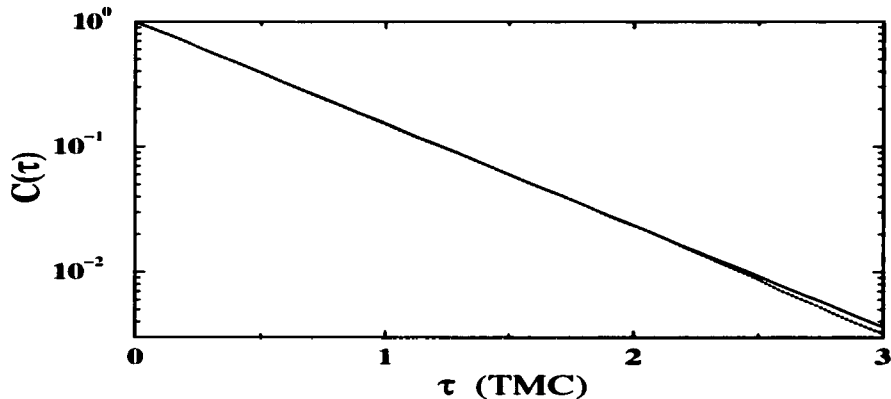


Figura 5.3: Promedio de la autocorrelación de la magnetización en equilibrio de  $N=2500$  espines desacoplados sujetos a un campo con  $h_0 = 0.1$ , a temperatura  $T = 1.52$ . La línea punteada en rojo es el cálculo numérico, la línea continua en negro corresponde a la fórmula analítica.

en un campo  $h_0 = 0.1$

$$C(\tau) = \langle (M(0) - \bar{M})(M(\tau) - \bar{M}) \rangle, \quad (5.7)$$

En esta expresión  $\bar{M}$  es la magnetización promedio por espín en equilibrio y  $M(0)$ ,  $M(\tau)$ , son la magnetización por espín en dos instantes cualesquiera, separados por un intervalo de tiempo  $\tau$ . Se usó una malla periódica de  $50 \times 50$  espines, es decir, 2500 espines en total. La línea continua en negro corresponde a la fórmula teórica obtenida analíticamente en el apéndice D,

$$C(\tau) = [1 - \tanh^2(\beta h_0)]e^{-a\tau}, \quad (5.8)$$

con

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$\alpha = 1 + e^{-2\beta h_0} = 1.87 \quad (5.9)$$

La línea punteada en rojo corresponde al cálculo numérico. Ambos coinciden muy bien y muestran un comportamiento exponencial de la función  $C(\tau)$ . La desviación para  $\tau \sim 3$  son errores de precisión en el cálculo.

El cálculo anterior sirve para obtener la susceptibilidad magnética del sistema de acuerdo al teorema fluctuación-disipación. Si tomamos la transformada de Fourier-Laplace [71, 72, 73] de  $dC(\tau)/d\tau$  tenemos

$$\chi(\omega) = -\beta \int_0^{\infty} \frac{dC(\tau)}{d\tau} e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (5.10)$$

haciendo la integración por partes tenemos,

$$\chi(\omega) = -\beta C(\tau) e^{-i\omega\tau} \Big|_0^{\infty} + \beta \int_0^{\infty} [-i\omega C(\tau) e^{-i\omega\tau}] d\tau \quad (5.11)$$

usando la propiedad de las funciones de correlación de nuestros sistemas [74, 75], las cuales se anulan en infinito, es decir:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} C(\tau) \rightarrow 0 \quad (5.12)$$

la ecuación (5.11) queda,

$$\chi(\omega) = \beta C(0) - i\omega\beta \int_0^{\infty} C(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (5.13)$$

Aplicando lo anterior a los datos numéricos mostrados en la figura 5.3, tenemos la susceptibilidad magnética (que es una función compleja) correspondiente al sistema:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[\chi(\omega)] &= \frac{\beta(1 - \tanh^2(\beta h_0))(1 - \omega^2)}{\alpha^2 + \omega^2} \\ \operatorname{Im}[\chi(\omega)] &= -\frac{\beta(1 - \tanh^2(\beta h_0))\alpha\omega}{\alpha^2 + \omega^2}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

En la figura 5.4 se muestra tanto la parte real como la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética  $\chi(\omega)$  obtenida analíticamente (línea continua en negro). La línea punteada en rojo corresponde a la relación (5.11) aplicada a los datos numéricos de las correlaciones de la figura 5.3 y los rombos en azul

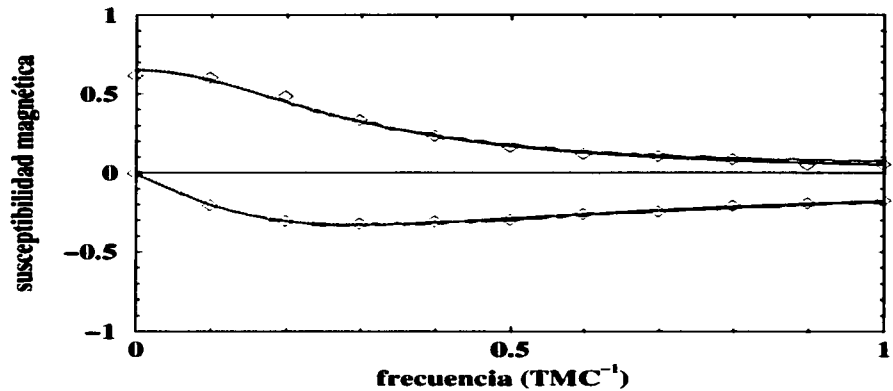


Figura 5.4: Susceptibilidad Magnética en unidades arbitrarias para el caso de  $N = 2500$  espines desacoplados en equilibrio con  $h_0 = 0.1$  a temperatura  $T = 1.52$ . Como es usual, la parte real es la cantidad positiva mientras que la parte imaginaria es la cantidad negativa. La línea negra es la solución analítica dada por la ecuación (5.14). La línea roja corresponde al cálculo numérico usando el TFD y los diamantes azules corresponden al cálculo numérico usando método perturbativo.

corresponden a la susceptibilidad numérica obtenida usando la definición de la teoría de respuesta lineal (4.40), usando un campo externo perturbativo, con la forma:

$$\lambda F(t) = \Delta h \cos(\omega t) \quad (5.15)$$

La gráfica de la figura 5.4 es sólo un ejercicio numérico para confirmar la validez del teorema fluctuación-disipación en equilibrio así como una verificación del buen funcionamiento de nuestros programas. Podemos ver que la susceptibilidad magnética calculada con su definición (4.40), corresponde muy bien con la obtenida indirectamente usando las correlaciones en equi-

librio. Sin embargo el teorema fluctuación-disipación nos provee de una herramienta muy potente. En la figura 5.4 se aprecia que el cálculo por este camino es más preciso y tiene muchos más puntos en la gráfica (1000), los cuales fueron obtenidos como un promedio sobre un conjunto representativo de 100 elementos en equilibrio, mientras que el cálculo numérico usando perturbaciones, sólo muestra 10 datos que son el resultado de un promedio sobre un *ensemble* de 10 elementos preparados en equilibrio y posteriormente perturbados. El tiempo de cómputo por ambos caminos fue aproximadamente el mismo (5 horas) y el grado de precisión de los datos notoriamente diferente. Este hecho es la razón principal por la en la gran mayoría de trabajos relacionados al tema, las susceptibilidades se obtienen indirectamente usando el teorema fluctuación-disipación y no directamente a través de la definición.

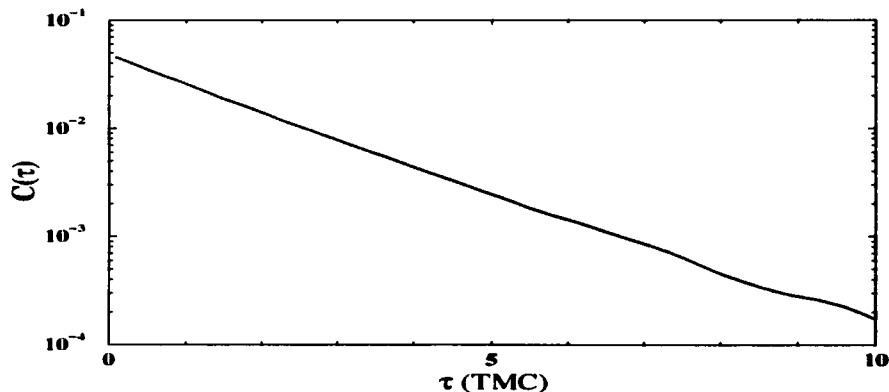


Figura 5.5: Autocorrelación de las fluctuaciones de la magnetización para un sistema con  $N = 10000$  espines acoplados en equilibrio con  $h_0 = 0$  a temperatura  $T = 1.52$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

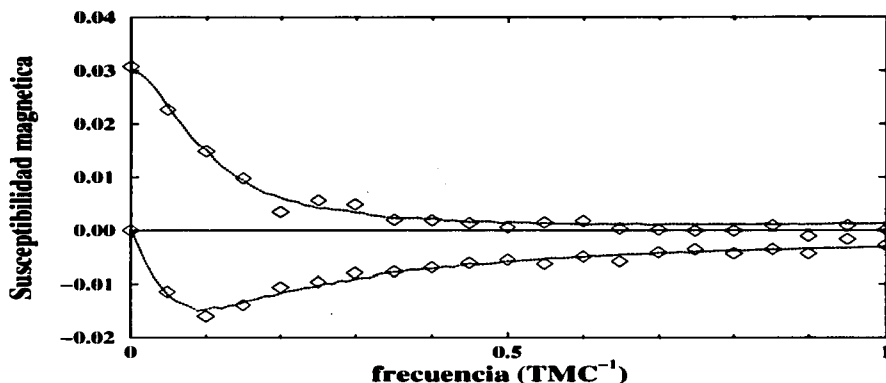


Figura 5.6: Susceptibilidad Magnética numérica en unidades arbitrarias para el caso de  $N = 10000$  espines acoplados en equilibrio con  $h_0 = 0$  a temperatura  $T = 1.52$ . Como en la figura 5.4 la cantidad positiva es la parte real de la susceptibilidad y la cantidad negativa corresponde a la parte imaginaria de la misma. La línea roja se obtiene a través del teorema fluctuación disipación y los diamantes azules corresponden al método perturbativo.

El ejemplo anterior es el caso más simple que se puede encontrar y por lo mismo no es general, así que ahora usaremos nuestros programas para obtener numéricamente la susceptibilidad magnética de equilibrio para el modelo de Ising en casos más generales, por los dos métodos ya descritos. El segundo ejemplo es un sistema ferromagnético de  $N=10000$  espines en equilibrio en ausencia de campo magnético externo ( $h_0 = 0$ ) a una temperatura menor que  $T_c$ . Los resultados se muestran en las gráficas de las figuras: 5.5 y 5.6, las correlaciones correspondientes y la susceptibilidad magnética respectivamente. Podemos notar que el decaimiento de las correlaciones es más lento



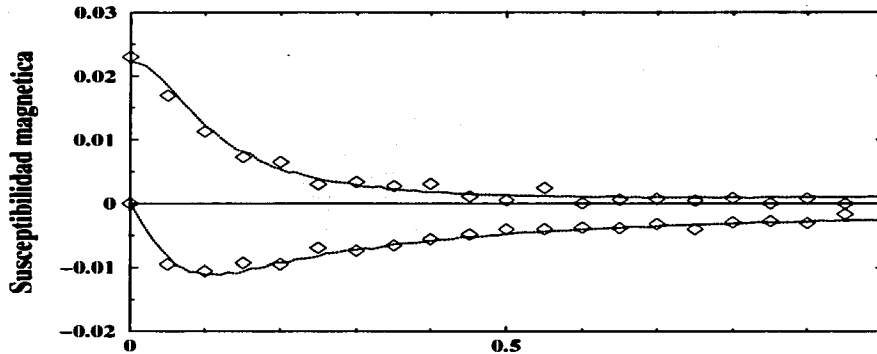


Figura 5.7: Autocorrelación de las fluctuaciones de la magnetización para  $N = 10000$  espines acoplados,  $J = 1$ ; en equilibrio con  $h_0 = 0.1$  a temperatura  $T = 1.52$

en este caso, debido a que ahora los espines sí están acoplados y el cambio de signo de cada espín no es completamente azaroso como en el caso anterior. La gráfica de las correlaciones de la magnetización muestra una "joroba" alrededor de  $\tau \sim 10$ , donde el cálculo numérico ya no es tan preciso. Este efecto también lo observamos en la figura 5.7. Asimismo, la susceptibilidad magnética es un orden de magnitud más pequeña que en el caso  $J = 0$ .

Finalmente, estudiamos un sistema de  $N=10000$  espines acoplados con  $J = 1$ , en un campo  $h_0 = 0.1$ . La gráfica de la autocorrelación de las fluctuaciones de la magnetización  $C(\tau)$  se muestra en la figura 5.7 y se puede ver que también exhibe un comportamiento exponencial ya conocido, mientras que la susceptibilidad magnética se muestra en la figura 5.8. Nuevamente el cálculo indirecto se hizo a partir de un conjunto representativo de 100 elementos en equilibrio y el método directo uso un promedio sobre 10 elementos del *ensemble* perturbados.

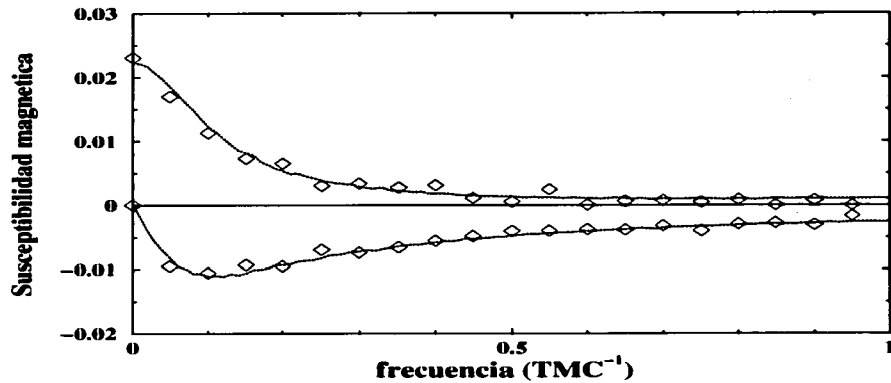


Figura 5.8: Susceptibilidad Magnética en unidades arbitrarias para el caso de  $N = 10000$  espines en equilibrio con  $h_0 = 0.1$  a temperatura  $T = 1.52$ . Una vez más, los diamantes azules son el cálculo usando el método de TRL y la línea punteada en rojo corresponde a la transformación de la autocorrelación de la magnetización metaestable. La parte real e imaginaria de la susceptibilidad corresponden a los valores positivos y negativos de la gráfica respectivamente.

Hemos comprobado exhaustivamente nuestros programas y presentamos aquí sólo algunos ejemplos de ello. Ahora pasaremos al caso que verdaderamente nos interesa que es comprobar la existencia de un teorema fluctuación-disipación metaestable, lo cual haremos en la siguiente sección.

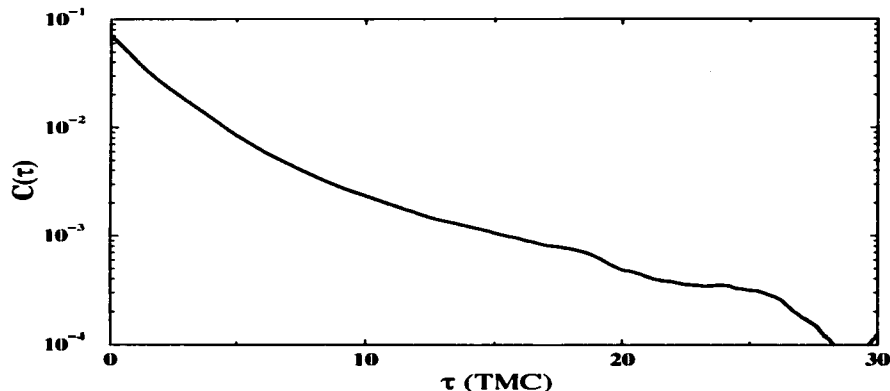


Figura 5.9: Autocorrelación de la magnetización para el caso de  $N = 10000$  espines con  $h_0 = -0.1$  a temperatura  $T = 1.52$  en estado metaestable.

## 5.5 Modelo de Ising metaestable.

Ahora nos concentraremos en la obtención de la susceptibilidad magnética del modelo de Ising partiendo de una condición inicial metaestable. Debemos notar que para generar estados metaestables, es necesario que exista la competencia entre el parámetro de acoplamiento  $J$  y el campo externo  $h_0$ . Estos deben ser elegidos apropiadamente para que el estado metaestable promedio dure el tiempo suficiente para que podamos obtener nuestros resultados numéricos mucho tiempo antes de que este estado decaiga al equilibrio absoluto del sistema.

Para lo anterior, se escogieron a prueba y error el conjunto de parámetros  $h_0 = -0.1$ ,  $J = 1$  y  $T = 1.52$ , los cuales generan un estado metaestable que dura en promedio 150,000 TMC. Nosotros restringimos nuestros cálculos a un décimo de este tiempo de duración y aplicamos la prueba de eliminar al elemento del conjunto representativo que comience a decaer al equilibrio.

Tomadas las precauciones anteriores, obtuvimos la autocorrelación de la

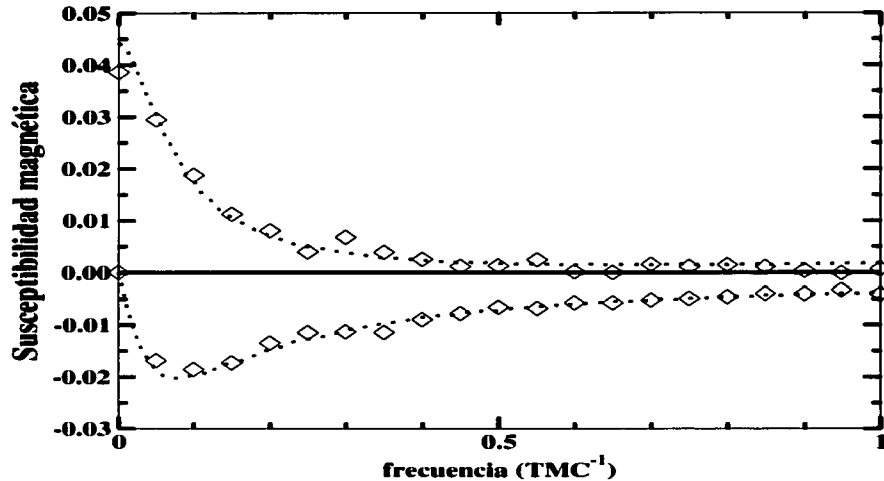


Figura 5.10: Susceptibilidad Magnética metaestable en unidades arbitrarias para  $N = 10000$  espines con  $h_0 = -0.1$  a temperatura  $T = 1.52$ . Al igual que en las figuras anteriores la parte positiva de la gráfica corresponde a la parte real de la susceptibilidad magnética y la parte negativa a la parte compleja de la misma cantidad. Los diamantes en azul y la línea en rojo representan los mismos casos que en las figuras 5.6 y 5.8.

magnetización y la susceptibilidad correspondiente para el sistema en estado metaestable que se muestran en las figuras: 5.9 y 5.10 respectivamente.

La figura 5.9 es interesante ya que muestra un comportamiento no exponencial, a diferencia del caso de las correlaciones del mismo sistema en equilibrio fig: 5.7. Por ésto hay una clara diferencia entre las correlaciones del sistema en equilibrio y el metaestable, lo cual no era obvio. También, no-

tamos que este estado metaestable, distingue las correlaciones por un tiempo del doble que el caso de equilibrio. Una vez más, las correlaciones a tiempos  $\tau > 20$ , ya no son confiables.

Finalmente, la gráfica: 5.10 confirma que existe un teorema fluctuación-disipación para estados metaestables en el régimen de tiempos cortos comparados con los tiempos de relajación del sistema. El acuerdo entre el cálculo numérico de las susceptibilidades vía perturbaciones y a través de las correlaciones lo muestran claramente. También es importante notar que la susceptibilidad metaestable de la figura 5.10 es mayor que la correspondiente susceptibilidad de equilibrio de la figura 5.8.

## 5.6 Resumen del capítulo.

En este capítulo explicamos brevemente el funcionamiento básico de los programas computacionales que usamos para simular la dinámica de una malla de Ising bidimensional de espines, descrita por la Ec. (5.1). Describimos también el método Monte Carlo aplicado a este sistema. Para verificar el buen funcionamiento de estos programas, hicimos la comprobación del teorema fluctuación-disipación del sistema en equilibrio para el caso de espines desacoplados ( $J = 0$ ), el cual puede ser comparado con expresiones analíticas conocidas y obtuvimos resultados muy satisfactorios. Posteriormente, explotamos nuestros programas para verificar numéricamente, en nuestro sistema en equilibrio, el mismo teorema para distintos conjuntos de parámetros  $J$ ,  $h$  y  $T$ . El camino que seguimos fue obtener, por un lado, la susceptibilidad magnética a través de las variaciones de la magnetización debidas a un campo perturbador de frecuencia  $\nu$  (definición (4.34)). Por otro lado obtuvimos la transformada de Fourier-Laplace de la autocorrelación de las fluctuaciones de la magnetización en equilibrio para los mismos conjuntos de parámetros e hicimos las comparaciones correspondientes de estos dos caminos en varias gráficas que mostramos. Finalmente usamos los programas para generar un estado metaestable de muy larga duración (150,000 TMC), del cual obtuvimos la susceptibilidad magnética de forma similar al caso de equilibrio. Así, obtuvimos la gráfica final de este capítulo que confirma los cálculos teóricos del capítulo 4.12 acerca de la existencia de un teorema fluctuación-disipación para sistemas Markovianos en estado metaestable.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo 6

### Conclusiones

Basados en una definición formal de un estado metaestable para el caso de sistemas Markovianos, como la superposición del estado base  $\psi_0\{\bar{\sigma}\}$  más el primer excitado  $\psi_1\{\bar{\sigma}\}$  del operador maestro  $\hat{L}_0$  y sus respectivas propiedades, se mostró la validez de un teorema fluctuación-disipación para tiempos más cortos que el tiempo de nucleación del sistema. Este resultado es muy interesante, pues indica nuevamente el carácter de cuasiequilibrio del estado metaestable en cierto rango de tiempos.

Los tres términos de corrección que aparecen en el teorema fluctuación-disipación metaestable son consecuencia de que en la definición de estado metaestable dada por la Ec. (4.9) aparece el primer estado excitado de  $\hat{L}_0$ . Evaluamos también, el tamaño de estas correcciones y encontramos que el principal término de corrección está relacionado con la tasa de nucleación y su variación con el parámetro de perturbación.

La expresión matemática de susceptibilidad generalizada metaestable que encontramos fué obtenida a partir de la proporcionalidad entre el eigenestado base (de equilibrio) y el primer eigenestado excitado del operador maestro.

En el capítulo 5 estudiamos numéricamente un sistema bidimensional de espines (modelo de Ising), con la finalidad de confirmar nuestro resultado principal, es decir, la existencia de un teorema fluctuación-disipación para estados metaestables. Nuestros programas numéricos fueron probados exhaustivamente con resultados conocidos en el equilibrio y posteriormente se obtuvieron resultados para el caso en que se preparan condiciones iniciales metaestables.

Debido a que muchos sistemas tiene una dinámica Markoviana sobre escalas de tiempo suficientemente largas, estos resultados tienen un amplio

rango de aplicación. Una hipótesis fundamental fué la existencia de un estado excitado aislado del operador maestro cuyo eigenvalor asociado es muy cercano a cero. Ésto significa que la nucleación es un proceso físico muy lento, condición que es muy frecuente en la práctica.

Las consecuencias de la definición de estado metaestable que usamos en este trabajo, van más allá de los resultados que aquí se muestran. Por ejemplo, puede verse cómo se modifica la jerarquía BBGKY en equilibrio, debido también a los nuevos términos asociados con el primer eigenvector excitado de  $\hat{L}_0$ . Pero estos trabajos son objeto de estudios independientes.

Finalmente, un problema abierto es estudiar estados metaestables en sistemas donde no se satisface la condición de balance detallado, la cual desempeñó un papel clave en este trabajo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Apéndice A

### Modelo de dos espines acoplados.

En este apéndice mostramos un sistema que tiene las propiedades del modelo que desarrollamos en el capítulo 4. En particular, cumple

$$0 < \Omega_1 \ll \Omega_j \quad \text{para} \quad j \geq 2. \quad (\text{A.1})$$

El sistema a que nos referimos es el modelo de dos espines  $(\sigma_1, \sigma_2)$  con acoplamiento  $J$  en un campo magnético  $h_0$ , usando dinámica de Glauber. La forma de  $W_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'}$  que usamos es

$$W_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} = \frac{e^{-\beta \Delta E(\sigma_k)/2}}{2 \cosh(\beta \Delta E(\sigma_k)/2)}, \quad (\text{A.2})$$

donde  $\Delta E(\sigma_k)$ , es el cambio en la energía  $E$  debido al cambio de signo del espín  $\sigma_k$ . Notemos además que la forma de  $W_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'}$  que elegimos, respeta la forma general (3.8). En este sistema sólo hay cuatro posibles configuraciones  $\vec{\sigma}_i = (\sigma_1, \sigma_2)$  o microestados, que se muestran a continuación:

$i$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
0	1	1
1	1	-1
2	-1	1
3	-1	-1



La matriz asociada a la ecuación maestra correspondiente, cuyos elementos son las probabilidades de transición por unidad de tiempo  $W_{\bar{\sigma},\bar{\sigma}'}$ , de pasar de una configuración  $\bar{\sigma}_i$  a otra  $\bar{\sigma}_j$ , enumeradas según la tabla anterior, es:

$$\hat{L}_0 = \begin{pmatrix} -2a, & (1-a), & (1-a), & 0 \\ a, & (a-b-1), & 0, & (1-b) \\ a, & 0, & (a-b-1), & (1-b) \\ 0, & b, & b, & -2(1-b) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.3})$$

donde;

$$\begin{aligned} a &= \frac{e^{-\beta(J+h_0)}}{2 \cosh(\beta(J+h_0))} \\ b &= \frac{e^{\beta(J-h_0)}}{2 \cosh(\beta(J-h_0))} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Diagonalizando la matriz (A.3) se pueden encontrar los correspondientes eigenvalores  $\Omega_i$  y eigenestados  $\{\psi_i\}$ , los cuales son ortogonales respecto al producto interno definido en la Ec. (3.21)

$$\begin{aligned} \Omega_0 = 0; \quad \psi_0 &= \alpha_0 \begin{pmatrix} e^{\beta(J+2h_0)} \\ e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} \\ e^{\beta(J-2h_0)} \end{pmatrix}; \\ \Omega_1 = (-1-a+b); \quad \psi_1 &= \alpha_1 \begin{pmatrix} -\left(\frac{e^{2\beta J} + e^{2\beta h_0}}{e^{2\beta J} + e^{-2\beta h_0}}\right) \\ 1/2 \left(\frac{e^{2\beta h_0} - e^{-2\beta h_0}}{e^{2\beta J} + e^{-2\beta h_0}}\right) \\ 1/2 \left(\frac{e^{2\beta h_0} - e^{-2\beta h_0}}{e^{2\beta J} + e^{-2\beta h_0}}\right) \\ 1 \end{pmatrix}; \\ \Omega_2 = (-1+a-b); \quad \psi_2 &= \alpha_2 \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \end{aligned}$$

$$\Omega_3 = -2; \quad \psi_3 = \alpha_3 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

El factor  $\alpha_i$  que multiplica a cada eigenestado  $\psi_i$  es un factor de normalización tal que, bajo el producto punto (3.21), se satisface la relación de ortonormalidad de la Ec. (3.24).

Ahora bien, si en el ejemplo anterior, nosotros escogemos el conjunto de parámetros,  $h \ll 1$ ,  $J \gg 1$  y  $T \ll 1$ , tenemos que  $a \rightarrow 0$  y  $b \rightarrow 1$  de manera que los eigenvalores  $\Omega_1 \rightarrow 0$  y  $\Omega_2 \rightarrow -2$ , es decir, se separan acercándose a los eigenvalores extremos  $\Omega_0$  y  $\Omega_3$ , respectivamente. Esto pone de manifiesto la competencia que existe entre el acoplamiento de los espines con el campo y el acoplamiento entre ellos mismos. Los valores dados a los parámetros son tales que, dado que hay un fuerte acoplamiento entre espines  $J \gg 1$  y poca energía proporcionada por el baño térmico  $T \ll 1$ , el campo pequeño  $h \ll 1$  tarda mucho tiempo en lograr que un espín se oriente paralelo a él y es entonces que se genera un estado metaestable de larga duración, asociado con el eigenvalor  $\Omega_1$ . Lo anterior nos dice que en este ejemplo particular, se satisface una de las hipótesis del capítulo 4, que pide la existencia de un eigenvalor que, sin ser el de equilibrio, es lo suficientemente pequeño para que su eigenvector asociado decaiga muy lentamente. Sin embargo, con este modelo no es posible realizar mayores cálculos ya que el número de configuraciones que decae al estado metaestable o al de equilibrio no es despreciable con respecto al número de configuraciones metaestable y/o de equilibrio.

## Apéndice B

### Modelo de dos matrices maestras acopladas.

En este apéndice mostramos la propiedad (4.70),

$$\begin{aligned} \sum_{\{\bar{\sigma}\}_m} \psi_k(\bar{\sigma}) &= 0 \\ \sum_{\bar{\sigma} \notin \{\bar{\sigma}\}_m} \psi_k(\bar{\sigma}) &= 0, \quad \text{para } k \geq 2, \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

a orden cero, que cumplen los eigenestados excitados del operador  $\hat{L}_0$  y que fue usada al final del capítulo 4 para reducir la expresión de la susceptibilidad metaestable Ec. (4.74) a su forma final Ec. (4.82). Para cumplir nuestro objetivo, construiremos a partir de dos matrices maestras  $M$  y  $m$ , que actúan sobre espacios independientes  $A$  y  $B$  respetivamente, una nueva matriz maestra  $\mu_0$  de bloques cuyo estado base está doblemente degenerado. Los estados excitados de  $M$  y  $m$  no son normalizables debido a la propiedad (3.24) del capítulo 3:

$$\begin{aligned} \sum_A \phi_j(A) &= 0 \\ \sum_B \zeta_j(B) &= 0 \quad \text{para } j \geq 1, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

donde  $\phi_j$ ,  $\zeta_j$  son estados excitados de la matriz maestra correspondiente ( $M$  ó  $m$  respectivamente). Mientras que los estados excitados de la matriz  $\mu_0$  serán combinaciones lineales de éstos últimos y por lo tanto, cada uno de

ellos tiene la propiedad Ec. (4.70) al sumar sobre el subespacio  $A$  o  $B$  según corresponda en lugar de  $\bar{\sigma}_m$  o  $\bar{\sigma}_m \notin \{\bar{\sigma}_m\}$ . Posteriormente, perturbamos esta matriz para romper la degeneración del estado base con lo cual generamos un estado metaestable que cumple las hipótesis que hicimos en el capítulo 4. Finalmente, por teoría de perturbación degenerada se puede ver que los estados excitados se acoplan poco, por lo que estas correcciones las hemos despreciado en nuestro modelo ya que al introducirlas en la fórmula para la susceptibilidad metaestable, se vuelven de segundo orden.

Sean  $M$  y  $m$  dos matrices que caracterizan a ecuaciones maestras y por lo tanto tienen todas las propiedades que estudiamos en el capítulo 2. Estas matrices satisfacen ecuaciones de eigenvalor

$$\begin{aligned} M\phi_j &= \lambda_j\phi_j ; & (Z \in A) \\ m\zeta_j &= \gamma_j\zeta_j ; & (Z \in B), \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

respectivamente y suponemos que  $\lambda_j \neq \gamma_i$  para  $i, j \geq 1$ . Cada matriz actúa sobre espacios independientes  $A$  y  $B$ . Como mencionamos al principio, ambas matrices cumplen en particular las propiedades de matrices maestras Ec. (3.15) y existe entonces una solución de equilibrio para cada una de ellas:

$$\begin{aligned} M\phi_0 &= \lambda_0\phi_0 ; & \lambda_0 &= 0 \\ m\zeta_0 &= \gamma_0\zeta_0 ; & \gamma_0 &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Asimismo, cada conjunto de eigenvectores  $\{\phi_j\}$  y  $\{\zeta_j\}$  cumplen las propiedades (3.24). Esto significa, para los estados excitados ( $j \geq 1$ ):

$$\begin{aligned} \sum_A \phi_j(A) &= 0 \\ \sum_B \zeta_j(B) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Note que en el primer caso la suma es sobre el espacio fase accesible  $A$  del sistema representado por la matriz  $M$  y en el segundo caso la suma es sobre  $B$  que es el espacio fase accesible correspondiente a la matriz  $m$ .

Ahora construimos, a partir de lo anterior, una nueva matriz maestra por bloques como sigue:

$$\mu_0 = \begin{bmatrix} M & 0 \\ 0 & m \end{bmatrix}. \quad (\text{B.6})$$

La ecuación de eigenvalor que satisface  $\mu_0$  es:

$$\mu_0 \rho_k = \alpha_k \rho_k, \quad (\text{B.7})$$

y el correspondiente estado base asociado con  $\alpha_0 = 0$  está doblemente degenerado. Es decir, existe una familia de posibles estados base  $\rho_0^s$  y  $\rho_0^a$  que son ortogonales bajo el producto interno (3.21) definido sobre el espacio accesible total  $A + B$  y que son combinación lineal de los estados base  $\phi_0$  y  $\zeta_0$ :

$$\begin{aligned} \rho_0^s &= \begin{pmatrix} \eta \phi_0 \\ (1 - \eta) \zeta_0 \end{pmatrix} ; \\ \rho_0^a &= \sqrt{\eta(1 - \eta)} \begin{pmatrix} -\phi_0 \\ \zeta_0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Con  $\eta$  un parámetro por determinar. Asimismo dado que ninguno de los eigenvalores de los estados excitados de la matriz  $\mu_0$  está degenerado, los eigenestados  $\rho_k$ , para  $k \geq 2$  están dados por

$$\rho_k = \begin{cases} \begin{pmatrix} \phi_i \\ 0 \\ 0 \\ \zeta_j \end{pmatrix} & \text{si } \alpha_k = \lambda_i \\ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \zeta_j \end{pmatrix} & \text{si } \alpha_k = \gamma_j. \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

Estos estados cumplen:

$$\begin{aligned} \sum_{A+B} \rho_0^s &= 1 \\ \sum_{A+B} \rho_0^a &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

y

$$\sum_{A+B} \rho_k = 0 \quad \text{para } k \geq 2. \quad (\text{B.11})$$

Esto último se cumple debido a la propiedad de la Ec. (B.5) y, usando la Ec. (B.9) se tiene

$$\sum_A \rho_k = \sum_B \rho_k = 0, \quad \text{para } k \geq 2. \quad (\text{B.12})$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Por otra parte podemos expresar  $\rho_0^a$  en términos de  $\rho_0^b$  como

$$\rho_0^a = \begin{pmatrix} C_+ \eta \phi_0 \\ C_-(1-\eta)\zeta_0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.13})$$

donde  $C_+ = \sqrt{\frac{\eta}{(1-\eta)}}$  y  $C_- = -\sqrt{\frac{(1-\eta)}{\eta}}$  son las constantes de proporcionalidad entre  $\rho_0^a$  y  $\rho_0^b$  en los subespacios  $A$  y  $B$  respectivamente. Esto es una analogía con la relación de proporcionalidad entre el estado de equilibrio  $\psi_0$  y el primer estado excitado  $\psi_1$  cuyas constante de proporcionalidad son  $C_+ = G$  y  $C_- = -1/G$  en las zonas de equilibrio y metaestable respectivamente. En este caso  $G = \sqrt{\frac{\eta}{(1-\eta)}}$ .

Ya que hemos analizado con cuidado las propiedades de los eigenestados de la matriz  $\mu_0$ , suponemos ahora que la matriz maestra asociada a uno de nuestros sistemas puede ser expresada como

$$\mu = \mu_0 + \epsilon V \quad (\text{B.14})$$

Los elementos  $V_{i,j}$  son tales que la matriz  $\mu$  sigue siendo una matriz maestra. Según la teoría de perturbaciones las eigenfunciones de esta matriz, a primer orden, están dadas por

$$\psi_k = \rho_k + \epsilon \sum_{l \neq k} \frac{V_{l,k}}{\alpha_k - \alpha_l} \rho_l. \quad (\text{B.15})$$

Debido a este resultado y usando la propiedad de la Ec. (B.16) Se tiene que

$$\sum_A \psi_k = \sum_B \psi_k = 0 + O(\epsilon), \quad \text{para} \quad k \geq 2. \quad (\text{B.16})$$

Debido a lo anterior, la propiedad dada por la Ec. (4.70) se cumple a orden cero en  $\epsilon$ . Las contribuciones de orden mayor no son tomadas en cuenta pues al introducirlas en la fórmula de la susceptibilidad metaestable se multiplican por un factor del orden ( $\Omega_1 \ll 1$ ), el cual las convierte en correcciones aún más pequeñas.

## Apéndice C

### Reducción de la susceptibilidad metaestable.

Aquí deduciremos la Ec. (4.82) a partir de la Ecs. (4.80) y (4.81) usando (C.2) y (4.56).

Tomaremos la transformada inversa de Fourier-Laplace de  $\chi(s)$  para expresar la susceptibilidad en términos de funciones de correlación. La transformada de  $A_1$  es inmediata:

$$A_1(s) = \beta \mathcal{L} \left\{ \sum_{\{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'\}} B(\vec{\sigma}) \left[ \hat{L}_0 e^{\hat{L}_0 t} \delta_{\vec{\sigma}', \vec{\sigma}} \right] \left[ \frac{\partial E}{\partial h} (\psi_0 + G\psi_1) \right]_{\vec{\sigma}'} \right\}. \quad (\text{C.1})$$

Identificamos  $\left[ \hat{L}_0 e^{\hat{L}_0 t} \delta_{\vec{\sigma}', \vec{\sigma}} \right]$  con  $\dot{p}(\vec{\sigma}', t | \vec{\sigma}, t)$  ya que  $\hat{L}_0$  es un operador diferencial en el tiempo (ver Ec. (3.13)) y obtenemos el primer término del lado derecho de la Ec. (4.82). Aquí  $p^m = \psi_0 + G\psi_1$  indica que promediamos con un estado metaestable.

Por otra parte, para obtener la transformada de los términos restantes usamos el teorema de la convolución de Fourier-Laplace:

$$\mathcal{L}^{-1} [f(s)g(s)] = \int_0^t d\tau G(\tau) F(t - \tau), \quad (\text{C.2})$$

aplicado al producto que aparece en estos términos, nos lleva a:

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{(s - \hat{L}_0)(s - i\omega_0 + \Omega_1)} \right] = \int_0^t d\tau e^{\hat{L}_0 \tau} e^{-(\Omega_1 - i\omega_0)(t - \tau)} \quad (\text{C.3})$$

lo que da,

$$\begin{aligned}
 A_2(s) &= -\Omega_1 \beta \mathcal{L} \left\{ \sum_{\{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'\}} B(\bar{\sigma}) \hat{L}_0 \int_0^t d\tau e^{-(\Omega_1 - i\omega_0)(t-\tau)} \left[ e^{\hat{L}_0 \tau} \delta_{\bar{\sigma}', \bar{\sigma}} \left[ \frac{\partial E}{\partial h} (G\psi_1) \right]_{\bar{\sigma}'} \right] \right\}, \\
 A_3(s) &= \beta \Omega_1 \mathcal{L} \left\{ \sum_{\{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'\}} B(\bar{\sigma}) \left\{ \left[ e^{\hat{L}_0 t} \delta_{\bar{\sigma}', \bar{\sigma}} \right] - \Omega_1 \int_0^t d\tau e^{-(\Omega_1 - i\omega_0)(t-\tau)} \left[ e^{\hat{L}_0 \tau} \delta_{\bar{\sigma}', \bar{\sigma}} \right] \right\} \right. \\
 &\quad \left. \times \left[ \frac{\partial E}{\partial h} G\psi_1 \right]_{\bar{\sigma}'} \right\}, \\
 A_4(s) &= -\Omega_1 \mathcal{L} \left\{ \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial h} \sum_{\{\bar{\sigma}, \bar{\sigma}'\}} B(\bar{\sigma}) \left\{ \left[ e^{\hat{L}_0 t} G\psi_1 \right]_{\bar{\sigma}'} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \Omega_1 \int_0^t d\tau e^{-(\Omega_1 - i\omega_0)(t-\tau)} \left[ e^{\hat{L}_0 \tau} G\psi_1 \right]_{\bar{\sigma}'} \right\} \right\}. \tag{C.4}
 \end{aligned}$$

Haciendo un análisis de  $A_2$  similar al que se hizo con  $A_1$  obtenemos el tercer término de la Ec. (4.82) pero ahora promediando con  $G\psi_1$ . Puesto que esta función de peso no es una probabilidad, la interpretaremos en términos de la diferencia entre la distribución metaestable y la de equilibrio

$$p^m - p^e = (\psi_0 + G\psi_1) - \psi_0 = G\psi_1. \tag{C.5}$$

Finalmente los términos  $A_3$  y  $A_4$  se agrupan para dar el segundo término de la Ec. (4.82) quedando solamente términos de orden  $o(\Omega_1)$ .



## Apéndice D

### Sistema de $N$ espines desacoplados

En este apéndice obtenemos, usando la dinámica de Glauber, la función de autocorrelación de la magnetización, correspondiente a un sistema en equilibrio de  $N$  espines desacoplados sujetos a un campo magnético constante  $h_0$ .

Dado el sistema de  $N$  espines desacoplados, los cuales están sujetos a un campo magnético  $h_0$  y cuyos valores pueden ser  $\sigma_i = \pm 1$ , la función de autocorrelación de la magnetización se obtiene usando la fórmula (4.56)

$$\langle M(t)M(t+t') \rangle_\rho = \sum_{\{\bar{\sigma}\}} \rho(\bar{\sigma}, t) \sum_{i=1}^N \sigma_i \sum_{\{\bar{\sigma}'\}} p(\bar{\sigma}', t+t' | \bar{\sigma}, t) \sum_{j=1}^N \sigma'_j, \quad (\text{D.1})$$

donde hemos sustituido a  $B(\bar{\sigma}')$  por la magnetización del sistema  $M(\bar{\sigma}') = \sum_{j=1}^N \bar{\sigma}_j$  y  $\frac{\partial E}{\partial h} = M(\bar{\sigma}) = \sum_{i=1}^N \sigma_i$ , ya que la energía de un sistema de espines desacoplados, según el modelo de Ising, está dada por  $E = -h \sum_{i=1}^N \bar{\sigma}_i$ .

Introducimos ahora la dinámica de Glauber donde  $w_i(\bar{\sigma})$  es la probabilidad por unidad de tiempo de que el  $i$ -ésimo espín se voltee de  $\bar{\sigma}_i$  a  $-\bar{\sigma}_i$  mientras el resto de los espines permanecen momentáneamente fijos, con lo cual podemos reescribir la ecuación maestra (3.1) como

$$\frac{dp(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t)}{dt} = - \left[ \sum_i w_i(\sigma_i) \right] p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t) + \sum_i w_i(-\sigma_i) p(\sigma_1, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N, t), \quad (\text{D.2})$$

a su vez, ésta puede reducirse a

$$\frac{dp(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t)}{dt} = - \sum_i \sigma_i \sum_{\sigma'_i} w_i(\sigma'_i) p(\sigma_1, \dots, \sigma'_i, \dots, \sigma_N, t), \quad (\text{D.3})$$

con  $\sigma'_i = \pm \sigma_i$ . Esta última expresión de la ecuación maestra nos servirá para evaluar por partes la autocorrelación de la magnetización.

Comenzamos por evaluar la expresión para el valor promedio del  $j$ -ésimo espín

$$\langle \sigma'_j(t+t') \rangle = \sum_{\{\sigma'\}} p(\bar{\sigma}', t+t' | \bar{\sigma}, t) \sigma'_j, \quad (\text{D.4})$$

que aparece en Eq. (D.1) cuya condición inicial al tiempo  $t$ , por construcción, es  $\langle \sigma'_j(t) \rangle = \sigma_j$ . Si tomamos la derivada temporal de la Eq. (D.4) tenemos que

$$\frac{d\langle \sigma'_j(t') \rangle}{dt'} = -2 \sum_{\bar{\sigma}'} \sigma'_j w_j(\sigma'_j) p(\bar{\sigma}', t') = -2 \langle \sigma'_j(t') w_j[\sigma'_j(t')] \rangle, \quad (\text{D.5})$$

aquí hemos simplificado la notación usando  $\bar{\sigma}' = \sigma_1, \dots, \sigma'_i, \dots, \sigma_N$ .

Elegimos ahora una forma explícita de las probabilidades de transición por unidad de tiempo  $w_j(\sigma'_j)$  que simule apropiadamente, mediante dos parámetros  $\alpha$  y  $\gamma$ , la competencia que hay entre el acoplamiento de cada espín con el campo externo y la interacción entre espines vecinos

$$w_j(\sigma'_j) = \frac{1}{2} \alpha (1 - \gamma \sigma'_j). \quad (\text{D.6})$$

Los valores de estos parámetros se ajustan al cálculo numérico usando el mismo criterio del capítulo 5, esto es

$$w_j(\sigma'_j) = \begin{cases} e^{\Delta E(\sigma'_j)} & \text{para } \Delta E(\sigma'_j) > 0 \\ 1 & \text{para } \Delta E(\sigma'_j) < 0. \end{cases} \quad (\text{D.7})$$

En nuestro caso el cambio en la energía de este sistema cuando el  $j$ -ésimo espín se voltea es

$$\Delta E(\sigma'_j) = -2h_0\sigma'_j, \quad (\text{D.8})$$

de manera que

$$\begin{aligned} w_j(1) &= \frac{1}{2}\alpha(1 - \gamma) = e^{-2\beta h_0} \\ w_j(-1) &= \frac{1}{2}\alpha(1 + \gamma) = 1 \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

Este par de ecuaciones simultáneas con dos incógnitas pueden resolverse inmediatamente, encontrando que

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 + e^{-2\beta h_0} \\ \gamma &= \tanh(\beta h_0). \end{aligned} \quad (\text{D.10})$$

Con esta información podemos retomar la Eq. (D.5) y sustituir  $w_j(\sigma'_j)$  por su forma explícita (D.6) y así obtenemos

$$\frac{d\langle\sigma_j(t')\rangle}{dt'} = -\alpha[\langle\sigma_j(t')\rangle - \gamma], \quad (\text{D.11})$$

la cual al ser integrada, tomando en cuenta la condición inicial antes mencionada, da

$$\langle\sigma_j(t')\rangle = \gamma + [\sigma_j - \gamma]e^{-\alpha t'}. \quad (\text{D.12})$$

Hasta aquí hemos obtenido el valor promedio del  $j$ -ésimo espín como función del tiempo dada una condición inicial particular. Podemos ahora retomar la expresión completa para la autocorrelación de la magnetización Eq. (D.1) y sustituir los resultados de la Eq. (D.12). Con lo anterior reducimos la Eq. (D.1) a

$$\langle M(t)M(t+t') \rangle_\rho = \sum_{i,j} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_\rho e^{-\alpha t'} + \gamma \langle \sigma_i \rangle_\rho [1 - e^{-\alpha t'}]. \quad (\text{D.13})$$

Finalmente, recordemos que el subíndice  $\rho$  es una distribución arbitraria de probabilidad que en este caso es la distribución de probabilidad de equilibrio o distribución de Boltzman  $\rho = Z e^{\beta E(\vec{\sigma})}$  ya que nos interesa obtener la autocorrelación en equilibrio. Con esto se puede mostrar que

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$\begin{aligned}\langle \sigma_i \rangle_\rho &= \tanh(\beta h_0) \\ \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_\rho &= \tanh^2(\beta h_0).\end{aligned}\tag{D.14}$$

Usando lo anterior y el hecho que  $\sigma_i^2 = 1$  obtenemos la expresión para la autocorrelación de la magnetización

$$\langle M(t)M(t+t') \rangle_\rho = N^2 \tanh^2(\beta h_0) + N e^{-\alpha t'} [1 - \tanh^2(\beta h_0)].\tag{D.15}$$

Por último, el cálculo de esta autocorrelación supone en general que el valor promedio de la magnetización en equilibrio es cero. En este caso no tomamos inicialmente esta precaución, y el valor de equilibrio de la magnetización es  $\langle M \rangle_\rho = N \tanh(\beta h_0)$ . El hecho de que esta magnetización en equilibrio no sea cero da como consecuencia que debemos restar a la última expresión Eq. (D.15), el cuadrado de la magnetización en equilibrio por lo que el primer término de ésta se cancela. Asimismo el factor  $N$  se puede eliminar de la misma expresión para así obtener la autocorrelación de la magnetización por espín, con lo cual obtenemos la Eq. (5.8)

$$\langle M(t)M(t+t') \rangle_\rho = [1 - \tanh^2(\beta h_0)] e^{-\alpha t'}.\tag{D.16}$$

## Referencias

- [1] T. S. Grigera u N. E. Israeloff, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5038 (1999).
- [2] E.G.D. Cohen y G. Galavotti, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2694 (1995). *Jour. Stat. Phys.* **80**, 931 (1995).
- [3] D. Evans y D. Searles, *Phys. Rev. E*, **50E**, 1645 (1994).
- [4] L. F. Cugliandolo y J. Kurchan, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 173 (1993); *J. Phys. A* **27**, 5749 (1994).
- [5] R. Kubo, M. Toda, y N.Hashitsume, *Statistical Physics II* (Springer-Verlag, Berlín, 1991), 2nd ed.
- [6] H. Nyquist, *Phys. Rev.* **32**, 110 (1928).
- [7] A. Einstein, *Ann. Phys. (Leipzig)* **17**, 549 (1905).
- [8] J. W. Cahn, en *Critical Phenomena in Alloys, Magnets, y Superconductors*, McGraw-Hill, ed. por R.E. Mills, E.Ascher y R.J. Jaffee, 1971.
- [9] O. Penrose y J. Lebowitz, *J. Stat. Phys* **3**, 211, (1971).
- [10] Tang Chao, Hiizu Nakanishi y J. S. Langer, *Phys. Rev. A* **40**, 995-1003, (1989).
- [11] V. A. Kirillin, V. V. Sichev y A.E. Sheindlin, *Termodinámica Técnica*. Editorial MIR-MOSCU, segunda edición, 1986.
- [12] J. S. Langer, *Ann Phys.* **65**, 53-86, (1971).
- [13] J. S. Langer, M. Bar-on y Harold D. Miller, *Phys. Rev. A* **11**, 1417-1429, (1975).

- [14] J. S. Langer y A. J. Schwartz, *Phys. Rev. A* **21**, 918-958, (1980).
- [15] B. Gaveau y L.S. Schulman, *J. Math. Phys.* **37**, 3897-3932, (1996).
- [16] B. Gaveau y L.S. Schulman, *Phys. Let. A* **229**, 347-353, (1997).
- [17] D. Capocaccia, M. Cassandro y E. Olivieri, *Commun. Math. Phys.* **39**, 185, (1974).
- [18] M. Cassandro y E. Olivieri, *J. Stat. Phys.* **17**, 229, (1977).
- [19] G. L. Sewell, *Phys. Rep.* **57**, 307-342, (1980).
- [20] J. Van der Waals, Thesis (Leiden, 1873). (No publicada.)
- [21] W. L. Bragg y L. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.* **A145**, 699, (1934).
- [22] H. Yamauchi y D. de Fontaine en *Order-disorder transformations in alloys*. Ed. por H. Warlimont, Springer, Berlín, 1974.
- [23] M. Volmer y A. Weber, *Z Phys. Chem.* **119**, 277-301, (1926).
- [24] R. Becker y W. Döring, *Ann. der Phys.* **24**, 719-752, (1935).
- [25] W. Döring, *Z Phys. Chem.* **36**, 371, (1937).
- [26] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**, 405, (1931).
- [27] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **65**, 117, (1944).
- [28] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294-307, (1963).
- [29] K. Kawasaki, *Phys. Rev.* **145**, 224, (1966).
- [30] K. Kawasaki, en *Phase transitions and critical phenomena*, Vol. 2. Ed. por C. Domb y M.S. Green. Academic Press, New York, 1972.
- [31] H. B. Callen, *Termodinámica*. Ed. AC, Madrid, 1981.
- [32] J. C. Maxwell, *Scientific Papers*. Ed. por W.D. Niven, Dover, New York, 1965. pp. 425.
- [33] T. Bak y J. L. Lebowitz, *Phys. Rev.* **B1**, 1138, (1963).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- [34] O. Penrose y J.L. Lebowitz, *J. Math. Phys.* **7**, 98, (1966).
- [35] O. Penrose y J.L. Lebowitz, *Towards a rigorous molecular theory of metastability, en "Fluctuation Phenomena"*, *Studies in Stat. Mech.* Vol. 7, (E.W. Montroll y J.L. Lebowitz, Eds.), pp.293-340, North-Holland, Amsterdam, 1979.
- [36] E. B. Davies, *Proc. London Math. Soc.* **45**, 133-150, (1982).
- [37] E. B. Davies, *J. London Math. Soc.* **26**, 541-556, (1982).
- [38] E. B. Davies, *J. Func. Anal.* **46**, 373-386, (1982).
- [39] E. B. Davies, *J. Stat. Phys.* **27**, 657-675, (1982).
- [40] E. B. Davies y Ph. A. Martin, *Helv. Phys. Acta* **54**,106-130, (1981).
- [41] B. Gaveau y L. S. Schulman, *J. Phys. A* **20**, 2865, (1987).
- [42] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd. edition. Ed. por Jhon Wiley & Sons, 1987.
- [43] C. N Yang, *Phys. Rev.* **85**, 809, (1952).
- [44] K. Binder y H. Müller-Krumbhaar, *Phys. Rev.* **B9**, 2328-2353, (1974).
- [45] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*. Ed. por Pergamon Press, 1993.
- [46] H. S. Wio, *An introduction to schocastic processes and Non-Equilibrium Statistical Physics* World Scientific, 1994.
- [47] W. Brenig, *Statistical Theory of Heat. Non-Equilibrium Phenomena*, Springer, 1989.
- [48] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 570-586, (1957).
- [49] R. Kubo, *Some Aspects of the Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes*, University of Colorado Lectures in Theoretical Physics. Interscience Publishers, New York, 1959. Vol. 1, pp.120.
- [50] Kubo R., *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255, (1966).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- [51] S. Franz y H. Rieger, *J. Stat. Phys.* **79**, 749 (1995); E. Marinari, G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi y j.j. Ruiz-Lorenzo, *J. Phys. A* **31**, 2611 (1998).
- [52] A. Barrat, *Phys. Rev. E* **57**, 3629 (1998).
- [53] H. Yoshino, *Phy. Rev. Lett.* **81**, 1493 (1998).
- [54] Sellito, cond-mat/9804168.
- [55] G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3660 (1997). J. L. Barrat y W. Kob, *EuropHys. Lett.* **46**, 637 (1999).
- [56] D. A. Stariolo y S. A. Cannas, *Phys. Rev. B* **60**, 3013 (1999).
- [57] S. Franz, M. Mézard, G. Parisi y L. Peliti, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1758 (1998).
- [58] N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, 1992.
- [59] L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*. Ed. por University of Texas Press, Austin, 1980.
- [60] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. LaLoë, *Quantum Mechanics*, Vol. I. Ed. por Jhon Wiley & Sons, 1977.
- [61] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. LaLoë, *Quantum Mechanics*, Vol. II. Ed. por Jhon Wiley & Sons, 1977.
- [62] Gilbert Strang, *Algebra Lineal y sus Aplicaciones*. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. 1986.
- [63] Shang Keng Ma, *Statistical Mechanics*. Ed. por World Scientific Publishing, 1985.
- [64] Topics in Current Physics, Vol. 7. Monte Carlo Methods in Statistical Physics. Editor: K. Binder, 2nd. edition, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 1986.
- [65] R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16**, pp.67, (1965).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



- [66] Pablo G. Debenedetti, *Metastable Liquids*. Princenton University Press, Princenton, New Jersey, 1996.
- [67] Ben Noble y James W. Daniel, *Algebra Lineal Aplicada*. Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. 1989.
- [68] R. Bellman, *Introducción al Análisis Matricial*. Ed. Reverté. S.A.
- [69] J. S. Langer, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 973, (1968).
- [70] J. S. Langer, *Phys. Rev. A*, **21**, 948, (1980).
- [71] E. Oran Brigham, *The Fast Fourier Transform*. Ed. por Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1974.
- [72] C. J. Tranter, *Transformadas Integrales en la Física Matemática*. Manuales UTEHA No. 213. Grupo Noriega Editores, México, D.F. 1991, México.
- [73] P. Hsu Hwei, *Análisis de Fourier*, Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. Wilmington, Delaware, E.U.A., 1987.
- [74] D. McQuarrie, *Statistical Mechanics*. Ed. por HarperCollinsPublishers Inc., U.S.A. 1976.
- [75] D. N. Zubarev, P. J. Shepherd, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*. Ed. por P. Gray y Shepherd P.J., New York, 1974.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Fluctuation-Dissipation Theorem for Metastable Systems

G. Báez,<sup>1,2,\*</sup> H. Larralde,<sup>1</sup> F. Leyvraz,<sup>1</sup> and R. A. Méndez-Sánchez<sup>1</sup><sup>1</sup>Centro de Ciencias Físicas UNAM, AP 48-3, 62210, Cuernavaca, Morelos, México<sup>2</sup>Laboratorio de Sistemas Dinámicos, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, AP 21-267, Coyoacán 04000, México D.F., México

(Received 25 July 2002; published 2 April 2003)

We show that an appropriately defined fluctuation-dissipation theorem, connecting generalized susceptibilities and time correlation functions, is valid for times shorter than the nucleation time of the metastable state of Markovian systems satisfying detailed balance. This is done by assuming that such systems can be described by a superposition of the ground and first excited states of the master equation. We corroborate our results numerically for the metastable states of a two-dimensional Ising model.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.135701

PACS numbers: 64.60.My, 05.40.-a

There have been many efforts to extend the concepts and methods used to describe systems in equilibrium to systems which are not in equilibrium but are either stationary or evolve very slowly [1,2]. A particular class of "slowly evolving" out of equilibrium systems are those which are in a metastable state and, due to their ubiquity, their characterization is of special interest. Usually it is thought that the macroscopic properties of a metastable system can be treated as if it were in equilibrium. In particular, even relations such as the fluctuation-dissipation theorem (FDT) [3–5] are generally assumed to be valid for systems in a metastable state. However, metastable systems are actually far from equilibrium and there is no reason to expect the validity of this theorem for such systems, even if their evolution is very slow. Indeed, the FDT does not apply to systems such as finite-range spin glasses, domain growth processes, structural glasses, and others (see Ref. [6] and references therein). In this Letter we use a dynamical approach to show why it is justified to apply results from equilibrium to metastable states for the case of Markovian stochastic dynamics, and we derive the FDT for these systems from the microscopic dynamics.

Since the phenomenology of metastable states has been assumed to be similar to that of equilibrium systems, most of the efforts have focused on understanding the mechanisms by which a system decays from the metastable state to equilibrium by nucleation processes (growing of a second phase) [7–11]. However, a theory for the description of metastable states *per se* is still lacking [12]. This is partly because the phenomenon of metastability is a relative and rather complicated concept [13]. Penrose and Lebowitz [11] made a detailed characterization of the principal properties observed in the behavior of systems in a metastable state, which can be summarized as follows: In a metastable state, a system behaves similarly to a hypothetical pure thermodynamic phase, although the intensive parameters have values such that the equilibrium state would consist of a different phase or a coex-

istence of different phases. When the system is isolated, the metastable state remains for a very long time. The response to small and slow perturbations leads to small and reversible changes in the systems. For large or rapid changes, the system may escape irreversibly from the metastable state. Beyond qualitative characterizations, there is not a clear and general definition of metastability [14]. In this work we use a definition of a metastable state similar to that introduced by Davies [15,16] for Markovian systems satisfying detailed balance, in terms of the eigenvectors of the corresponding time independent master equation [17]. Using this definition and the Kubo formalism for linear response theory [3–5], we obtain a metastable fluctuation-dissipation theorem valid for times short compared with the nucleation time of the system.

In the following we limit ourselves to the dynamics of Markovian systems with a finite (possible large) number of states. Those can be described by a master equation to which we associate an operator  $\hat{L}_0$ .

$$\dot{P}(t) = \hat{L}_0 P(t). \quad (1)$$

If the system is characterized by a set of discrete random variables  $\vec{\sigma}$ , then  $P(t)$  is a vector of components  $p(\vec{\sigma}, t)$  which correspond to the probability that the system is in the state specified by  $\vec{\sigma}$  at time  $t$ . When Eq. (1) is solved by separation of variables, we obtain the time independent master equation

$$\hat{L}_0 \psi_j = -\Omega_j \psi_j, \quad (2)$$

where  $\Omega_j$  and  $\psi_j$  are the eigenvalues and eigenvectors of  $\hat{L}_0$ , respectively. Because of conservation of probability there exists a stationary solution  $\psi_0(\vec{\sigma})$  associated to the eigenvalue  $\Omega_0 = 0$ , namely,  $\psi_0(\vec{\sigma}) = p^e(\vec{\sigma})$ . Here  $p^e$  is the Boltzmann probability distribution of the system in the equilibrium state, which we assume to be the only stationary solution of the master equation. If detailed balance holds then  $\hat{L}_0$  is self-adjoint with respect to the

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

following internal product,

$$(R, Q) = \sum_{\vec{\sigma}} \frac{R(\vec{\sigma})Q(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma})}, \quad (3)$$

with  $R$  and  $Q$  two arbitrary functions with finite norm [18]. For  $R = \psi_0$  and  $Q = \psi_j$ , Eq. (3) implies  $\sum_{\vec{\sigma}} \psi_j(\vec{\sigma}) = \delta_{0,j}$ , i.e.,  $\psi_0(\vec{\sigma})$  is normalized and  $\psi_{j \neq 0}(\vec{\sigma})$  sum to zero.

We assume now that it is possible to choose the parameters of the system in such a way that one of the eigenvalues of  $\hat{L}_0$ , labeled by  $-\Omega_1$ , corresponds to a decay that is much slower than the observational times. This is  $0 < \Omega_1 \ll 1 \ll \Omega_j$ , for  $j \geq 2$ , in appropriate units. This assumption means that we neglect the case of having several different metastable states. The extension to finitely many metastable states is straightforward, but not the one to systems with a divergent number of metastable states (glasses, spin glasses, etc.).

Let us now prepare the system in any configuration  $\vec{\sigma}'$ . Since the set of eigenfunctions is complete (as follows from the self-adjointness of  $\hat{L}_0$ ), we can represent the corresponding probability distribution as

$$\delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} = \psi_0(\vec{\sigma}) + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\psi_j(\vec{\sigma}')\psi_j(\vec{\sigma})}{\psi_0(\vec{\sigma}')}, \quad (4)$$

and hence, for  $1/\Omega_2 \ll t \ll 1/\Omega_1$ , one gets a nearly stationary state (which essentially does not vary in time for  $t \ll 1/\Omega_1$ ),

$$e^{L_0 t} \delta_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} \approx \psi_0(\vec{\sigma}) + G(\vec{\sigma}')\psi_1(\vec{\sigma}), \quad (5)$$

where  $G(\vec{\sigma}') = \psi_1(\vec{\sigma}')/\psi_0(\vec{\sigma}')$ . That the right-hand side (r.h.s) of Eq. (5) is a probability distribution follows from the norm and positivity preserving properties of  $\exp(L_0 t)$ . When  $G(\vec{\sigma}') \ll 1$ , the state given by Eq. (5) is the equilibrium state, since the second term in the r.h.s is negligible. On the other hand, when  $G(\vec{\sigma}') \gg 1$  the state is sharply localized in a zone of configurations  $\{\vec{\sigma}\}'_m$  (hereafter, the metastable zone) and very small outside this zone. Then, this quasistatic probability distribution represents the metastable state. Notice that in this situation  $G$  is independent of  $\vec{\sigma}'$  since any configuration prepared within the metastable zone is expected, on physical grounds, to evolve into the same intermediate metastable state  $p^m(\vec{\sigma})$ . The case  $G(\vec{\sigma}') \sim 1$ , leads to configurations which have comparable probabilities of evolving into either the equilibrium or metastable state. We assume that this set of "saddle points" is negligible compared to the sets of both, equilibrium and metastable configurations.

Now consider a system which can be prepared in a metastable initial state described by

$$p^m(\vec{\sigma}) = \psi_0(\vec{\sigma}) + G\psi_1(\vec{\sigma}); \quad G \gg 1. \quad (6)$$

As  $p^m(\vec{\sigma})$  is negligible outside the metastable zone, we

approximate  $p^m(\vec{\sigma})$  as

$$p^m(\vec{\sigma}) \approx \begin{cases} \psi_0(\vec{\sigma}) + G\psi_1(\vec{\sigma}), & \text{for } \vec{\sigma} \in \{\vec{\sigma}\}'_m, \\ 0, & \text{for } \vec{\sigma} \in \{\vec{\sigma}\}'_{\bar{m}}. \end{cases} \quad (7)$$

with  $G \gg 1$ . The last equation coincides with the definition of the metastable state given by Davies [15,16], where the reader can find greater detail.

Using the definition of  $G$  and the fact that it is constant within the metastable zone one gets  $\psi_1(\vec{\sigma}) = G\psi_0(\vec{\sigma})$  for  $\vec{\sigma} \in \{\vec{\sigma}\}'_m$ . On the other hand, using that  $p^m(\vec{\sigma}) = 0$  outside the metastable zone, we get  $\psi_1(\vec{\sigma}) = -1/G\psi_0(\vec{\sigma})$  for  $\vec{\sigma} \notin \{\vec{\sigma}\}'_m$ . Thus, the first excited state  $\psi_1(\vec{\sigma})$ , and hence, the metastable state, is specified in terms of the equilibrium distribution for (almost) all configurations of the system since it is locally proportional to the Boltzmann distribution in both metastable and nonmetastable zones. The proportionality coefficients are given by  $G$  and  $-1/G$ , respectively.

This simple picture of metastability allows us to go beyond the description of the distributions characterizing the metastable states. In particular, we now derive a FDT through linear response theory for these states. We now consider the perturbed master equation,

$$\dot{P} + hP\dot{1} = (\hat{L}_0 + h e^{i\omega t} \hat{L}_1)(P + hP_1), \quad (8)$$

where  $\hat{L}_1$  is the perturbative term generated by an oscillatory external field and  $P$  is the probability distribution in the absence of the perturbing external field, whose evolution is described by Eq. (1).

Now, if the system is initially in its metastable state—described by Eq. (6)—after some algebra we obtain the following general expression for the changes in the probability distribution  $P_1(\vec{\sigma}, t)$ , to first order in  $h$ ,

$$P_1(\vec{\sigma}, t) = h \int_0^t e^{L_0(t-t')} \hat{L}_1[\psi_0(\vec{\sigma}) + G\psi_1(\vec{\sigma})] e^{i\omega t'} dt' + h \int_0^t e^{L_0(t-t')} \hat{L}_1 G\psi_1(\vec{\sigma}) e^{i\omega t'} (e^{-\Omega_1 t'} - 1) dt'. \quad (9)$$

This expression is exact for all times. Since  $\hat{L}_1$ ,  $\psi_0$ , and  $\psi_1$  are independent of  $t'$ , the integrations are trivial. Expanding  $P_1(\vec{\sigma}, t)$  in the basis of eigenvectors of  $\hat{L}_0$ , the equilibrium case is recovered for  $t \rightarrow \infty$ . For times  $t \ll 1/\Omega_1$ , the second integral vanishes and the first integral yields the total change of the probability distribution starting from the metastable initial condition.

We introduce for any  $\rho$  the following notation:

$$\langle B(t) \rangle_\rho = \sum_{\vec{\sigma}} B(\vec{\sigma}) \rho(\vec{\sigma}, t). \quad (10)$$

We can calculate the changes of the average value of any physical quantity  $B(\vec{\sigma})$  as  $\langle B(t) \rangle_{P_1}$ , where  $P_1$  is taken from Eq. (9).

By taking the corresponding Laplace-Fourier transform of  $\langle B(t) \rangle_{P_1}$ , we can define [19] the metastable susceptibility of the system as

$$\chi(s) = \sum_{\vec{\sigma}} B(\vec{\sigma}) \sum_j \psi_j(\vec{\sigma}) \left\{ \frac{(\psi_j, \hat{L}_1(\psi_0 + G\psi_1))}{(s + \Omega_j)} - \frac{\Omega_1(\psi_j, \hat{L}_1 G\psi_1)}{(s + \Omega_j)(s + \Omega_1 - i\omega)} \right\}. \quad (11)$$

Then, in linear approximation, the metastable susceptibility consists of two terms. The first term is similar to

$$\hat{L}_1 \psi_i(0) = -\hat{L}_0 \frac{\partial \psi_i}{\partial h} \Big|_{h=0} - \Omega_i(0) \frac{\partial \psi_i}{\partial h} \Big|_{h=0} - \frac{\partial \Omega_i}{\partial h} \Big|_{h=0} \psi_i(0). \quad (12)$$

We substitute Eq. (12) in the scalar products of Eq. (11) and use the appropriate proportionality between  $\psi_i(\vec{\sigma})$  and  $\psi_0(\vec{\sigma})$ . We then split the sum over  $\vec{\sigma}$  in a sum over the stable zone and one over the metastable zone [see Eq. (7)], noting that if the system has a metastable state as defined above, then the higher excited states satisfy  $\sum_{\vec{\sigma}_m} \psi_j(\vec{\sigma}_m) = \sum_{\vec{\sigma} \in (\vec{\sigma}_m)} \psi_j(\vec{\sigma}) = 0$ , for  $j \geq 2$ . This must be the case as  $\sum_{\vec{\sigma} \in (\vec{\sigma}_m)} P(\vec{\sigma}, t) = 1$  for times shorter than the nucleation time  $1/\Omega_1$ .

We now define  $E(\vec{\sigma})$  as the energy of the system appearing in the Boltzmann distribution and introduce, for each probability distribution  $\rho(\vec{\sigma}, t)$ , the following dynamical correlation

$$\left\langle \hat{B}(t) \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{\rho} = \sum_{\vec{\sigma}} \frac{\partial E(\vec{\sigma})}{\partial h} \rho(\vec{\sigma}, t) \sum_{\vec{\sigma}'} B(\vec{\sigma}') \dot{\rho}(\vec{\sigma}', t | \vec{\sigma}, t), \quad (13)$$

where  $\dot{\rho}(\vec{\sigma}', t | \vec{\sigma}, t)$  is the conditional probability that the configuration  $\vec{\sigma}'$  occurs at time  $t'$  given that it was in  $\vec{\sigma}$  at time  $t$ . After several pages of algebra one then gets for the metastable susceptibility

$$\chi(s) = \beta \mathcal{L} \left[ \left\langle \hat{B}(t) \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle_{\rho_m} + \Omega_1 \Delta \left\langle B(t) \frac{\partial}{\partial h} (E - kT \ln \Omega_1) \right\rangle + \Omega_1 \int_0^t d\tau e^{i\omega(t-\tau)} \Delta \left\langle B(t) \frac{\partial E}{\partial h} \right\rangle + o(\Omega_1) \right], \quad (14)$$

where  $\beta = 1/kT$  and  $\Delta \langle A \rangle = \langle A \rangle_{\rho_m} - \langle A \rangle_{\rho'}$ .

To obtain the metastable fluctuation-dissipation theorem it is enough to show that the second and third terms in Eq. (14) vanish as the coexistence curve is approached (first order correction in  $\Omega_1$ ). Since  $B(t)$  and  $\hat{B}(t)$  remain bound, the terms related to them are negligible because  $\Omega_1 \ll 1$ . Indeed, the principal correction is given by the term of the order of  $\partial \ln \Omega_1 / \partial h$ . Since  $\Omega_1$  is the nucleation rate [10], it is given roughly by  $\exp(-\beta W)$  where  $W$  is the nucleation barrier. Usually  $W$  is roughly  $R_c^d - 1$ , where  $R_c$  is the critical droplet radius and diverges algebraically as the supersaturation  $h_0$  goes to zero. Here the total strength of the external field is given by the fixed initial field  $h_0$  plus the perturbation  $h$  ( $h_0$  in the Ising model is the external magnetic field). From this it follows that  $\partial \Omega_1 / \partial h$  also diverges algebraically in  $h$ , whereas  $\Omega_1$  goes to zero as a stretched exponential. Thus we have established the central result of this work, a fluctuation-dissipation theorem for the metastable states.

In order to check the FDT for metastable states, we will show that the susceptibility obtained by perturbing the metastable state of a two-dimensional Ising model with a magnetic field of fixed frequency agrees with that obtained by taking the Fourier-Laplace transform of the correlations of the fluctuations in the metastable state, given by the first term in the r.h.s. of Eq. (14). Our

the equilibrium case, but this time the initial condition is the probability distribution of the metastable state. The second is a memory term corresponding to a convolution with the external field.

We now define  $\psi_i(h)$  as the eigenfunctions of the operator  $L_0 + h\hat{L}_1$ . To first order in  $h$  we have the following relation connecting  $\hat{L}_1 \psi_i(0)$  with the derivatives of  $\psi_i(h)$  with respect to  $h$ :

programs where proved checking the well known FDT in equilibrium (see Fig. 1). We obtained the autocorrelation of the magnetization by a Monte Carlo simulation for a two-dimensional Ising model evolving by Glauber dynamics [17] on a square lattice with periodic boundary conditions. The set of external parameters (temperature  $T$ , coupling  $J$ , and static magnetic field  $h_0$ ) was chosen to give long-lived metastable states ( $\sim 10^4$  Monte Carlo time steps per spin) when starting with all spins opposite to the magnetic field. As suggested in Refs. [20,21], we used  $T = \frac{2}{3} T_c J$ , where  $T_c$  is the critical temperature and  $J$  is the coupling between nearest neighbor spins. The external magnetic field  $h_0$  was chosen by trial. For all calculations we allowed the system to evolve until a long-lived state opposite to the field was reached. Then we computed the average of the fluctuations of the magnetization with respect to the metastable equilibrium value, over a set of 100 realizations.

In Fig. 1 we show the magnetic susceptibilities as a function of the frequency. The open squares correspond to the classical magnetic susceptibility for the equilibrium state, obtained by the definition of linear response theory. The crosses correspond to the same quantity for the metastable state. Both quantities were averaged over ten realizations. The dashed lines correspond to the

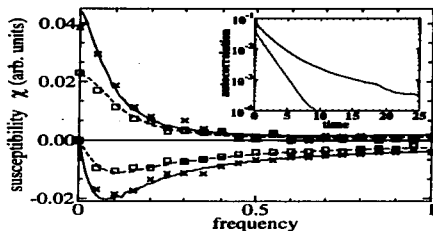


FIG. 1. Magnetic susceptibility for a two-dimensional Ising model with  $10^4$  spins; temperature  $T = 1.52$ , external magnetic field  $h_0 = 0.1$ , and coupling  $J = 1$ . As usual, the real part is the positive quantity and the imaginary part is the negative quantity. The crosses correspond to the metastable computation by the perturbative method and the open squares to the corresponding equilibrium computation. The solid lines and the dashed lines were obtained by transforming the metastable and equilibrium autocorrelations of the magnetization. The inset shows the autocorrelation of the magnetization. The solid lines and the dashed lines correspond to the metastable and equilibrium correlations, respectively.

equilibrium magnetic susceptibility computed using Laplace-Fourier transformation of the corresponding autocorrelations (per spin) of the magnetization given in the inset (dashed line). Finally, the solid lines correspond to the magnetic susceptibility obtained by transforming the appropriate autocorrelation function in the metastable state (continuous line in the inset). We find the same good level of agreement for the equilibrium and metastable cases. It is interesting to observe that the behavior of the correlations is very different in both cases.

In summary, by using a formal definition of a metastable state for the case of Markovian systems with a finite number of states we have shown that the FDT indeed holds for times shorter than the nucleation time. We also evaluated the size of the leading corrections. Since many systems have Markovian dynamics on sufficiently long time scales, this result has quite a broad range of applicability. A crucial hypothesis was the existence of one single low-lying excited state of the operator  $L_0$ . This means that nucleation is the slowest physical process, a condition often satisfied in practice. Detailed calculations and numerical simulations will be given elsewhere [22].

We thank A. L. Salas-Brito for reading the manuscript. G. Báez acknowledges the support of the CONACyT (Project No. 32173-E) and DGAPA-UNAM (Project No. IN-112200).

\*Electronic address: baez@fis.unam.mx

- [1] F. Sciortino and P. Tartaglia, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 107 (2001).
- [2] A. F. Izmailov and A. S. Myerson, *Physica (Amsterdam)* **267A**, 34 (1999).
- [3] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570 (1957).
- [4] R. Kubo, in *Some Aspects of the Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes*, University of Colorado Lectures in Theoretical Physics (Interscience Publishers, New York, 1959), Vol. 1, p. 120.
- [5] R. Kubo, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966).
- [6] T. S. Grigera and N. E. Israeloff, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5038 (1999).
- [7] M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **119**, 277 (1926).
- [8] W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **145**, 699 (1934).
- [9] R. Becker and W. Döring, *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, 719 (1935).
- [10] J. S. Langer, *Ann. Phys. (N.Y.)* **41**, 108 (1967).
- [11] O. Penrose and J. L. Lebowitz, *J. Stat. Phys.* **3**, 211 (1971).
- [12] O. Penrose and J. L. Lebowitz, in *Fluctuation Phenomena*, edited by E. W. Montroll and J. L. Lebowitz, Studies in Statistical Mechanics (North-Holland, Amsterdam 1979), Vol. 7.
- [13] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids* (Princeton University, Princeton, 1996).
- [14] E. J. Neves and R. H. Schonmann, *Commun. Math. Phys.* **137**, 209 (1991).
- [15] E. B. Davies and Ph. A. Martin, *Helv. Phys. Acta* **54**, 106 (1981).
- [16] E. B. Davies, *Proc. London Math. Soc.* **45**, 133 (1982); *J. London Math. Soc.* **26**, 541 (1982); *J. Stat. Phys.* **27**, 657 (1982).
- [17] R. J. Glauber, *J. Math. Phys. (N.Y.)* **4**, 294 (1963).
- [18] N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- [19] Notice that this definition uses Fourier-Laplace instead of Fourier transform since the metastable states decay for  $t \rightarrow \infty$ .
- [20] J. D. Gunton and M. Droz, in *Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States*, Lecture Notes in Physics (Springer-Verlag, Berlin, 1983), Vol. 183.
- [21] S.-K. Ma, *Statistical Mechanics* (World Scientific, Philadelphia, 1985).
- [22] G. Báez *et al.* (to be published).