



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**CINETICA DE TRANSFORMACION
DE FASES PARA SISTEMAS
CONSERVADOS**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JOSE CAMPOS TERAN

México, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE: DR. ALBERTO ROBLEDO NIETO.
VOCAL: DR. AUSTER VALDERRAMA CANO.
SECRETARIO: DRA. CARMEN VAREA GILABERT.
1er. SUPLENTE: DRA. MARIA EUGENIA COSTAS BASIN.
2o. SUPLENTE: M. en C. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO DE FÍSICA. UNAM

ASESOR DEL TEMA:


DRA. CARMEN VAREA GILABERT.

SUSTENTANTE:


JOSÉ CAMPOS TERÁN.

Podrá la razón excluir de su discurso y aun de su consideración todo lo que no sea claramente explicable en su origen, medible en su extensión, previsible en su funcionamiento y expresable mediante un sistema de fórmulas racionales, pero aunque no sepamos explicarlo ni medirlo, ni preverlo o controlarlo, existen el dolor y la enfermedad, el terror y la imaginación, el amor, la locura y la muerte; existen las esperanzas y los presentimientos, los sueños y los delirios, lo demoníaco y lo divino.

William Ospina, "Los románticos y el futuro".

*El hombre es un dios cuando sueña
y sólo un mendigo cuando piensa.*

Hölderlin. "Hyperión".

*Quien ha pensado lo más hondo
ama lo más vivo.*

Hölderlin. "Sócrates y Alcibiades".

*Un día vinieron por los judíos
y no dije ni hice nada
Un día vinieron por los musulmanes
y no dije ni hice nada
Un día vinieron por mí
y nadie dijo ni hizo nada.*

Anónimo. Bosnia-Herzegovina.

Dedico esta Tesis

A mis Padres, por todo su amor y cariño, y por ser a quienes debo todo lo que soy y todo lo que seré.

A mis hermanos, por todo su amor y amistad.

A mi "Abuela" Carmen, por todo su amor y paciencia conmigo.

A toda mi familia por su amor y comprensión.

A mis "hermanos" Toño y Pablo, por todos los momentos que hemos pasado y por todos los momentos que se pasaremos juntos. Gracias por su amor y amistad.

A David, por brindarme una amistad incondicional y porque sin él no hubiera podido alcanzar ni realizar muchas de las metas que me he propuesto.

A todos mis amigos que me han logrado soportar, pero en especial a Polo, Leo, Homero, Ricardo "Richi", Eric y Alejandro "Lupo".

A la Dra. Varea, por toda su paciencia, y por todo lo que me ha enseñado y espero seguir aprendiendo.

ÍNDICE.

	Página.
Introducción	1
Cap. 1. Transiciones de Fase.	6
1.1. Aspectos Generales.	6
1.2. Diagramas de Fases y Orden de Transición.	7
1.3. Estados Estables y Metaestables.	9
1.4. Modelo de Ising Campo Medio.	12
Cap. 2. Fenómenos de Superficie: Mojado y Premojado.	20
2.1. Introducción.	20
2.2. Descripción del Fenómeno.	21
2.3. Aspectos Teóricos Generales.	26
2.4. Mojado y Premojado en el Modelo.	31
2.4.1. Mojado.	31
2.4.2. Premojado.	38
Cap. 3. Cinética de Transición de Fase.	41
3.1. Introducción.	41
3.2. Modelo.	45
Cap. 4. Resultados.	53
Conclusiones.	83

INTRODUCCIÓN.

Este trabajo de tesis está dedicado al estudio de un modelo que describe una gran variedad de clases de transiciones de fase de primer orden. Estas incluyen fenómenos como son la nucleación, descomposición espinodal, crecimiento en etapas tardías y maduración. Aquí se considera, que el sistema es rápidamente enfriado de una fase en un estado de equilibrio térmico a otra fase en un estado de no equilibrio (metaestable o inestable) dentro de la curva de coexistencia del diagrama de fases del sistema [ver Fig. 1].

El sistema que es llevado hasta alguno de estos puntos gradualmente evolucionará desde este estado de no equilibrio hacia un estado de equilibrio que consiste de dos fases en coexistencia. Esto se lleva a cabo debido al desarrollo de fluctuaciones espaciales que llevan al sistema inicialmente homogéneo a través de una secuencia de estados altamente inhomogéneos los cuales están bastante alejados del equilibrio, además estas fluctuaciones se caracterizan por desarrollar una serie de patrones muy peculiares.

El problema de formación de patrones, de fluidos en coexistencia, forzados por gradientes de temperatura o de concentración, es de reciente interés tanto teórico como experimental¹. Es un problema que conjunta diferentes aspectos de estudios modernos en lo que se ha dado por llamar *fluidos complejos*; es decir, son sistemas fuera del equilibrio cuya descripción microscópica es complicada, se cree que la gran variedad de fenómenos asociados tienen un origen no lineal y además exhiben una morfología muy rica, cuya caracterización apenas se empieza a entender. Estos problemas, en los que tenemos

¹Guntton J. D., San Miguel M. and Sahni P. S., 1983, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol. 8, ed C Domb and J L Lebowitz.

interés, quedan fuera de la física tradicional en la que las perturbaciones sobre los sistemas se realizan sobre modelos lineales.

Esta riqueza de morfología se presenta en situaciones experimentales, tales como el crecimiento dendrítico en fluidos de diferente viscosidad, la solidificación direccional y la formación de celdas en las intercaras de cristales líquidos, las transiciones de fase superficiales en surfactantes, los estados laberínticos en líquidos ferroeléctricos, etc.

Por lo tanto el estudio de los patrones en sistemas que espontáneamente intentan alcanzar el equilibrio nos provee de un fascinante ejemplo de un fenómeno no lineal y fuera de equilibrio. En nuestro caso, dado que el estado final está en un equilibrio termodinámico sus propiedades son, en principio, bien conocidas. Además para el fenómeno que queremos estudiar existen modelos simples de la energía libre bien definidos.

En la teoría clásica de las transiciones de fases uno distingue dos diferentes tipos de inestabilidad que caracterizan las primeras etapas de la separación de fases. La primera es una inestabilidad en contra de fluctuaciones localizadas (como gotas) y de amplitud finita que llevan al decaimiento inicial de un estado metaestable. El grado de crecimiento de estas gotas es descrita por la teoría de *nucleación homogénea*. La segunda es una inestabilidad en contra de fluctuaciones no localizadas (longitudes de onda grandes) y de amplitud infinitesimal que llevan al decaimiento de un estado inestable. A este proceso se le conoce como *descomposición espinodal*.

A pesar de la gran cantidad de estudios experimentales y teóricos de las transiciones de fase de primer orden y sus fenómenos asociados como son la nucleación y la descomposición espinodal todavía no existe una teoría que nos de un completo entendimiento de sus principios. Y dada la gran cantidad y variedad de sistemas (como los

mencionados anteriormente) que presentan este tipo de fenómenos es que su estudio es de gran importancia.

El estudio de estos fenómenos casi siempre se había realizado tomando en cuenta el bulto del sistema y es el propósito de esta tesis realizar el estudio cinético de la transformación de fases para estos sistemas en presencia de paredes. Aquí realizamos un estudio sistemático de los posibles efectos de mojado en las etapas tempranas de una transformación de fases. Ball y Essery² realizaron algo similar restringiéndose al estudio de la descomposición espinodal cerca de la composición crítica y como se verá sus resultados, en esta región parecen ser semejantes a los nuestros.

Es sólo recientemente que se ha presentado un interés creciente en el área de los efectos de mojado en fenómenos fuera de equilibrio. Se han observado nuevos fenómenos tales como la descomposición espinodal dirigida por la superficie³, mojado durante la descomposición espinodal⁴, nucleación de mojado y estados metaestables de superficie y formación de multicapas⁵.

En este trabajo se seleccionó el modelo de cinética de Cahn⁶ con parámetro de orden conservado en un modelo de Ising en mallas. Este modelo fué resuelto numéricamente mediante simulaciones en computadora las cuales tienen la ventaja en contraste con los experimentos reales de que uno puede trabajar con sistemas simples o complejos y evitarse todos los problemas que usualmente están presentes en los sistemas reales. Anteriormente una de las desventajas era el "tiempo de máquina" pero ésto no fue problema en nuestro

²R. C. Ball y R. L. Essery, *Spinodal Decomposition and Pattern Formation near Surfaces*, J. Phys. Condens. Matter, **2**, 10303 (1990).

³R. L. Jones, L. Norton y E. Kramer, F. Bates y P. Wiltzius, *Surface-Directed Spinodal Decomposition*, Phys. Rev. Lett., **66**, 1326 (1991).

⁴B. M. Law, *Nucleated Wetting Layers*, Phys. Rev. Lett., **69**, 1781 (1992).

⁵D. Bonn, H. Kellay, y G. H. Wegdam, *Wetting and Layering in Critical Binary Fluid Mixtures*, J. Chem. Phys., **99**, 7115 (1993).

⁶J. W. Cahn, *Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems.*, J. Chem Phys., **42**, 93 (1965).

caso dadas las facilidades de equipo de cómputo que existe en el Instituto de Física de la UNAM, que fue donde se desarrolló este trabajo.

Es conveniente aclarar que este trabajo se realizó conjuntamente con el trabajo de tesis de David Frago Osorio cuya única diferencia es la selección del modelo de la cinética. David desarrolló el estudio de la cinética de Ginzburg-Landau⁷ de parámetro de orden no conservado. La tesis está dividida en cuatro capítulos de la siguiente manera:

Capítulo 1: Transiciones de Fase. En este capítulo se explica de una manera general lo que es una transición de fases y sus características, así como también se explica el modelo de Ising campo medio el cual utilizaremos para describir a nuestro sistema.

Capítulo 2: Fenómenos de Superficie: Mojado y Premojado. En nuestro sistema hemos incluido campos de superficie y queremos estudiar el efecto que tiene el fenómeno de mojado sobre la cinética de transformación de fases. Como necesitamos referirnos al diagrama de fases de mojado y sus propiedades, en este capítulo se explica de manera general la teoría de mojado y además se explican los cambios que hay que tomar en cuenta en nuestro modelo debido a la introducción de las paredes. Aquí se calcula y se describe el diagrama de fases de mojado del modelo utilizado. Es decir, se localizan las transiciones de mojado y premojado en el espacio de los campos termodinámicos, temperatura, interacciones de superficie y campos de superficie.

Capítulo 3: Cinética de Transición de Fase. Aquí se desarrollan y se explican, de una manera más extensa, la nucleación y la descomposición espinodal de bulto mostrando todas sus características de acuerdo a nuestro modelo y a la cinética empleada.

Capítulo 4: Resultados. En este capítulo se muestran y explican las diferentes situaciones experimentales que se simularon numéricamente.

⁷V. L. Ginzburg y L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 20, 1064 (1950).

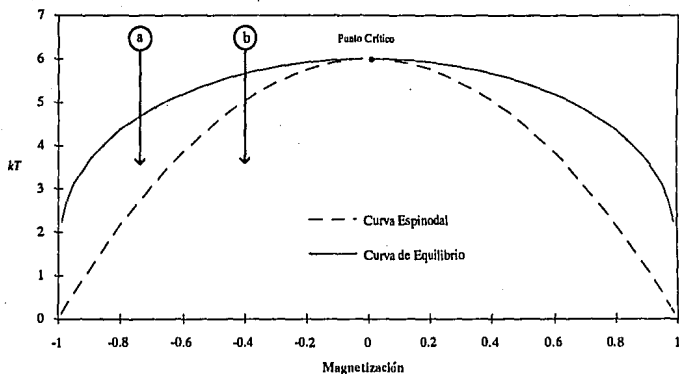


Fig. 1 Se muestra la curva de equilibrio o de coexistencia y la curva espinodal para un sistema magnético. El punto (a) representa el enfriamiento a un estado metaestable y el punto (b) a uno inestable.

1

TRANSICIONES DE FASE.

1.1. ASPECTOS GENERALES.

En el estudio del comportamiento fisicoquímico de sistemas muy diversos se ha observado un cierto carácter universal. Así sistemas aparentemente distintos y complejos se pueden describir con los mismos conceptos que además tienen ciertas características en común con modelos simples idealizados. El ejemplo más claro se encuentra, quizás, en el estudio de las propiedades termodinámicas de sistemas que exhiben transiciones de fase y fenómenos críticos. Estos sistemas, entre los que podemos mencionar imanes, fluidos puros y multicomponentes, cristales líquidos, microemulsiones, polímeros, cerámicas superconductoras, aleaciones metálicas, etc., sufren de anomalías en alguna de sus propiedades termodinámicas que son equivalentes en la vecindad de una transición o de un punto crítico.

La ebullición del agua, la pérdida del carácter magnético de un imán al calentarlo, la adquisición del carácter superfluido del helio líquido a bajas temperaturas, etc., son ejemplos de cambios de estado cuyas características básicas están determinadas por la naturaleza de la variación de un potencial termodinámico que los describe con respecto a los parámetros externos, como son la temperatura y la presión. Además se sabe que el comportamiento de las propiedades de respuesta de un sistema frente a tales variaciones puede ser de varios tipos y determina la posibilidad de coexistencia de dos o más fases distintas. Sin embargo, es clara la manifestación de la presencia de fenómenos muy similares entre sí.

Para mayor claridad, podemos tomar el siguiente ejemplo. Si tenemos agua líquida, tan común y corriente como la que sale del grifo de la casa, a temperatura ambiente y a la presión atmosférica, y la enfriáramos hasta que se congele o en el sentido contrario la calentáramos hasta vaporizarla, en ambos casos, el agua sufre un cambio brusco en sus propiedades, es decir, sufre una transición de fase. Cualitativamente estamos hablando ya sea de una transición líquido-sólido o bien de una transición líquido-vapor.

En una transición de fase siempre se presentan modificaciones drásticas de propiedades tales como la densidad, la magnetización, la capacidad calorífica, la susceptibilidad magnética, la compresibilidad o la conductividad eléctrica entre otras. De esta manera al modificar los parámetros externos de un sistema, acercándonos a un punto de transición, se obliga al mismo a desplazarse buscando alcanzar su estado de equilibrio, a través de los diferentes estados accesibles al sistema.

1.2. DIAGRAMAS DE FASES Y ORDEN DE TRANSICIÓN

Para tener una idea clara de la disposición de las transiciones de fase para un sistema bajo diferentes parámetros externos, se suele utilizar una gráfica en la que se delimitan zonas de estabilidad, líneas de equilibrio de fases, puntos críticos, etc. en el espacio de esos parámetros externos. Esto se denomina como **diagrama de fases** [ver Fig.1.1].

Como se ve en la figura anterior, las líneas sólidas normalmente representan transiciones de fase, a lo largo de las cuales coexisten dos fases en las que las *densidades termodinámicas* (como la densidad o la magnetización) pueden no tener valores idénticos. Además estas densidades no son funciones continuas de los parámetros externos asociados al cruzar una de las líneas de coexistencia, en este caso hablamos de transiciones de primer orden.

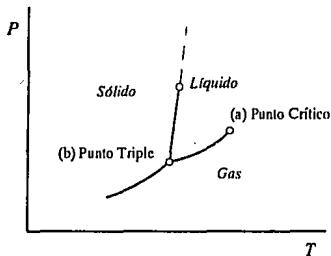


Fig. 1.1 Diagrama de fases característico. En el espacio de los campos termodinámicos P y T , para un sistema que presenta transiciones de fase de primer orden (líneas sólidas) y orden superior (líneas punteadas). Se indican las regiones de estabilidad de cada fase.

Además, en los diagramas de fase se tienen otros puntos extraordinarios por ejemplo en los que coexistan más de dos fases (b), existan cambios en el orden de transición o señalen el inicio de regiones en las cuales no es posible establecer distinción alguna entre fases, y al que se le conoce como punto crítico (a) (Fig. 1.1). En sistemas complejos pueden existir puntos multicríticos, regiones de coexistencia de fases y líneas de coexistencia de fases siguiendo la regla de Gibbs. Cabe mencionar que el esquema de clasificación es completamente general y que todo sistema se puede representar con él.

En la Fig. 1.1 utilizamos líneas punteadas para indicar transiciones de fases de mayor orden, es decir, a través de las cuales todas las densidades termodinámicas varían continuamente. Ahí no existen fases en coexistencia pero si hay divergencias en las susceptibilidades que son las derivadas de las densidades termodinámicas con respecto a los parámetros externos. Es usual llamar a estos parámetros externos, como la temperatura, el campo magnético, etc., *campos termodinámicos*.

Así cuando cambiamos las variables intensivas independientes como P , T , de un sistema, nosotros podemos alcanzar valores de estas variables en donde puede ocurrir un cambio de fase. En tales puntos los potenciales químicos de las fases deben ser iguales para que estos estados puedan coexistir.

La energía libre de Gibbs es el potencial termodinámico que se encuentra fuertemente relacionado al potencial químico, por lo tanto en una transición de fase la energía libre de Gibbs de cada una de las fases debe tener el mismo valor, y sus derivadas con respecto a la densidad deben ser iguales. Sin embargo esta restricción no se aplica en las otras primeras derivadas parciales de la energía libre, por ejemplo $V = -(\partial G/\partial P)_{T,n_i}$ y $S = (\partial G/\partial T)_{P,n_i}$.

El comportamiento de estas derivadas se usa para clasificar las transiciones de fase. Si las derivadas anteriores son discontinuas en el punto de transición (esto es, si la variable extensiva V y la entropía tienen diferentes valores en las dos fases), entonces la transición es llamada de *primer orden*. Si las derivadas anteriores son continuas en la transición pero los términos derivativos de orden mayor son discontinuos, entonces la transición de fase es continua y el orden de la transición lo dará el término derivativo en el cual se haga discontinuo.

1.3. ESTADOS ESTABLES Y METAESTABLES.

Para hablar de una transición en un contexto termodinámico, será conveniente enfocarnos en un sistema con un potencial termodinámico con dos mínimos locales que representan los dos posibles estados estables accesibles al sistema y que se encuentran separados por una región intermedia inestable. Lo cual está definido por los requerimientos de equilibrio y estabilidad acostumbrados $dS = 0$ y $d^2S < 0$, en un conjunto microcanónico.

De esta manera si el potencial termodinámico tuviera la forma que se muestra en la Fig.1.2, el mínimo absoluto corresponderá al estado estable, mientras que el otro mínimo será el correspondiente a un estado metaestable.

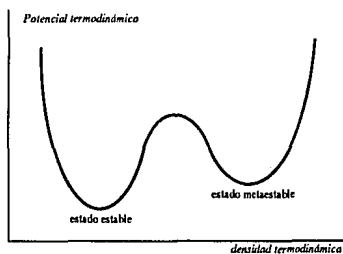


Fig. 1.2 Estados de equilibrio. Se representa esquemáticamente una posible forma del potencial termodinámico y sus posibles estados con respecto a una densidad termodinámica.

En sistemas reales existen fluctuaciones sobre las variables extensivas que ocurren continua y espontáneamente y es a través de éstas que el sistema explora los diferentes estados accesibles al mismo. De lo anterior una de tales fluctuaciones puede ser lo suficientemente grande que puede llevar al sistema por arriba del máximo inestable y encontrar el mínimo local secundario. Aunque su estancia es efímera, dado que cualquier otra fluctuación regresará al sistema al estado inicial estable, si el mínimo secundario se encuentra bastante alejado del mínimo absoluto y con una barrera intermedia bastante alta y en el cual las fluctuaciones a otro estado sean mínimas, el sistema puede quedar confinado en dicho punto al cual se le conoce como estado metaestable, llegando a resultar en un estado efectivo de equilibrio. Cabe mencionar que en algún momento puede existir una fluctuación que lleve al sistema a descubrir su verdadero estado de equilibrio.

Un ejemplo en el que se pueden observar experimentalmente estos estados metaestables es el de las curvas de magnetización contra campo magnético en ferromagnetos con histéresis. En estos materiales la magnetización se puede describir por dos curvas. Una demagnetizando desde campos magnéticos grandes positivos y otra en sentido contrario. En la Fig.1.3 se muestra una curva de histéresis típica en la que se

observan magnetizaciones positivas para campos magnéticos negativos, estos estados son metaestables.

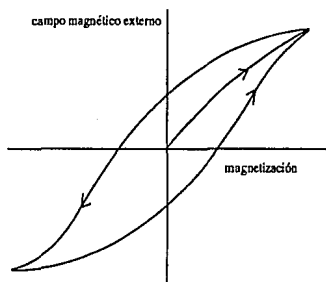


Fig. 1.3 Histéresis magnética. Las histéresis magnéticas son un ejemplo en el que se encuentran estados metaestables al variar el campo magnético externo.

Además usando un potencial termodinámico en función de una densidad, podemos observar que existe una temperatura en la cual se da el cambio de estabilidad de ambos mínimos, es decir, una temperatura de transición en la cual ambos estados son igualmente accesibles al sistema y que corresponde al punto de equilibrio en el cual las fases implicadas se encuentran en coexistencia (Fig. 1.4).

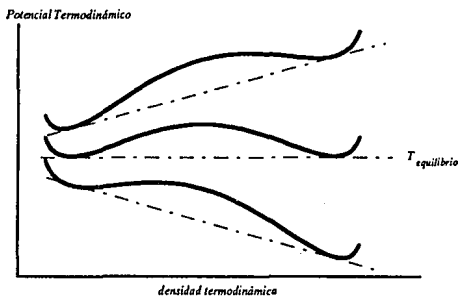


Fig. 1.4 Diferentes estados de equilibrio al variar la temperatura.

1.4. MODELO DE ISING CAMPO MEDIO

Las características universales de los fenómenos antes mencionados han permitido que muchas de sus propiedades hayan podido extraerse de un solo modelo teórico, el **modelo de Ising**⁸, que de manera directa o a través de sus generalizaciones, ha guiado y dominado durante años la investigación básica en el campo de las transiciones de fase.

Desarrollado alrededor de 1920 debido a la necesidad de encontrar una manera de reproducir adecuadamente la magnetización espontánea que a bajas temperaturas es característica de los sistemas ferromagnéticos, desde entonces este modelo ha sido utilizado para modelar desde imanes hasta polímeros, desde sistemas micelares hasta vidrios de espín, aunque en términos más precisos, el modelo de Ising simula un "dominio" en una sustancia ferromagnética.

La versatilidad del modelo de Ising permite reinterpretarlo en diferentes formas y utilizarlo para estudiar una gama amplia de sistemas que aunque aparentemente no tienen ninguna relación entre sí, manifiestan una transición de fase.

El modelo supone que el sistema físico en estudio se puede representar en un arreglo espacial de N partículas distribuidas sobre una malla regular, es decir el modelo es discreto y no continuo. Dentro de la malla fijamos en cada vértice una partícula, la cual tiene asociado un momento magnético. En forma equivalente se dice que a cada punto de la malla se le asocia una variable escalar, el espín σ_i con dos valores accesibles $+1$ y -1 .

Además, se considera que sólo hay interacción entre primeros vecinos, por lo que se maneja una constante de acoplamiento J , cuyo signo determina la naturaleza magnética

⁸Huang K., *Statistical Mechanics*, 2a. ed., John Wiley and Sons., cap. 14 (pags. 341-367).

del sistema. Cuando J es positiva la energía potencial favorecerá una configuración en la que todas las moléculas tengan la misma orientación de espín, es decir, un estado ferromagnético. En caso contrario, J negativa, la configuración favorecida tendrá espines alternados, por lo que se habla de un estado antiferromagnético.

De esta forma, para cualquier alineación en el sistema de espines, cada par de moléculas vecinas contribuirá a la energía de interacción total con un término de la forma $-J \sigma_i \sigma_j$. Además el sistema estará sujeto a la acción de un campo magnético externo H , de forma que la energía total para una configuración dada es

$$E_{\text{conf.}} = -J \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j - H\mu \sum_i \sigma_i \quad (1.1)$$

en donde μ es el momento magnético por partícula.

Escribiendo la expresión para la función de partición de nuestro sistema:

$$Z = \sum_{\text{conf.}} e^{-\beta E_{\text{conf.}}} \quad (1.2)$$

en donde $\beta = 1/kT$, siendo k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, podemos derivar todas las funciones termodinámicas que se requieran para estudiarlo. para ello es necesario realizar una suma sobre todas las posibles configuraciones accesibles al sistema.

Para mayor facilidad podemos reescribir la energía potencial de interacción, y por lo tanto la función de partición, en términos del número de moléculas con cierto espín y de los distintos pares en el sistema quedándonos la siguiente expresión

$$E_{\text{conf.}} = -J(N_{00} + N_{11} - N_{01}) + \mu H(N_0 - N_1) \quad (1.3)$$

en donde N_0 es el número de moléculas con espín $\sigma_i = +1$ y N_1 el número de moléculas con espín $\sigma_i = -1$. N_{00} , N_{11} , y N_{01} representan el número de pares de primeros vecinos del

tipo $(++)$, $(--)$ y $(+-)$ respectivamente y el número total de puntos en la malla es $N = N_0 + N_1$.

La expresión anterior se puede simplificar si aplicamos las reglas asociadas a toda malla regular, las que se representan como

$$\begin{aligned} qN_0 &= N_{01} + 2N_{00} \\ qN_1 &= N_{01} + 2N_{11} \end{aligned} \quad (1.4)$$

en donde q es el número de coordinación de cualquier punto de la malla, es decir, el número de primeros vecinos de cualquier sitio o de cualquier celda. A partir de las relaciones anteriores tenemos que

$$E_{\text{conf}} = -J\left(\frac{1}{2}qN_1 - 2N_{01}\right) + \mu H(2N_0 - N_1) \quad (1.5)$$

y por tanto, la función de partición correspondiente será

$$Z = e^{\beta N(\frac{1}{2}qJ - \mu H)} \sum_{N_0=0}^N e^{-\beta \mu N_0} \sum_{N_{01}=0}^{qN/2} g_N(N_0, N_{01}) e^{-2\beta \mu N_{01}} \quad (1.6)$$

donde $g_N(N_0, N_{01})$ establece el número de posibles configuraciones de N con una energía potencial E_{conf} asociada.

Es interesante hacer notar que si en la suma de la función de partición, reemplazamos cada espín hacia arriba por uno hacia abajo y viceversa, y al mismo tiempo H es reemplazado por $-H$, cada término permanece inalterado. Como para toda configuración de espines hay un arreglo correspondiente con los espines invertidos, entonces la función de partición es invariante frente a la transformación $H \rightarrow -H$ y $m \rightarrow -m$, donde m es la magnetización.

En este momento el problema estaría resuelto si fuéramos capaces de evaluar de manera exacta la función $g_N(N_0, N_{01})$ en términos de sus variables independientes.

Nosotros vamos a utilizar la **aproximación de campo medio**⁹ que a pesar de su sencillez nos permite extraer la información física más relevante.

El método de campo medio es una de las maneras más simples de abordar el problema y es de gran utilidad ya que da una idea aproximada del comportamiento cualitativo del fenómeno. La aproximación consiste en suponer que una partícula cualquiera en el sistema se encuentra sujeta a un campo de interacción promedio, calculado como una media estadística aplicada a todas las posibles configuraciones de sus vecinos.

Una manera bastante utilizada para aplicar este concepto consiste en suponer un sistema constituido por N_0 y N_1 partículas en equilibrio, a temperatura constante. Si el conjunto de partículas forma una mezcla ideal, el número de posibles configuraciones en una distribución al azar sobre N puntos de la malla es¹⁰

$$W = \binom{N}{N_0} = \frac{N!}{N_0! N_1!} \quad (1.7)$$

La probabilidad de encontrar N_{00} , N_{11} y N_{01} pares de partículas se puede calcular como

$$\frac{N_{00}}{\frac{1}{2}qN} = \left(\frac{N_0}{N}\right)^2, \quad \frac{N_{11}}{\frac{1}{2}qN} = \left(\frac{N_1}{N}\right)^2, \quad \frac{N_{01}}{\frac{1}{2}qN} = \left(\frac{N_0}{N}\right)\left(\frac{N_1}{N}\right) \quad (1.8)$$

donde $qN/2$ es el número total de pares de partículas en el sistema. Estas expresiones toman en cuenta que la única preferencia que puede manifestar el sistema por una configuración dada es la que proporciona el azar. La aproximación de campo medio en

⁹Rodney J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press, 1988, caps. 3 y 4.

¹⁰Domb C., *Adv. Phys.*, 9, 149 (1960).

este caso, consiste en suponer que las ecs. 1.7 y 1.8 se cumplen a pesar que haya interacción entre partículas.

Aplicando las condiciones anteriores, la energía configuracional del sistema puede escribirse como

$$E_{\text{config}} = \left(\mu H - \frac{qJ}{2} \right) N + \frac{2qJN_0N_1}{N} + 2\mu H N_1 \quad (1.9)$$

y si introducimos el espín por partícula $m = (N_0 - N_1)/N$ o magnetización promedio por sitio, tenemos que:

$$E_{\text{config}} = N \left(\mu H m - \frac{1}{2} q J m^2 \right). \quad (1.10)$$

Dado que la entropía está dada por

$$S = k \ln W = k \ln \left(\frac{N!}{N_0! N_1!} \right) \quad (1.11)$$

que para N muy grande se reduce a

$$S = -kN \left\{ \frac{1}{2}(1+m) \ln \left[\frac{1}{2}(1+m) \right] + \frac{1}{2}(1-m) \ln \left[\frac{1}{2}(1-m) \right] \right\} \quad (1.12)$$

Por lo tanto ya podemos construir la energía libre de Helmholtz por partícula $f = F/N = (E - TS)/N$, y en consecuencia

$$\beta f = \frac{1}{2}(1+m) \ln(1+m) + \frac{1}{2}(1-m) \ln(1-m) - \frac{1}{2} \beta q J m^2 - \beta \mu H m \quad (1.13)$$

Los estados de equilibrio para este sistema estarán dados por la ecuaciones que satisfacen la condición de minimización de este potencial termodinámico:

$$\frac{\partial(\beta f)}{\partial m} = 0 \quad (1.14)$$

es decir

$$\frac{\partial(\beta f)}{\partial m} - \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1+m}{1-m}\right) - \beta(qJm - \mu H) = 0 \quad (1.15)$$

o

$$\ln\left(\frac{1+m}{1-m}\right) = 2\beta(qJm - \mu H) \quad (1.16)$$

Utilizando esta última ecuación es posible encontrar los valores de m que corresponden a los estados de equilibrio del sistema. De la misma forma a partir de la última ecuación y recordando que la condición de estabilidad o metaestabilidad de una fase está dada, para un ferromagneto, por $(\partial^2 G / \partial m^2)_{T,H} > 0$, podemos encontrar el límite de metaestabilidad, esto es, cuando $(\partial^2 G / \partial m^2)_{T,H} = 0$, esta condición se puede representar como una curva $m = m(T)$ en el espacio (m,T) llamada la *espinodal*. A partir de estas condiciones podemos detectar las regiones de coexistencia, la curva espinodal y construir los diagramas de fases asociados [ver Fig. 1.5].

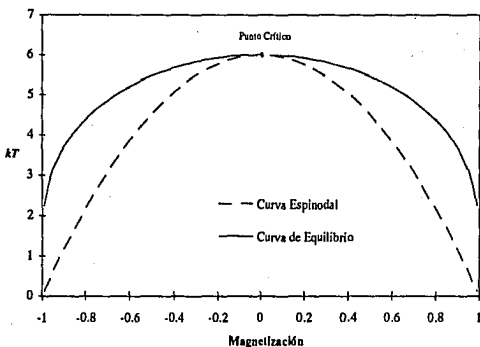


Fig. 1.5 Diagrama de equilibrio del modelo de Ising

En la Fig. 1.6 se presenta un diagrama de fases característico de un sistema magnético. Supongamos que tenemos un imán y lo calentamos hasta una temperatura suficientemente elevada, de manera que los momentos magnéticos de las moléculas que lo constituyen pierdan el estado ordenado original. Al alcanzar dicho estado, la magnetización del imán es cero, y se dice que el sistema es paramagnético. Si enfriamos nuevamente, podremos alcanzar una temperatura T_c a partir de la cual el sistema vuelve a mostrar una magnetización neta diferente de cero, a tal temperatura se le conoce como **Temperatura de Curie**.

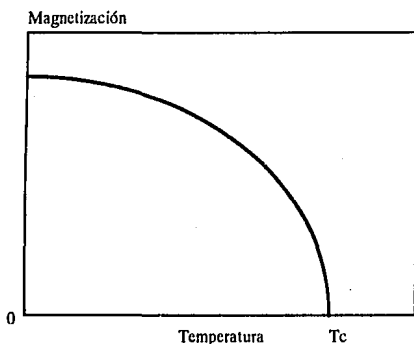


Fig. 1.6 Diagrama de equilibrio de un ferromagneto

En tal punto, el material se torna ferromagnético (lo que en el modelo de Ising correspondería a que J fuera positiva). Este fenómeno de transición, en el caso ferromagnético, es el resultado del alineamiento de los momentos magnéticos de cada partícula del imán.

Otra de las posibles aplicaciones que tiene el modelo de Ising, es aquella en la que representa el comportamiento de una aleación binaria o el de un gas de malla.

En tales casos, el campo magnético externo original juega un papel similar al de un potencial químico. En la Fig. 1.7 se muestra un diagrama de fases en el espacio $\mu - T$, en el cual se muestra la curva de coexistencia de fases en equilibrio.

Es muy común construir diagramas $T - m$ en el modelo de Ising, que son los $T - \rho$ para una solución binaria, en donde ρ es la densidad de uno de los componentes de la mezcla en equilibrio.

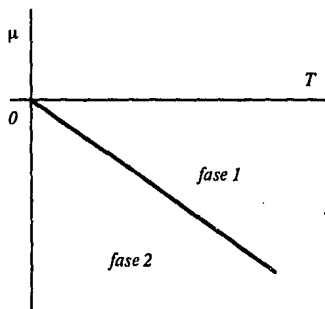


Fig 1.7 Diagrama de fases μ vs. T .

2 FENÓMENOS DE SUPERFICIE: MOJADO Y PREMOJADO

2.1 INTRODUCCIÓN

La experiencia cotidiana nos ha enseñado que algunos líquidos forman una gota frente a un sustrato sólido, mientras otros no: se esparcen en la superficie, es decir mojan a la pared.

Muchos de los procesos prácticos y tecnológicos requieren del esparcimiento de un líquido sobre un sólido, como son los casos de adhesión, corrosión, detergencia, fricción, lubricación o en los cuales ciertas reacciones químicas son promovidas selectivamente (catalizadores). El líquido, por ejemplo puede ser una pintura, un lubricante, una tinta o un tinte, etc. En lo referente al sólido, éste puede ser una superficie simple o estar finamente dividida, como sucede en el caso de suspensiones, medios porosos o en fibras.

Dada la gran cantidad de situaciones en las que se presenta el fenómeno de mojado resulta de gran importancia su investigación, debido a que sin un entendimiento profundo del fenómeno es muy difícil el diseño o perfeccionamiento de nuevos materiales y procesos tecnológicos.

A través de dicho proceso de investigación es que hemos aprendido que la capacidad de un líquido para mojar una superficie sólida depende de las características físicas y químicas de los sistemas con superficies en contacto. Así, tenemos que el agua moja con facilidad ciertos materiales como el vidrio, la porcelana y varios otros metales. Sin embargo el agua no moja a ciertos materiales como el teflón, el polietileno, el grafito, etc.

Es importante mencionar que en todos estos fenómenos superficiales, existe una gran sensibilidad de las propiedades de mojado, de un sistema particular, cuando se añaden nuevos componentes químicos (como puede ser la presencia de contaminantes) o se varían las condiciones físicas (defectos en la superficie sólida, temperatura etc.). Esta característica ha sido aprovechada en forma práctica en el desarrollo de agentes tensoactivos (como jabones y detergentes) que mejoran las propiedades de mojado del agua.

2.2 DESCRIPCIÓN DEL FENÓMENO

La formación de gotas líquidas sobre un sustrato es un fenómeno común, lo que lo hace interesante desde el punto de vista fisicoquímico, es el hecho de que la forma macroscópica de tal gota está íntimamente relacionada a las tres tensiones superficiales asociadas a las tres interfases que se encuentran en la línea de contacto entre la gota y el sustrato: $\sigma_{g,l}$, $\sigma_{g,s}$ y $\sigma_{l,s}$, en donde los subíndices se refieren a las fases adyacentes (gas-líquido-sólido).

Se ha puesto un gran esfuerzo en el cálculo de tales tensiones a través de la mecánica estadística sobre la base de las fuerzas intermoleculares involucradas en el problema.¹¹

La forma de la gota sobre el sustrato está dada por el mínimo de la energía libre total del sistema, bajo la restricción de un volumen dado para la gota. Mediante la condición de equilibrio y resolviendo para las tensiones superficiales involucradas, obtenemos:

$$\sigma_{g,l} \cos \theta = \sigma_{g,s} - \sigma_{l,s} \quad (2.1)$$

¹¹ Rowlinson y Widom, 1982, *Molecular Theory of Capillarity* (Oxford University, New York/London).

la cual es conocida como la ecuación de Young (1805) y en donde θ es el ángulo de contacto [ver Fig. 2.1].

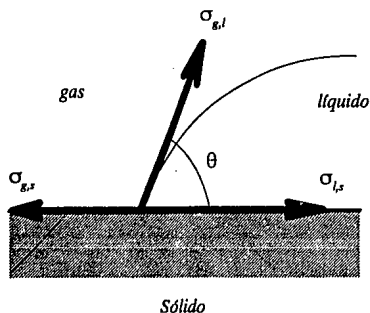


Fig. 2.1 Representación de la relación del ángulo de contacto con las energías de superficie de cada una de las fases en contacto.

En la forma de una gota se deberían de tomar en cuenta otros factores que inciden sobre ella como son la presencia de la gravedad, el efecto de longitud capilar y el volumen. También se deberían considerar otros factores tales como la existencia de un fenómeno de histéresis del ángulo de contacto, el cual a su vez se ve afectado por la rugosidad de la superficie sólida en contacto; otro factor sería el hecho de que se suponga el equilibrio térmico, es decir, que haya coexistencia de fases y que el sólido juegue un papel inerte. Pero a pesar de su simplicidad uno puede obtener buenos resultados con la ecuación de Young.

En lo referente al equilibrio térmico, un aspecto muy importante es que ningún valor de θ satisface la ecuación 2.1 a menos que

$$\sigma_{g,l} \geq \left| \sigma_{g,s} - \sigma_{l,s} \right| \quad (2.2)$$

y si esta desigualdad no es satisfecha, una de las fases mojará completamente al sólido y no habrá contacto entre el sólido y la otra fase del sistema. En efecto, la superficie se "esconde" reemplazando su presencia por una capa de la fase que moja y la energía libre de superficie de la fase que no está mojando al sólido se convierte en la suma de las dos energías libres de superficie de la capa formada por la fase que se introduce y el sólido

$$\sigma_{g,s} = \sigma_{l,s} + \sigma_{g,l} \quad (2.3)$$

que nos lleva a una descripción autoconsistente en la cual θ se vuelve cero. La ecuación 2.3 es conocida como la **ley de Antonov** y al fenómeno que representa como **mojado total o perfecto** del sólido.

La ecuación 2.2 se puede escribir como:

$$S = \sigma_{g,s} - \sigma_{l,s} - \sigma_{g,l} \leq 0 \quad (2.4)$$

la cual se conoce como **coeficiente de esparcimiento S** , el cual se cumple en condiciones de equilibrio, sin embargo en una situación de no-equilibrio se puede tener S mayor que cero.

Estos argumentos se dejarán de lado por simplicidad, y volveremos a retomar la ecuación de Young. El ángulo θ nos permite una fácil clasificación del fenómeno de mojado en un sistema líquido-vapor-sólido (plano)

- | | | | |
|----|--------------------|----------------|-------|
| a) | $\theta = 0$ | Mojado Total | |
| b) | $0 < \theta < \pi$ | Mojado Parcial | (2.5) |
| c) | $\theta = \pi$ | Secado Total | |

lo cual queda ilustrado en la Fig. 2.2.

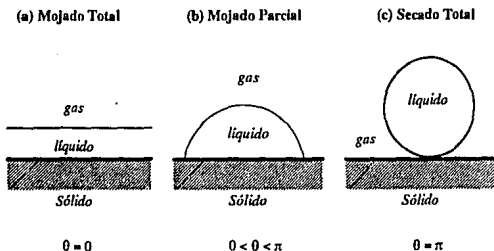


Fig. 2.2. Clasificación del fenómeno de mojado.

Es obvio, apartir de la ec. 2.1, que θ puede variar a causa de un cambio en la composición química de la gota del líquido, lo anterior es un objetivo típico en aplicaciones prácticas entre las que podemos encontrar a las microemulsiones entre otras.

Pero esta dependencia química, no es la única, sino que también depende de la temperatura a lo largo de la curva de coexistencia de un sistema que se encuentra en un equilibrio líquido-vapor sobre un sustrato sólido, o bien el de dos líquidos inmiscibles, en contacto con su vapor, en equilibrio.

En 1977, Cahn¹² analizó teóricamente este fenómeno y predijo la existencia de una transición de primer orden al pasar de un mojado parcial a mojado total antes de alcanzar la temperatura crítica de un fluido puro o de una mezcla binaria [ver Fig. 2.3]. La temperatura a la cual se da dicha transición es conocida como **Temperatura de Transición de Mojado T_M** .

¹²J. W. Cahn, *Critical Point Wetting*, J. Chem Phys., 66,3667, (1977).

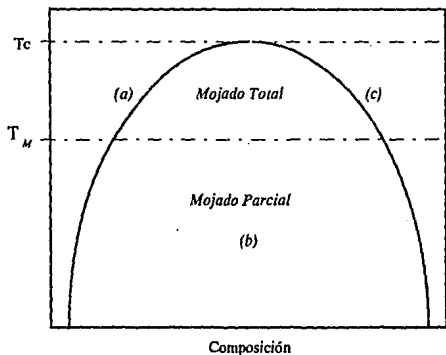


Fig 2.3. División del diagrama de fases en mojado parcial y total al localizar la temperatura de transición de mojado.

Desde el punto de vista experimental, el caso de un sistema líquido en coexistencia con su vapor presenta ciertas inconveniencias, como la de mantener presiones altas para poder buscar, sobre un amplio intervalo de temperatura, la ya mencionada temperatura de transición de mojado y al mismo tiempo mantener el equilibrio líquido-vapor. Esto se debe a que se espera que la temperatura de mojado esté cerca de la temperatura crítica del líquido que ocurre a presiones altas.

Debido a lo anterior se busca este tipo de transiciones en otra clase de equilibrio de fases como el correspondiente al de líquidos inmiscibles sobre el sustrato sólido con una cierta temperatura crítica de consolución. Un ejemplo de dicha transición se ve en la siguiente figura [Fig. 2.4].

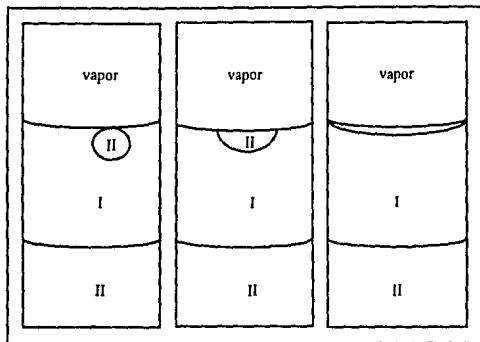


Fig. 2.4. Transición de mojado en dos líquidos inmiscibles.

Finalmente, el fenómeno de mojado tiene importancia desde un punto de vista más básico ya que se encuentra relacionado a las transiciones de fase de primer orden en el bulto y en la superficie del sistema. Además, en una transformación de fase que se lleva a cabo a través de la descomposición espinodal o la nucleación, las propiedades de mojado deben influir en la cinética. Esto es un amplio tema de investigación y al cual nos referiremos en el Capítulo 3.

2.3 ASPECTOS TEÓRICOS GENERALES

El perfil de densidad de un fluido cerca de una pared o superficie nos puede mostrar una detallada visión de lo que es el fenómeno de mojado. La Fig. 2.5 nos muestra un perfil típico en una situación donde el bulto del sistema está cerca de la línea de coexistencia líquido-gas de un sistema de un componente.

Para muchas preguntas que nos podamos hacer sobre el mojado, es suficiente con conocer la **densidad de exceso o cubrimiento**¹³ ρ_s , esto sucede cuando el sistema es homogéneo en la dirección paralela a la superficie, de tal manera que la densidad sólo dependa de z [ver Fig.2.5].

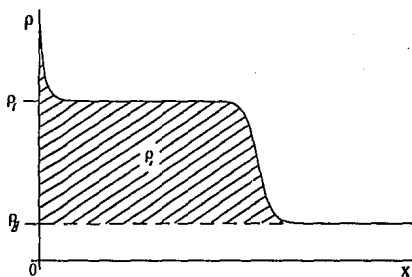


Fig. 2.5. Representación de la densidad de exceso.

Es conveniente, al estudiar este fenómeno, describir a nuestro sistema en función de un conjunto gran canónico y reemplazar la presión p por el potencial químico μ . Si escribimos la energía libre del sistema bajo la influencia de un *potencial de pared* V , veremos que ésta consiste en un término proporcional al *volumen del sistema* V_+ y otro que es proporcional al área de contacto A entre el sistema y la superficie

$$F = V_+ f_b(\mu, T; w) + A f_s(\mu, T; w, V) \quad (2.6)$$

¹³ S. Dietrich en *Wetting Phenomena* (cap. 1) de *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Vol. 12) editado por Domb y Lebowitz, Academic Press, 1988.

También nos podremos dar cuenta que la ecuación 2.6 está formada por la suma de dos términos, uno que representa a la energía libre del bulto f_b , que además es un funcional de un parámetro de interacción entre las partículas w , y otro que representa a la energía libre de superficie f_s y que es un funcional de w así como de V . En este caso la densidad en exceso o cobertura la obtendremos como la derivada parcial de la energía libre de superficie con respecto al potencial químico

$$\rho_s(\mu, T; w, V) = - \frac{\partial f_s(\mu, T; w, V)}{\partial \mu} \quad (2.7)$$

Con esto, básicamente nos quedaría hacernos dos tipos de preguntas:

- Para un sistema en específico ¿Qué pasaría con ρ_s cuando llevamos al sistema de la fase de bulto a diferentes partes de la línea de coexistencia?
- ¿Cómo variará ρ_s al cambiar w y V ?

Para esto nos vamos a enfocar en la Fig. 2.6. Estas figuras 2.6(a-d) nos van a permitir contestar la primera pregunta y la comparación entre las figuras 2.6(a-d) y las 2.6(e-h) nos mostrarán los cambios estructurales que ρ_s puede sufrir al cambiar los potenciales de interacción w y V .

Analicemos cada una de las figuras. En la figura 2.6(a) nos acercamos a la línea de coexistencia (en este caso líquido-gas) por dos diferentes caminos a temperatura constante y a partir de la región de la fase gas. En ambos casos ρ_s aumenta, sin embargo $\rho_s(\mu_0^-, T < T_M)$ permanece finita, mientras que $\rho_s(\mu, T \geq T_M)$ diverge para $\mu \rightarrow \mu_0^-$ [ver Fig. 2.6(b)]. Este último caso es lo que se denomina como **mojado total**.

Ahora tomemos en cuenta el caso anterior pero considerando una variación de la temperatura; si consideramos los caminos en μ_0^- de las figuras 2.6(c) y 2.6(e), vemos que hay dos posibilidades y que cada una depende de los valores asignados a V y w : en una

$p_s(\mu_0^-, T)$ diverge suavemente para $T \rightarrow T_M$ como se ve en la figura 2.6(d), y es lo que se conoce como **Transición de mojado de segundo orden** y en la segunda posibilidad $p_s(\mu_0^+, T)$ brinca de un valor finito en una temperatura menor a T_M a un valor macroscópico en una temperatura mayor a T_M . En este caso uno tiene una **Transición de mojado de primer orden**.

La localización de todos los brinco finitos en la zona de una fase es lo que se conoce como la **línea de premojado**. A lo largo de la línea de premojado, dos capas de diferente grosor coexisten a un mismo potencial químico. También a lo largo de esta línea la magnitud de los brinco divergen mientras nos acercamos a T_M —que es el punto donde la línea se une a la curva de coexistencia de una forma tangencial— y la magnitud del brinco se desvanece al acercarnos a su punto crítico que es donde la línea de premojado termina. Si cruzamos la línea de premojado a temperatura constante hacia la curva de coexistencia observaremos que encontramos mojado total [ver Fig. 2.6(g, h)].

Aunque es generalmente aceptado que una transición de primer orden implica la existencia de una transición de premojado fuera de coexistencia, ésta no se había encontrado experimentalmente. Recientemente, Kellay, Bonn y Meunier¹⁴ encontraron evidencia de la existencia de esta línea para una mezcla binaria de metanol/ciclohexano, comprobando que ésta se acerca tangencialmente a la línea de coexistencia y que además la transición de premojado presenta una fuerte histéresis.

Como pudimos comprobar, el orden de la transición depende en una forma muy significativa de los potenciales de interacción V y w . Por ejemplo en la Fig. 2.6 se muestra

¹⁴ H. Kellay, D. Bonn y J. Meunier, *Prewetting in binary liquid mixture*, Phys Rev. Lett., **71**, 2607, (1993).

que un cambio en V provoca un cambio en el orden de la transición, también dado que f_b no depende de V , μ_0 y T_c no se alteran, sin embargo sí provoca un corrimiento en la temperatura de mojado de T_M a T'_M .

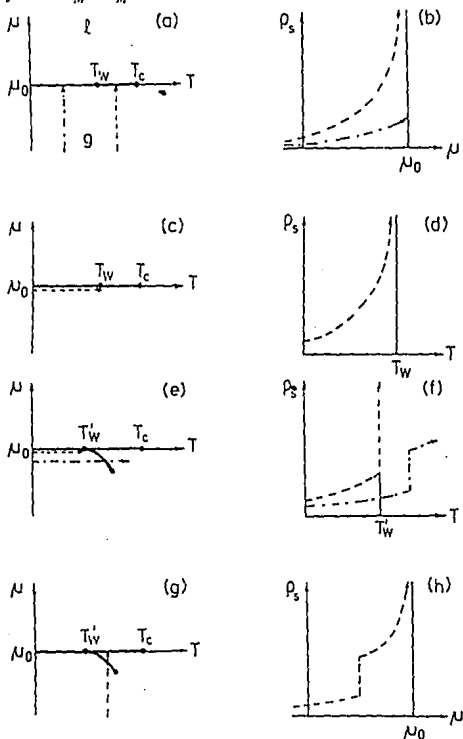


Fig. 2.6 La línea de coexistencia ($\mu = \mu_0, 0 \leq T \leq T_c$) que separa al líquido ($\mu > \mu_0$) de la fase gas ($\mu < \mu_0$) es el lugar donde se localizan las singularidades en la energía libre de bulbo. La energía libre de superficie presenta singularidades en $T_w = T_M$ y a lo largo de la línea de premojado. Para mayor explicación ver el texto principal.

2.4 MOJADO Y PREMOJADO EN EL MODELO

2.4.1 MOJADO

Como ya hemos mencionado, la transición de mojado consiste de la transformación de una interfase bidimensional microscópicamente delgada a una estructura macroscópicamente gruesa compuesta de dos interfases separadas por una fase de bulo¹⁵.

Nosotros adoptamos un modelo de malla tipo Ising en la aproximación de campo medio. Para tal modelo tenemos que la energía libre de campo medio está dada por

$$F = \frac{kT}{2} \sum_{i,j} (1+m_{i,j}) \ln(1+m_{i,j}) + (1-m_{i,j}) \ln(1-m_{i,j}) - J \sum_{i,j} m_{i,j} (m_{i,j} + m_{i,j+1} + m_{i+1,j}) - H \sum_{i,j} m_{i,j} \quad (2.8)$$

donde los índices i, j denotan las componentes (en el plano x - y , ya que estamos presuponiendo invariancia traslacional en la dirección z , perpendicular a las paredes) de los sitios correspondientes de la malla, J es la constante de acoplamiento de interacción entre vecinos cercanos y H es el campo magnético externo. Cabe mencionar que tal ecuación corresponde al caso discreto o de mallas de la ecuación 1.13 previamente establecida.

¹⁵ A. Robledo, C. Varea y J.O. Indekeu, *Wetting Transition for the contact line and Antonov's rule for the line tension*, Phys. Rev A, **45**, 2423, (1992).

A partir de la ecuación anterior determinamos primero la magnetización de equilibrio que corresponde a una geometría plana (malla) con dos superficies paralelas lo suficientemente distantes (para despreciar el efecto de tamaño finito de la red), las cuales introducen una asimetría a través de campos de superficie h_1, h_K . A partir de esta geometría, los diferentes estados de mojado parcial, mojado total y de premojado son generados de forma conveniente a través de la minimización del funcional de energía libre en la malla. La geometría que se utiliza se puede visualizar perfectamente mediante la siguiente figura (Fig. 2.7).

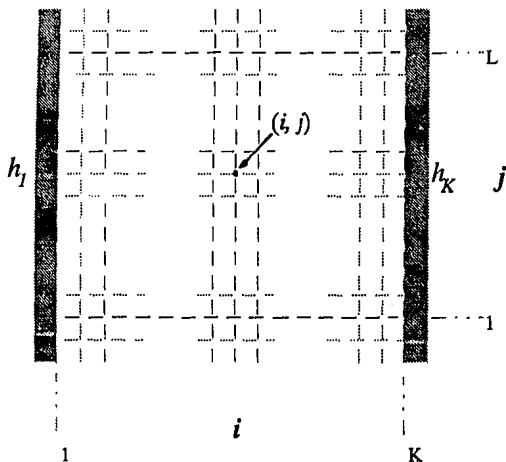


Fig. 2.7. Geometría del sistema bajo estudio.

De acuerdo con la geometría señalada, tendremos el siguiente funcional de energía libre de la malla:

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{kT}{2} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L (1+m_{i,j}) \ln(1+m_{i,j}) + (1-m_{i,j}) \ln(1-m_{i,j}) \\
 & - J \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L m_{i,j} (m_{i,j} + m_{i,j+1} + m_{i+1,j}) \\
 & - (J_s - J) \sum_{j=1}^L (m_{1,j}^2 + m_{1,j} m_{1,j+1} + m_{K,j}^2 + m_{K,j} m_{K,j+1}) \\
 & - h_1 \sum_{j=1}^L m_{1,j} - h_K \sum_{j=1}^L m_{K,j} \tag{2.9}
 \end{aligned}$$

donde J_s es la constante de acoplamiento de superficie (factor que sustituye la ausencia de un enlace por sitio de la superficie con el fluido de bulo). Así, cada superficie representa la interfase con una fase inerte y las otras dos fases corresponden a los dominios opuestamente magnetizados cuando la temperatura T está por debajo de la temperatura de Curie T_C . De esta forma cuando $h_1 > 0$ se tiene que la fase (+) se ve favorecida por la superficie correspondiente mientras que la fase (-) será favorecida por la otra superficie cuando $h_K = -h_1$.

Cuando $h_1 = h_K = 0$ para $T < T_C$ tenemos que la configuración del sistema corresponde a la de equilibrio, obteniéndose el perfil de magnetización para la temperatura establecida, el cual se encuentra como la solución de las ecuaciones de Euler-Lagrange asociadas a la ecuación 2.9, es decir

$$\frac{\partial F}{\partial m_{i,j}} = \frac{kT}{2} \ln \frac{1+m_{i,j}}{1-m_{i,j}} - J(2m_{i,j} + m_{i+1,j} + m_{i-1,j} + m_{i,j+1} + m_{i,j-1}) = 0 \tag{2.10-a}$$

la cual corresponde a el bulto ($i = 2, \dots, K-1$ y $j = 1, \dots, L$) y para las superficies tenemos

$$\frac{\partial F}{\partial m_{i,j}} = \frac{kT}{2} \ln \frac{1+m_{i,j}}{1-m_{i,j}} - J m_{2,j} - J_s (2m_{i,j} + m_{i,j+1} + m_{i,j-1}) - h_i = 0 \quad (2.10-b)$$

$$\frac{\partial F}{\partial m_{K,j}} = \frac{kT}{2} \ln \frac{1+m_{K,j}}{1-m_{K,j}} - J m_{K-1,j} - J_s (2m_{K,j} + m_{K,j+1} + m_{K,j-1}) - h_K = 0 \quad (2.10-c)$$

las cuales son resueltas por métodos numéricos sencillos en mallas de 100×100 con las siguientes condiciones a la frontera adicionales

$$\begin{aligned} m_{i,0} &= m_{i,1} \\ m_{i,L+1} &= m_{i,L} \end{aligned} \quad (2.11)$$

en los bordes libres de la malla correspondientes a los sitios con $j = 1$ y $j = L$.

De esta forma la determinación de la transición de mojado se realiza al generar dos estructuras de fases sencillas correspondientes a un estado de mojado parcial y a uno de mojado total, para lo cual nos basamos en el concepto de la "densidad" de exceso o cubrimiento del cual se habló en la sección precedente. De esta forma el procedimiento se inicia con una estructura que presenta la forma de un perfil de magnetización delgado y otra con un perfil de magnetización grueso, como se muestra en la Fig. 2.8(a).

A partir de tales perfiles de inicio se pueden encontrar dos soluciones de las ecuaciones de Euler Lagrange que corresponden (en general) a dos valores distintos de la energía libre. Variando el valor del campo magnético de superficie, con un método de Newton Raphson se puede alcanzar un valor de este parámetro ($h_{c,e}$, el cual corresponde al valor de h de alguna de las dos paredes involucradas) para el que el valor de la energía libre sea el mismo para ambos estados. Para este valor, $h_{c,e}$, los dos estados están en equilibrio y tenemos una transición de primer orden, de un régimen de mojado parcial (perfil delgado) a un régimen de mojado total (perfil grueso) y la temperatura a la que fué

establecida el sistema corresponde a la temperatura de transición de mojado para ese valor del campo de superficie, como se ve en la Fig. 2.8(b).

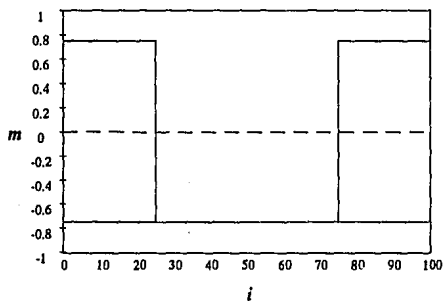


Fig. 2.8 (a) Perfil inicial del cálculo de mojado.

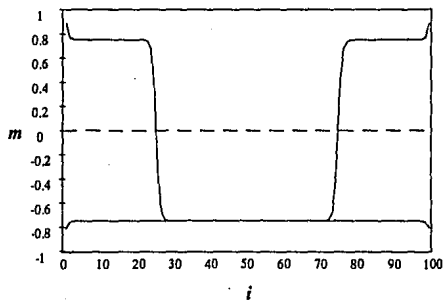


Fig. 2.8 (b) Perfil final del cálculo de mojado.

De manera similar se obtuvieron, para diferentes temperaturas, los campos de superficie que producen la transición de mojado y la relación de tales campos con la temperatura se muestra en la Fig. 2.9, la que corresponde sólo a una vista parcial del diagrama global de fases en el que además de la temperatura y el campo de superficie, se incluye un tercer parámetro que se refiere a un campo de bullo h_b . La inclusión de éste parámetro nos permite visualizar el fenómeno de una forma más general, puesto que nos muestra las diferentes regiones en las que además de mostrar en donde se encuentra el mojado, lo hace de igual forma con el fenómeno de premojado para un sistema dado. Lo anterior es consecuencia del hecho de que ambos fenómenos forman parte de un fenómeno más general denominado como de Transiciones de Superficie.

Nakanishi y Fisher¹⁶ desarrollaron este tipo de diagramas para diferentes valores de un parámetro de interacción de superficie $g = J_s - J_{sc}$, el que para nuestro caso es un valor positivo, ya que utilizamos $J_s = 1.5$ y tomando el valor sugerido por Varea y Robledo¹⁷ de $J_{sc} = \frac{2}{3}J$, es decir, $g = 0.25$. Lo anterior conduce a que el modelo represente una transición de mojado de primer orden [ver Fig. 2.10].

¹⁶ H. Nakanishi, M. Fisher, *Multicriticality of Wetting, Prewetting and Surface Transitions*, Phys. Rev Lett, 49, 1565, (1982).

¹⁷ C. Varea y A. Robledo, *Statistical Mechanics of the Line Tension*, Physica A, 183, 12, (1992).

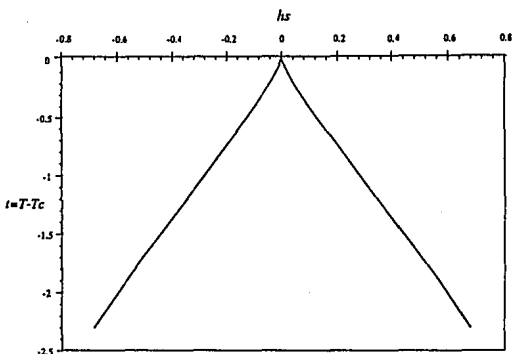


Fig. 2.9 Diagrama de transición de mojado que relaciona el campo de superficie (hs) con la temperatura ($t=T-T_c$).

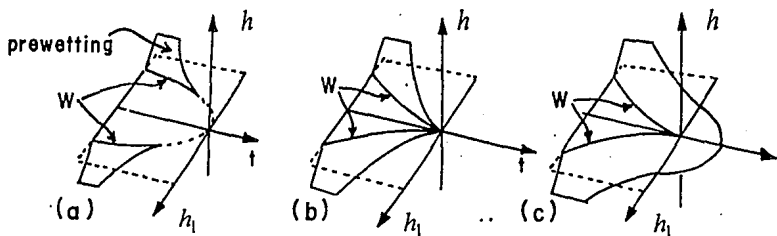


Fig. 2.10 Diagramas de fase global de superficie para diferentes valores de exacerbamiento de superficie. El diagrama (b) corresponde a transiciones de primer orden de mojado.

2.4.2 PREMOJADO

Es generalmente aceptado que una transición de mojado de primer orden en coexistencia implica la existencia de una transición de premojado fuera del domo de coexistencia. A lo largo de la curva de coexistencia, dos películas de diferentes espesores coexisten al mismo potencial químico (en nuestro caso al mismo campo magnético de bulto) [ver Fig. 2.5]. En el caso de una mezcla líquida binaria, el premojado se manifiesta a través de un salto en el espesor de la capa adsorbida fuera de la coexistencia y antes de la separación de fases en el bulto. En general diversas teorías muestran que este salto se obtiene muy cerca de la línea de coexistencia.

La determinación de la curva de premojado para el modelo establecido se realiza mediante un procedimiento similar al utilizado para obtener la transición de mojado, sólo que se tiene que agregar el campo magnético de bulto para poder explorar el diagrama de fase global de superficie. El resultado de tal adición es el siguiente

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{kT}{2} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L (1+m_{i,j}) \ln(1+m_{i,j}) + (1-m_{i,j}) \ln(1-m_{i,j}) \\
 & - J \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L m_{i,j} (m_{i,j} + m_{i,j+1} + m_{i+1,j}) \\
 & - (J_s - J) \sum_{j=1}^L (m_{1,j}^2 + m_{1,j} m_{1,j+1} + m_{K,j}^2 + m_{K,j} m_{K,j+1}) \\
 & - h_a \sum_{j=1}^L m_{1,j} - h_K \sum_{j=1}^L m_{K,j} - h_b \sum_{i=2}^{K-1} \sum_{j=1}^L m_{i,j}
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

en donde h_b es el campo externo de bulto.

De acuerdo con el procedimiento establecido, se busca un campo magnético de bulto $h_{b,c}$, para el que el valor de la energía libre sea el mismo (para un valor del campo de superficie correspondiente al de la temperatura de transición de mojado dado) para dos estados de diferente espesor y que se encuentran relacionados al salto en adsorción fuera de la coexistencia de fases mencionado anteriormente [ver Fig. 2.11].

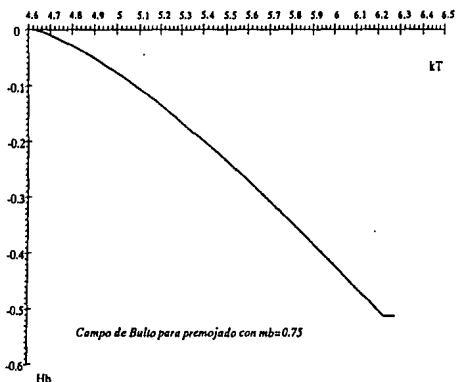


Fig. 2.11 Variación del campo de bulto con respecto a la temperatura

Se muestra en la Fig. 2.12 de manera unidimensional el resultado de los perfiles de magnetización que coexisten en premojado. Se sabe que el espesor de la película cercana a la pared disminuye conforme se va uno alejando de la transición de mojado (donde dicho espesor es máximo) hasta desvanecerse al alcanzar el punto crítico del premojado

Finalmente, en la Fig. 2.13 se muestra un diagrama de equilibrio de fases en la que se adiciona la línea de premojado y se muestra además el lugar en donde se lleva a cabo la transición de mojado a un campo de superficie dado.

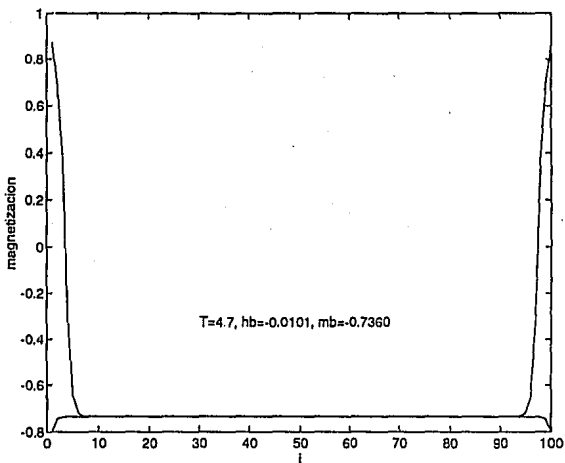


Fig. 2.12 Perfil de premojado calculado a las condiciones mostradas en la figura.

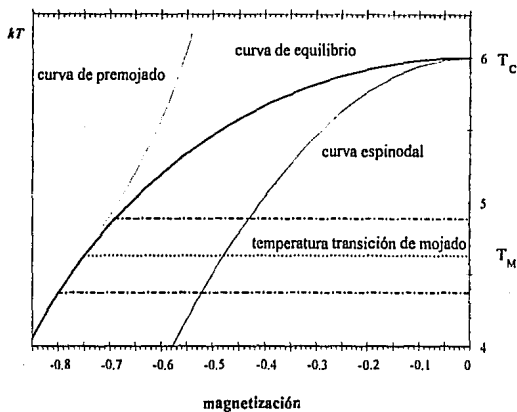


Fig. 2.13 Diagrama completo de transiciones de fase en un sistema magnético.

3

CINÉTICA DE TRANSICIÓN DE FASE

3.1 INTRODUCCIÓN

La separación de fases y el crecimiento de dominios en sistemas de no-equilibrio son fenómenos muy comunes en la naturaleza. Así en la mayoría de los materiales macroscópicos que se encuentran en la cercanía del equilibrio, el proceso de relajación de las perturbaciones termodinámicas está descrito precisamente por ecuaciones cinéticas lineales fenomenológicas. Por ejemplo, cuando existe un gradiente de concentración, la relajación del sistema está descrita por la ecuación de Fick; si el sistema sufre una perturbación mediante un gradiente de presión, la rapidez de la relajación está determinada por la ecuación de Navier-Stokes y si dicha perturbación es debida a una diferencia de temperatura, usaremos la ecuación de Fourier.

Característica de estos sistemas es su estabilidad frente a una perturbación cualquiera y de esta forma estos sistemas no tienen otra elección más que la de relajarse al estado de equilibrio y las ecuaciones de transporte mencionadas, describen la rapidez de la relajación.

Lo anterior es cierto siempre y cuando el sistema no se encuentre en las cercanías de algún punto de inestabilidad, debido a que en tales lugares los resultados pueden ser sorprendentemente diferentes, ya que pueden existir pequeñas perturbaciones que pueden llevar al sistema a descubrir estados que no son descritos por las ecuaciones lineales de transporte. Tales observaciones pueden entenderse mejor a través de un estudio de la relajación de las perturbaciones en los estados estables y metaestables, por ejemplo en una solución binaria [ver Fig.1].

Supongamos que tenemos al sistema en un punto entre la curva de consolución y la espinodal, en la región de metaestabilidad (en donde sabemos que con el tiempo el sistema evolucionará y se separará en dos fases distribuidas inhomogeneamente en el espacio) y además le agregamos una perturbación local de concentración y lo dejamos evolucionar libremente. Si la perturbación es pequeña, el sistema se relajará hacia el estado uniforme inicial (sin perturbación) con la rapidez descrita por la ecuación de difusión. Pero sin embargo, si dicha perturbación es lo suficientemente grande, la fase que se encuentra en exceso dentro de la zona de perturbación comenzará a crecer hasta alcanzar un punto en el que las dos fases estables se encuentran espacialmente separadas. La situación anterior se conoce como fenómeno de **nucleación**.

Para este ejemplo hay dos tipos de comportamiento que no pueden ser explicados por las ecuaciones cinéticas lineales. El primer punto se refiere al incremento del valor de la concentración más allá de su estado uniforme y el segundo al hecho de la inestabilidad de la solución de la ecuación cinética, es decir, que con un pequeño cambio en la magnitud de la perturbación se tengan dos soluciones distintas. Por lo tanto, la posibilidad de que un pequeño cambio en la condición inicial de la solución pueda afectar drásticamente el carácter de la solución es conocido como un *efecto no lineal*.

Si ahora llevamos al sistema a un punto cualquiera debajo de la curva espinodal, región termodinámicamente inestable, la concentración crece en alguna partes del espacio y decrece en otras. En esta caso también observaremos el mismo fenómeno de incremento de la concentración en puntos en donde ya se encuentra en exceso, pero contrariamente al caso anterior, la solución de las ecuaciones cinéticas apropiadas arrojan soluciones estables sin importar la magnitud de la perturbación, dado que las perturbaciones no pueden relajarse al estado inicial, el cual como estado inestable deberá evolucionar hacia la separación de fases. Esta situación es denominada como **descomposición espinodal**.

Ahora bien, aunque podemos observar comportamientos diferentes en los casos mencionados, estos se encuentran estrechamente asociados. De esta forma, si nosotros manipulamos adecuadamente las condiciones externas (P, T) podremos llevar continuamente al sistema de un régimen en el cual las perturbaciones pueden ser descritas por una ecuación difusional hacia otro en donde puede ocurrir el fenómeno de nucleación y finalmente a uno en donde ocurra la descomposición espinodal.

Ejemplos de situaciones en donde se puedan presentar los fenómenos anteriores son muy variados como serían superconductores, biopolímeros, sistemas binarios, condensación en sistemas de un componente, gelación de polímeros, adsorbatos en superficies sólidas, aleaciones binarias, vidrios de spin, líquidos binarios que sufren cristalización, etc.

Nuestro conocimiento actual de las cinéticas de nucleación y descomposición espinodal se deben al trabajo de Hillert¹⁸, Hilliard-Cahn¹⁹ y Cahn.²⁰ Su aproximación fenomenológica al estudio de las relajaciones no uniformes de perturbaciones termodinámicas que ocurren cerca o en estados metaestables o inestables consiste de una ecuación de difusión que contiene un término que nos permite ver los efectos de los gradientes de composición como la fuerza de cambio. Este término, proporcional al gradiente cuadrado de la composición, es el primero de una expansión que representa el incremento de la energía libre debido a la introducción de una inhomogeneidad en la composición.

¹⁸M. Hillert, Acta. Metall., 9, 525, (1961).

¹⁹J. W. Cahn y J. E. Hilliard, J. Chem. Phys., 28, 258, (1958).

²⁰Op. Cit. [6], pag. 3.

Además de esto la no linealidad exhibida por la ecuación de rapidez muestra como el sistema puede ser alejado del estado inicial permitiendo la formación de una nueva fase. En el caso de la nucleación al ser el estado inicial metaestable, el gradiente describirá el crecimiento en extensión de la fluctuación inducida sobre la concentración. En el caso de la descomposición espinodal el crecimiento de fluctuaciones en la composición es seleccionado de forma selectiva y periódica.

Por otra parte, Metiu, Kitahara y Ross²¹, derivaron una ecuación de rapidez para la evolución más probable de una fluctuación que ocurra en el sistema que obedece una ecuación general Markoviana. En general la descripción temporal de la evolución de los sistemas bajo estudio es descrita en términos de un parámetro de orden el cual puede ser conservado o no conservado. De acuerdo con esto, la ecuación derivada por Metiu, Kitahara y Ross (MKR) se reduce bajo las adecuadas restricciones de conservación a la ecuación de Cahn²² (en el caso de parámetros de orden conservados) y a la de Ginzburg y Landau²³ (en el caso de parámetros de orden no conservados).

El empleo de la ecuación derivada por MKR permite el estudio unificado de la evolución del fenómeno de difusión, nucleación, descomposición espinodal y el de condensación- evaporación. El tipo de proceso que se observe dependerá exclusivamente de la elección del estado inicial.

²¹H. Metiu, K. Kitahara, J. Ross, *Statistical Mechanical Theory of the Kinetics of Phase Transitions.*, (en Fluctuation Phenomena studies in Statistical Mechanics. Cap. 4, Vol. 7.), editado por E. W. Montroll y J. L. Lebowitz, North Holland Amsterdam, 1979.

²²J. W. Cahn, *Acta. Metall.*, **10**, 179, (1962).

²³Op. Cit. [7], pag. 4.

La principal limitación de dicha teoría es que su elemento esencial, el funcional de la energía libre, típicamente disponible en su aproximación de gradiente cuadrado es solamente adecuado para situaciones muy cercanas al estado uniforme.

3.2 MODELO

En este trabajo utilizamos el modelo de Cahn para la descripción de la cinética de la transformación de fases de un sistema simple. La ecuación de Cahn que describe la evolución de un parámetro de orden conservado. En esta la condición de conservación relaciona la variación local de la densidad en el tiempo con la divergencia de un vector corriente

$$\frac{\partial m(\mathbf{r})}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}. \quad (3.1)$$

La ecuación constitutiva que relaciona la corriente con la densidad suele establecerse fenomenológicamente y en la aproximación de Cahn, la corriente es proporcional al gradiente del potencial químico como funcional de la densidad y que se obtiene como la derivada del funcional de la energía libre construido para las propiedades de equilibrio

$$\mathbf{J} = -M\nabla \frac{\delta F}{\delta m(\mathbf{r})} \quad (3.2)$$

donde M es una constante conocida como la movilidad y que para este trabajo tomaremos como la unidad. De esta forma el sistema evolucionará hasta que éste adquiera un potencial químico constante de equilibrio.

Utilizando el modelo (en mallas) de un magneto de Ising que formulamos en la ecuación 2.8, tenemos que en una malla lineal

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \frac{\partial m_i}{\partial t} &= \nabla^2 \cdot \left(\frac{\delta F}{\delta m_i} \right) \\ &= -\frac{1}{2} kT \ln \left[\frac{(1+m_{i+1})(1+m_{i-1})(1-m_i)}{2(1-m_{i+1})(1-m_{i-1})(1+m_i)} \right] \\ &\quad -J(m_{i+2} + 2m_{i+1} - 6m_i + 2m_{i-1} + m_{i-2}) \end{aligned} \quad (3.3)$$

sin las condiciones a la frontera apropiadas que toman en cuenta los campos de superficie (h_i, h_K) y al parámetro de interacción de superficie J_s [ver ec. 2.9], pero que nos va a permitir realizar un análisis detallado en bulto de las características de nuestro modelo.

Dado que es nuestro deseo resolver la cinética en una malla cuadrada generalizamos el operador ∇^2 a

$$\nabla^2 g_{i,j} = g_{i,j+1} + g_{i,j-1} + g_{i+1,j} + g_{i-1,j} - 4g_{i,j} \quad (3.4)$$

y utilizamos las ecs. 2.10 a,b,c. para encontrar las ecuaciones cinéticas que necesitamos, las cuales ya toman en cuenta las condiciones de frontera apropiadas para el sistema que queremos estudiar.

Estas condiciones a la frontera consideran el hecho de que, en las paredes, la magnetización puede crecer o decrecer sólo por el flujo que proviene del seno del material ya que no hay flujo a través de la pared. Como nuestro cálculo numérico se realiza en una malla finita, necesitamos condiciones en las fronteras abiertas del sistema. Aquí utilizamos condiciones de no variación en estas fronteras, es decir, $m_{i,L+1} = m_{i,L}$, $m_{i,0} = m_{i,1}$ [ver Fig. 2.7]. Pero antes de continuar, estudiaremos el comportamiento de este modelo en la cercanía de *estados uniformes estacionarios*.

Llamamos estado estacionario a aquel en el que $\partial F / \partial m_i = 0$, ya que esta condición conduce a que el estado no evolucione en el tiempo. Hay en general tres clases de estados estacionarios. Aquellos que son estables y por tanto, cualquier fluctuación que aleja a la

magnetización de este valor, tiende a decaer en el tiempo. Están los estados metaestables que requieren de una energía de activación para nuclearse y evolucionar hacia la fase estable. En tales estados, fluctuaciones pequeñas de cualquier longitud de onda también decaen en el tiempo. Finalmente, existen estados estacionarios inestables; en ellos, una pequeña fluctuación puede llegar a crecer exponencialmente en el tiempo. Como este crecimiento depende de la longitud de onda de la fluctuación, y existen fluctuaciones con longitudes de onda que crecen más rápidamente que otras, el sistema muestra una oscilación en la magnetización que evoluciona hasta que la amplitud de las oscilaciones llega al valor del estado estable. Entonces la inestabilidad localizada en forma de gota empieza a nuclearse creciendo en extensión. A este proceso se le llama *descomposición espinodal*.

Supongamos que enfriamos al sistema rápidamente de tal manera que al tiempo cero, éste se encuentra en un estado estacionario uniforme con magnetización m_0 . Las fluctuaciones propias del sistema lo desplazarán hacia otro estado con magnetización $m_0 + \delta m_i$. Para una δm_i pequeña, la ecuación (3.3) es

$$\frac{1}{M} \frac{\partial \delta m_i}{\partial t} = \frac{kT}{(1-m_0^2)} (\delta m_{i+1} - 2\delta m_i + \delta m_{i-1}) - J (\delta m_{i+2} + 2\delta m_{i+1} - 6\delta m_i + 2\delta m_{i-1} + \delta m_{i-2}) \quad (3.5)$$

esta ecuación tiene soluciones de la forma $\delta m_i = \delta e^{\omega t} e^{jq_i}$ y donde $j = \sqrt{-1}$, q es un vector de onda y ω es un factor de amplificación. Sustituyendo tal solución en la ecuación (3.5) se obtiene

$$\frac{\omega}{M} = (24J - 4\alpha) \text{sen}^2(\theta) - 16J \text{sen}^4(\theta) \quad (3.6)$$

, que relaciona al factor de amplificación con el vector de onda, aquí $\alpha = kT/(1-m_0^2)$.

En la Fig. 3.1 graficamos ω contra q para diversos valores de α . Como se ve en tal figura, para valores de α pequeños (temperaturas o magnetizaciones pequeñas) cualquier valor de q producirá valores positivos del factor de amplificación, lo que implica que las fluctuaciones de esa longitud de onda crecen en amplitud.

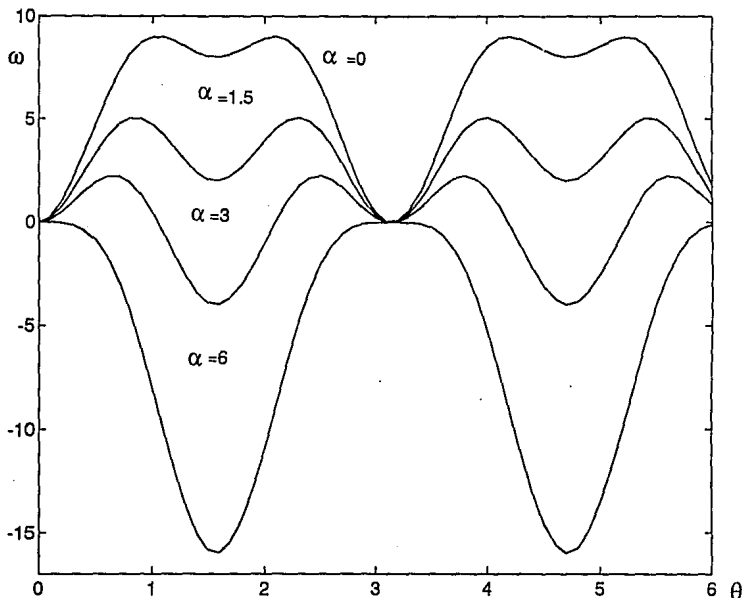


Fig. 3.1 Variación del factor de amplificación ω contra el vector de onda θ para diferentes condiciones de $\alpha (= kT/1 - m_0^2)$.

Existe una región en el espacio $m-T$ para el que sólo a valores grandes de la longitud de onda, se producen factores de amplificación positivos, con una longitud de onda de corte abajo de la cual las fluctuaciones decrecen en el tiempo. A la curva, en espacio $m-T$, que separa estados uniformes estables a toda longitud de onda de estados inestables a longitudes de onda largas se le llama curva espinodal. La ecuación para esta curva es:

$$kT = 6(1 - m_0^2) \quad (3.7)$$

Los estados metaestables evolucionan en forma diferente, aquí fluctuaciones con amplitud (magnetización en nuestro ejemplo) igual a la del estado estable y con extensión espacial mayor que un radio crítico tienden a crecer a este proceso se le llama nucleación. Para estudiar este fenómeno veamos la teoría clásica de nucleación aplicada a nuestro problema. Pensemos en la energía libre (ecuación 2.8), de un sistema en el que la magnetización es uniforme e igual a la magnetización del estado metaestable en todo el cristal excepto en un paralelogramo de sección cuadrada (de longitud L y con Ln^2 puntos dentro) donde la magnetización es la del estado estable al mismo campo magnético. La energía libre de este estado es

$$(F - F_m) / L = (f_c - f_m)n^2 - 4n(m_e m_m - .5m_m^2 - .5m_e^2) \quad (3.8)$$

donde F_m es el valor de F para $n \rightarrow \infty$. En la figura 3.2 mostramos la curva de F contra n , se podrá observar que esta curva muestra un máximo a un valor de n que podemos identificar como el valor de n crítico n_{crit} de nucleación. Para valores menores que n_{crit} un aumento en n lleva a un aumento en la energía libre, por lo tanto esta fluctuación tiende a decrecer porque en la cinética propuesta, como demostraremos adelante, F tiende a crecer. Para fluctuaciones con $n > n_{crit}$ F decrece y la fluctuación crecerá nucleando la fase estable dentro de la metaestable. Existe, entonces un radio crítico de nucleación: fluctuaciones con un radio menor al radio crítico tenderán a decrecer, mientras que fluctuaciones con un radio mayor crecerán nucleando la fase estable.

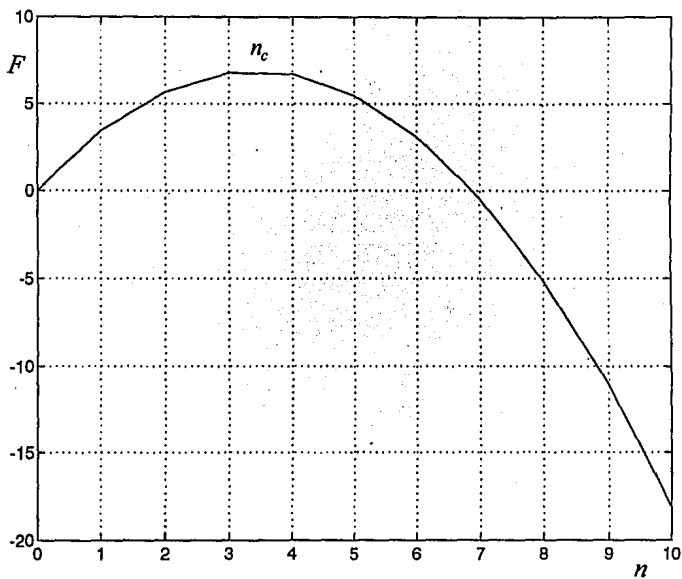


Fig. 3.2 Variación de la energía libre con respecto al tamaño de un cristal (n). Se muestra que la energía libre sólo disminuye a partir de un valor n_c .

Para demostrar que en la cinética de Cahn F decrece en el tiempo notemos que

$$\frac{dF}{dt} = \sum_i \frac{\delta F}{\delta m_i} \frac{\partial m_i}{\partial t} = \sum_i \frac{\delta F}{\delta m_i} M \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta m_i} \right) \quad (3.9)$$

donde $\nabla^2 g_i = g_{i+1} + g_{i-1} - 2g_i$ es el Laplaciano discreto. Como la suma en la ec. 3.9 es sobre toda la malla, se pueden recorrer índices con el resultado

$$\sum_i g_i \nabla^2 g_i = - \sum_i (g_{i+1} - g_i)^2 < 0 \quad (3.10)$$

que aplicado a la ecuación 3.9 nos dice que dF/dt es negativa definida. Se dice, entonces que F es la función de Liapunov de la ecuación cinética.

En este trabajo hemos resuelto las ecuaciones cinéticas, generadas de la forma descrita anteriormente, numéricamente en una malla cuadrada de 50x50 puntos (supusimos invariancia traslacional en la tercera dirección). Probamos dos métodos de integración, el Método de Euler y el Método de Runge Kutta con corrección de paso de integración. Encontramos que el Método de Euler, por su simplicidad, podía producir resultados con la misma precisión que el Método de Runge Kutta con un tiempo menor de cálculo, siempre y cuando el paso de integración ($M\Delta t$) fuera menor que .01.

En las ecuaciones 2.10 utilizamos una interacción de superficie $J_s = 1.5J$ ya que para este valor las transiciones de mojado son de primer orden para un intervalo grande de temperaturas. También fue conveniente utilizar paredes con campos de superficie de signos contrarios. Así logramos estudiar los efectos de superficie, en la cinética de transformación para paredes que favorecen a la fase inicial y paredes que no.

La iteración inicial corresponde a la magnetización de un estado de equilibrio a una temperatura y un campo magnético externo en la región de una fase. Como este estado

puede resultar estacionario añadimos un ruido pequeño al azar a la magnetización inicial. La temperatura T en la ecuación cinética (implícita en las ecs. 2.10) corresponde al valor de temperatura a la que se sobreenfría el sistema. Como la cinética de Cahn conserva la magnetización neta, el campo magnético efectivo varía con el tiempo. Claro que esta cinética es más apropiada para describir a un gas de mallas y el equivalente del campo externo es entonces el potencial químico que no es constante en esta cinética en la que el sistema no está en un baño de partículas. Una de las diferencias de nuestros cálculos con respecto a cálculos sin paredes activas es que el estado inicial es inhomogéneo y depende de la temperatura inicial de la muestra.

En cuanto al estado final de la muestra estudiamos cinéticas que llevan a estados dentro de la región espinodal y cinéticas que llevan a estados en la zona metaestable.

4 RESULTADOS

En las figuras 4.1 y 4.2 mostramos una zona del diagrama de fases. En ellas presentamos la transición de premojado que corresponde a un campo de superficie $h_1 = -h_k = -0.3917$. Las flechas en estas figuras corresponden a las trayectorias utilizadas en el presente estudio. En la figura 4.1 el estado inicial es un estado uniforme que corresponde a una temperatura inicial alta. En la figura 4.2 el estado inicial esta por abajo de la transición de premojado y cerca del domo de inmiscibilidad. La magnetización presenta una capa de premojado cerca de la pared que favorece a la fase que no existe en bulto y nucleará a más baja temperatura dentro del domo de inmiscibilidad.

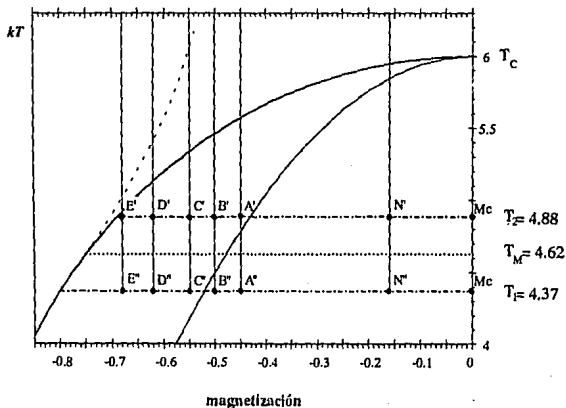


Fig. 4.1 Diagrama de fases en el que se muestran las trayectorias de las cinéticas que se realizaron. El estado inicial se encuentra a una alta temperatura.

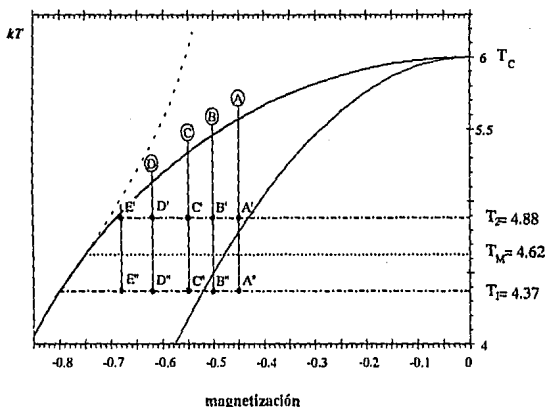


Fig. 4.2 Diagrama de fases en el que se muestran las trayectorias de las cinéticas que se realizaron. El estado inicial se encuentra ligeramente arriba de la curva de coexistencia.

Trayectoria ∞ -A'

En este caso la magnetización neta es de $\langle m \rangle = -0.45$. El sistema se enfría desde temperaturas altas hasta una temperatura $T=4.8823$ de tal forma que el estado final cae dentro de domo de inmiscibilidad en la región metaestable. A esta temperatura las fases estables tienen magnetización $m = \pm 0.69$. En la figura 4.A1 se muestra el resultado de la cinética después de 12000 iteraciones. En ella se notará que el proceso de nucleación ocurre rápidamente por descomposición espinodal inducida por la superficie negativa. Es notable que la fase con magnetización positiva nuclea precisamente en la pared que no la favorece. Las gotas generadas por las fluctuaciones iniciales que sobreviven y crecen se mantienen separadas de la pared donde se ajusta a su valor de equilibrio. En la figura 4.A2 mostramos las curvas de magnetización en la dirección perpendicular a las paredes para todos los sitios en la dirección paralela a las paredes. La figura 4.A2b corresponde a la

figura 4.A1 y las figuras 4.A2c y 4.A2d corresponden a tiempos de evolución posteriores con 16,000 y 20,000 iteraciones respectivamente. Ahí notamos el fenómeno de nucleación clásica en el que las fases **maduran** creciendo en extensión. Como la evolución es con parámetro de orden conservado, y la difusión es lenta, este proceso de maduración en el que finalmente se formará una capa de la fase minoritaria en frente de la pared que la repele es muy lento. La fase mayoritaria se ajusta más rápido a su valor de equilibrio cerca de las gotas ya que de esa región proviene el material que las alimenta y tarda mucho tiempo en ajustarse en la región cerca de la pared positiva ya que ahí es la fase desfavorecida [ver Fig 4.A3].

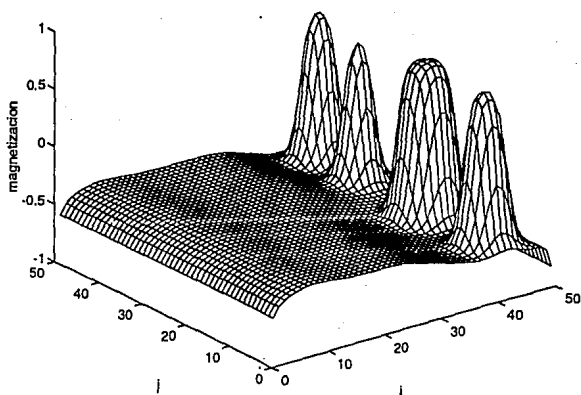


Fig. 4.A1 Trayectoria ∞ -A'. Representación tridimensional del sistema. La posición en la malla está dada por i, j . La pared negativa, que favorece a la fase mayoritaria, se encuentra en el lado derecho. La magnetización neta es $\langle m \rangle = -0.45$.

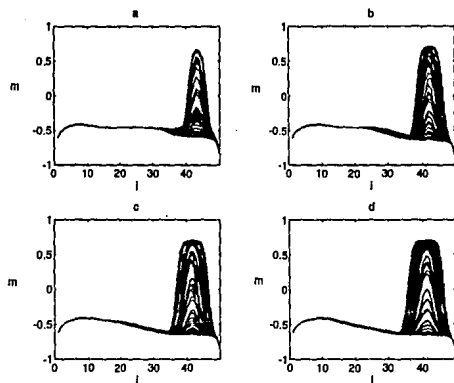


Figura 4.A2 Trayectoria de $\infty - A'$. Curvas de magnetización en la dirección perpendicular a las paredes, negativa la de la derecha y positiva en la izquierda. La magnetización de las fases estables a la temperatura final es $m = \pm 0.69$. No. de iteraciones: (a) 8000, (b) 12000, (c) 16000 y (d) 20000.

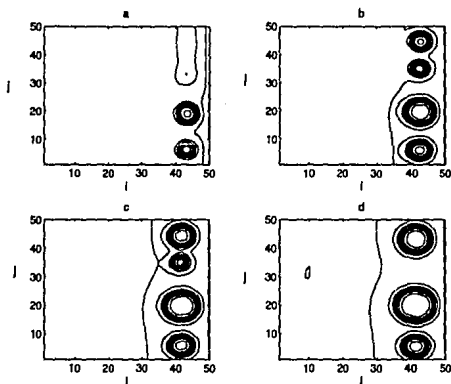


Figura 4.A3 Trayectoria de $\infty - A'$. Curvas de nivel correspondientes a la figura anterior.

Trayectoria A-A'

En este caso todas las condiciones son las mismas que en el caso anterior excepto que la magnetización inicial corresponde al estado de equilibrio que corresponde al punto A de la figura 4.2. En la figura 4.A4 mostramos la magnetización de este estado inicial con líneas punteadas. En la evolución, la capa de premojado, que existe en el estado inicial, se ajusta a su valor de equilibrio y madura creciendo en extensión. Nótese que en este caso la fase minoritaria se encuentra pegada a la pared que la favorece mojándola. La fase mayoritaria se ajusta a su valor de equilibrio más rápido cerca de la fase minoritaria, de la misma manera que en el caso anterior. Pronto el sistema se estabiliza con las dos fases de equilibrio cerca de las paredes que las favorecen. La magnetización se exagera cerca de las paredes debido a la interacción de superficie J_s .

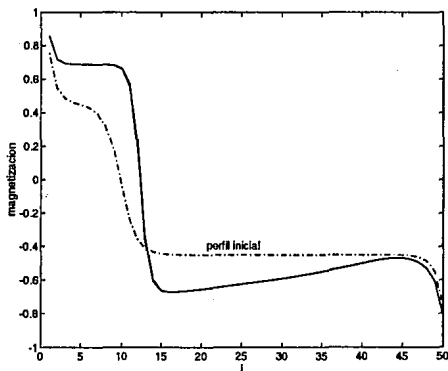


Figura 4.A4 Trayectoria A - A'. Perfil inicial (líneas punteadas) y final (después de 20000 iteraciones) correspondiente al estado de equilibrio A con $\langle m \rangle = -0.45$. El campo de bulo utilizado es $h_b = 10^{-4}$. Temperatura final es 4.88.

Trayectoria A-A''

En este caso enfriamos al sistema desde el punto A hasta el punto A'', $T = 4.3691$, de la figura 4.2. A esta temperatura las fases estables tienen magnetización $m = \pm 0.8$. Este último punto se encuentra dentro de la región espinodal de bulto. La magnetización inicial, pues, corresponde a la de la figura 4.A4. En la figura 4.A5 mostramos la magnetización después de 20,000 iteraciones, como podrá apreciarse, aquí tenemos un proceso complicado en el que la descomposición espinodal de bulto termina generando gotas en el seno del material. Sin embargo, como esta descomposición se exagera cerca de la superficie que repele a las gotas y estas son más grandes que las que se encuentran en bulto, ocurre el proceso de maduración en el que las gotas grandes se chupan a las gotas chicas, de manera semejante al experimento de Charles Boys²⁴ en el que una burbuja de jabón pequeña infla a una grande ya que la presión dentro de la más chica es mayor.

En este caso, la cinética de transformación de fases resulta interesante por varios motivos: al iniciar la cinética tenemos una capa de la fase positiva premojando, uno esperaría que al enfriar la muestra esta capa formara un centro de nucleación desde el que se formara el resto de esta fase en un proceso uniforme y continuo, como en el caso A-A'. Sin embargo, el proceso de descomposición espinodal (que se exagera en la pared negativa) es más rápido y después de un tiempo se generan gotas de la fase no favorecida cerca de la pared negativa.

²⁴Charles V. Boys, "Pompas de Jabon y las fuerzas que las producen", Ed. Universidad de Buenos Aires, 1961.

Un fenómeno semejante ocurre en monocapas de anfifilos en una balanza de Langmuir²⁵. Estos sistemas muestran diagramas de fase de presión lateral-temperatura en los que a altas presiones existe equilibrio líquido-sólido, líquido-vapor y sólido-vapor (éstas fases son bidimensionales del anfifilo sobre la superficie del agua). Cuando el sistema se prepara a una presión y temperatura en la curva de equilibrio líquido-sólido, se forman pequeños cristalitas embebidos en un líquido condensado. Al expandir el sistema, tiende a formarse el vapor en equilibrio con el sólido, pasando por el punto triple sólido-líquido-vapor, donde es de esperar que el líquido moje al sólido. Sin embargo lo que se observa es que se forman burbujas de vapor cerca del sólido que crecen y maduran hasta formar un halo alrededor del sólido. En estos sistemas es usual ver que la fase líquida se mantiene en forma metaestable por tiempos largos.

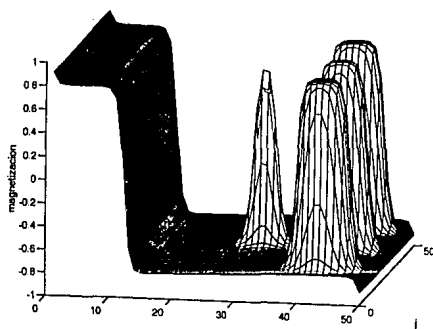


Figura 4.A5 Trayectoria A- A''. Perfil tridimensional después de 20000 iteraciones, donde a esta temperatura las fases estables tienen una magnetización de $m = \pm 0.8$. [ver Fig. 4.2].

²⁵Comunicación Personal del Dr. Ch. Knobler.

Trayectoria ∞ -A''

Para finalizar ésta serie, calculamos la cinética de transformación en el caso de una muestra sobreenfriada desde temperaturas muy altas hasta temperaturas donde la magnetización inicial se encuentra dentro de la región espinodal. Como es de esperarse, aquí se observa descomposición espinodal de bulto profusa. El efecto de la pared se observa en la figura 4.A6 donde las gotas generadas se ordenan en hileras paralelas a las paredes. En las etapas tempranas de la descomposición espinodal esta es exacerbada en las paredes del sistema y observamos el fenómeno de descomposición espinodal dirigida por la superficie. Aquí las oscilaciones características de la descomposición espinodal se inician en las superficies de la muestra, se extienden hacia el bulto del material, propagándose un patrón oscilatorio que al alcanzar a las pequeñas oscilaciones de descomposición espinodal de bulto las exagera. La longitud de onda de las oscilaciones que provienen de la pared es más grande que la de las generadas espontáneamente en el bulto, y pronto el sistema escoge un tamaño que corresponde a el de la longitud de onda de las oscilaciones provenientes de la superficie. Otro tipo de oscilaciones son eliminadas y se forman gotas de la fase minoritaria de tamaño uniforme [ver Fig. 4.A7].

De nuevo la formación de gotas es más rápida en la pared que las desfavorece. Pensemos por un momento en el análogo de gas de mallas en el que la fase de magnetización negativa corresponde a el líquido y, por tanto, este líquido quiere condensar en la pared negativa. Ahí la fase líquida es mucho más densa que la fase fluida inicial. En este proceso, la difusión es muy rápida y como la cinética conserva el número de partículas, la condensación deja detrás de sí una zona en la que el fluido se entarece generando burbujas de vapor.

Como decíamos antes, las burbujas se ordenan en franjas paralelas a las superficies y en el proceso de maduración crecen y terminan formando franjas continuas, este proceso final es muy lento.

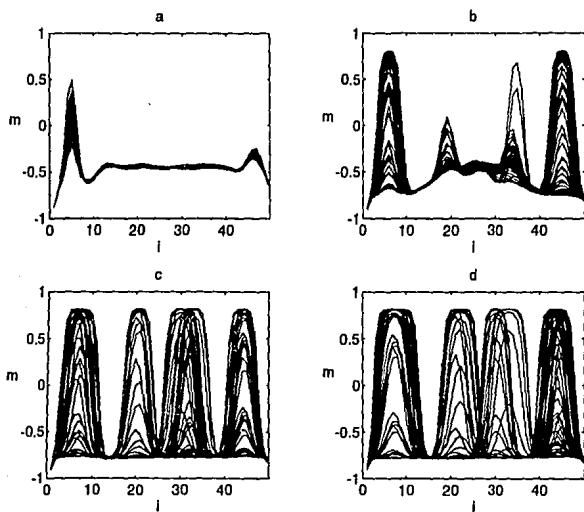


Figura 4.A6 Trayectoria $\infty - A''$. Curvas de magnetización con $\langle m \rangle = -0.45$ y $T_{final} = 4.37$. El número de iteraciones es: (a) 1000, (b) 3000, (c) 10000, y (d) 20000. Se observa el fenómeno de descomposición espinodal dirigida por la pared hacia el bulbo.

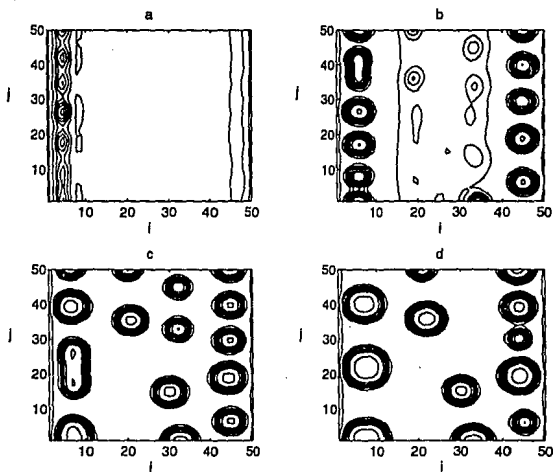


Figura 4.A7 Trayectoria ∞ -A^{II}. Curvas de nivel correspondientes a las condiciones de la figura anterior. Las zonas de líneas oscuras juntas representan aumentos de magnetización.

Trayectoria ∞ -B'

Uno esperaría que este caso fuera semejante al primer caso tratado, el de la Trayectoria ∞ -A'. Sin embargo las fluctuaciones iniciales no crecen lo suficiente cerca de la pared negativa de tal forma que después de un tiempo corto el sistema regresa a su estado metaestable inicial (que se encuentra en $\langle m \rangle = -0.5$), donde permanece [ver Fig. 4.B1].

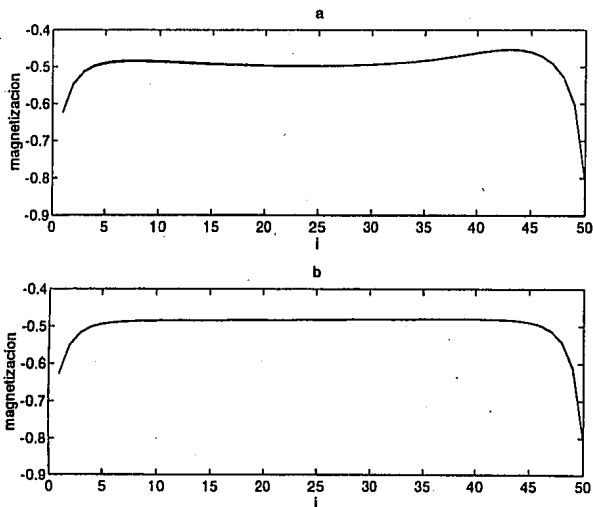


Figura 4.B1 Trayectoria ∞ - B'. Caso en el que no se logró sacar al sistema de su estado metaestable. La magnetización neta es -0.5. El número de iteraciones: (a)1,000 (b)20,000.

Trayectoria B-B'

La cinética, en este caso, es totalmente equivalente a la de la **Trayectoria A-A'**. En la figura 4.B2 se muestra el crecimiento de la capa de premojado después de 20,000 iteraciones.

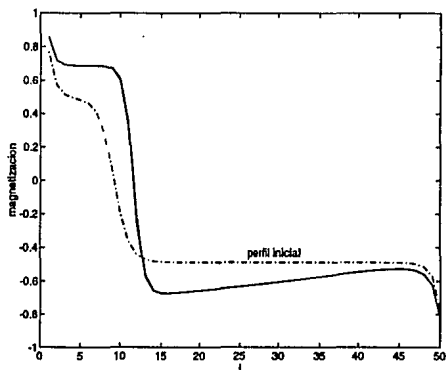


Figura 4.B2 Trayectoria B-B'. Perfil inicial (líneas punteadas) y final (después de 20,000 iteraciones) correspondiente al estado de equilibrio B con magnetización neta - 0.5. La magnetización de las fases estables a la temperatura final es $m = \pm 0.69$.

Trayectoria ∞ -B''

Este caso corresponde a una trayectoria semejante a la ya descrita en el inciso **Trayectoria ∞ -A''**. Se forman gotas por descomposición espinodal en ambas paredes; la diferencia más notable con la cinética de ∞ -A'', es que las gotas formadas son más grandes y por tanto hay menos. Esto se puede explicar observando que la longitud de onda para el máximo del factor de amplificación es mayor en este caso [ver Fig-3.1]. Las fluctuaciones que se ven amplificadas con más rapidez, tienen una longitud de onda mayor

en los inicios de la descomposición espinodal. En la figura 4.B3 y 4.B4 mostramos varias etapas de este proceso.

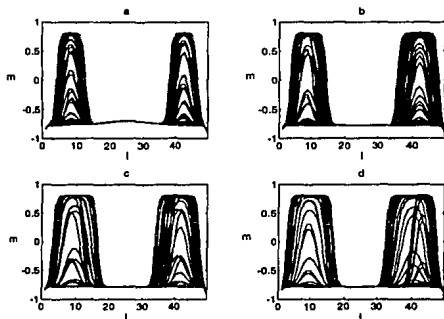


Figura 4.B3 Trayectoria $\infty - B''$. Curvas de magnetización para un sistema con magnetización neta $\langle m \rangle = -0.5$ y con $m = \pm 0.8$ como punto final. No. iter. (a) 10,000 (b) 20,000 (c) 30,000 (d) 40,000.

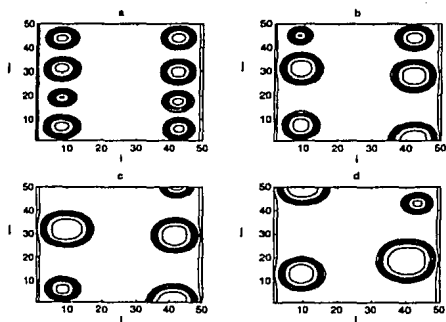


Figura 4.B4 Trayectoria $\infty - B''$. Curvas de nivel correspondientes a las mismas condiciones de la figura anterior. Las gotas de la fase minoritaria son de mayor tamaño comparadas con las de la Fig. 4.A7.

Trayectoria B-B''

Este experimento es similar al de la Trayectoria A-A''. Como el estado final se encuentra más cerca de la curva espinodal no hay formación de gotas en bulto. La capa de premojado en la pared positiva crece en forma uniforme sin fluctuaciones y se generan gotas en la pared negativa que maduran. En la figura 4.B5 mostramos la estructura de la magnetización después de 20,000 iteraciones.

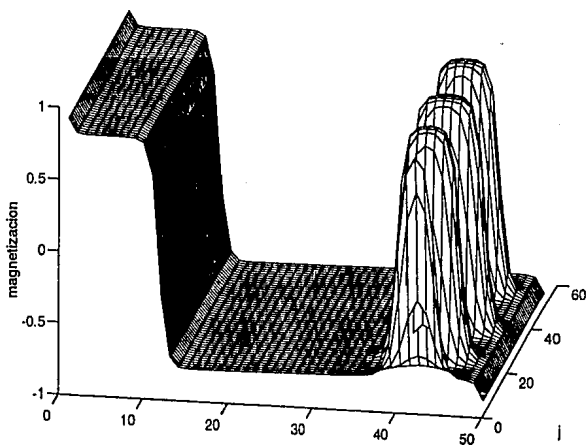


Figura 4.B5 Trayectoria B-B'. Perfil de un sistema (después de 20000 iteraciones) que se llevo desde el punto B hasta el punto B''[ver Fig. 4.2]. Se aprecia que no hay formación de gotas en bulto.

Trayectorias ∞ -(C', D', E')

En todos estos casos las fluctuaciones no son suficientes para sacar a la magnetización inicial de su estado metaestable. Sólo el sembrado de gotas del estado estable puede, en estos casos, iniciar la nucleación. Ni siquiera la atracción de la pared positiva logra provocar la nucleación [ver Fig-4.C1].

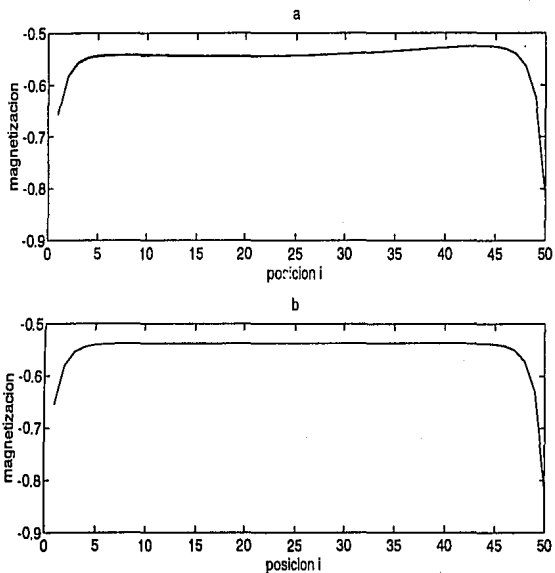


Figura 4.C1 Trayectoria ∞ -C'. Caso en el que no se logra sacar al sistema de su edo. metaestable. La magnetización neta es $\langle m \rangle = -0.55$. No. iter. (a)1,000 (b)20,000.

Trayectorias (C, D, E)-(C', D', E')

En todos estos casos iniciamos la cinética desde un estado de premojado en la pared positiva y el estado final corresponde a puntos fuera de la región espinodal. En todos ellos se observa el crecimiento de la capa de premojado hacia la fase estable en bulto. Claro que este crecimiento es más grande a medida que nos aproximamos a la región espinodal, ya que a parámetro de orden conservado se sigue la regla de la palanca [ver Fig-4.C2].

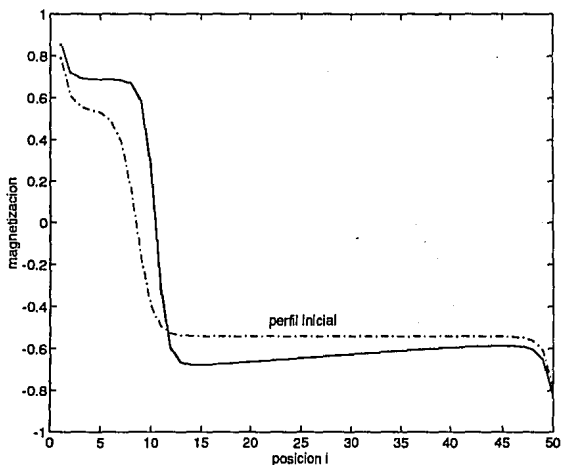


Fig. 4.C2. Trayectoria C-C'. Perfil inicial (líneas punteadas) y final (después de 20,000 iteraciones) correspondiente al estado de equilibrio C con $\langle n \rangle = -0.55$. Comparar con las Figs. 4.A4 y 4.B2 para comprobar que el crecimiento del perfil sigue la regla de la palanca.

Trayectorias ∞ -(C", D", E")

También efectuamos experimentos con trayectorias ∞ -(C', D'', E'') con la intención de ver si el hecho de cruzar la transición de mojado tenía un efecto en la nucleación. Lo que observamos es que este modelo de nucleación no es muy sensible a la transición de mojado. La tendencia a generar gotas provocadas por la superficie cerca (pero fuera) de la región espinodal subsiste y la ausencia de nucleación lejos de ella también. En la figura 4.C3 y 4.C4 se muestran diferentes tiempos de nucleación en la cinética que corresponde a la trayectoria ∞ -C''. Si comparamos este caso con el que mostramos en la figura 4.A6, se ve que el proceso es similar, excepto que la descomposición espinodal iniciada en la superficie ocurre a longitudes de onda mayores. Este es un proceso en que la superficie claramente induce la descomposición, porque es obvio que de no existir ésta, no habría formación de gotas.

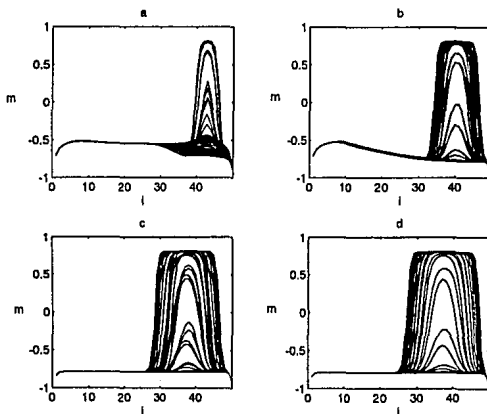


Figura 4.C3 Trayectoria ∞ -C''. Curvas de magnetización para un sistema con $\langle m \rangle = -0.55$ y con $m = \pm 0.8$ como punto final. No. iter (a)10,000 (b)20,000 (c)30,000 (d)40,000.

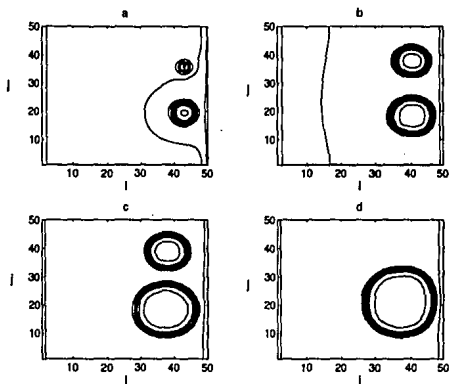


Figura 4.C4 Trayectoria ∞ -C". Curvas de nivel correspondientes a la Fig. anterior.

Las trayectorias de (C, D, E)-(C", D", E") son totalmente equivalentes a las trayectorias similares descritas anteriormente [ver Fig. 4.C5].

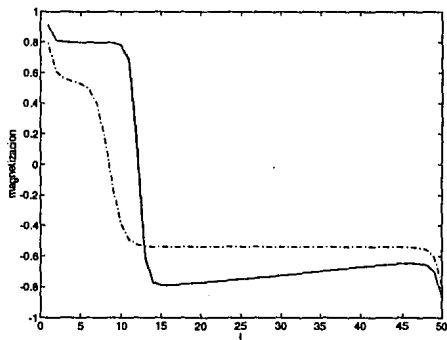


Figura 4.C5 Trayectoria C-C". Perfil inicial (líneas punteadas) y final (20,000 iteraciones) de un sistema con $\langle m \rangle = -0.55$ y con temperatura final de 4.37. En este caso no se observa la formación de gotas.

Trayectorias con magnetización cercana a la crítica

En las figuras 4.N(1-3) y 4.N(4-6) mostramos la cinética de transformación para una magnetización neta de $\langle m \rangle = -0.16$. Esta magnetización es cercana a la crítica ($m = 0$) y el enfriamiento del sistema se hace casi a la mitad del domo de inmiscibilidad. Por tanto, esperamos que el fenómeno de descomposición espinodal de bulto gobierne la transformación. Esto es cierto en la región interior de la muestra, sin embargo cerca de las paredes se observa la formación de franjas en las que la fase minoritaria condensa en franjas paralelas a las paredes del sistema. A este fenómeno se le denomina descomposición espinodal dirigida por la superficie²⁶ y se ha observado en mezclas poliméricas cerca de una superficie²⁷. Observamos que la franja de la fase minoritaria es mayor en la pared que favorece a la fase mayoritaria. En las figuras 4.N(1-3) mostramos el caso en el que la temperatura de enfriamiento está por arriba de la temperatura de mojado. A pesar de ello, en esta cinética, como en las anteriores no se forma una capa de mojado para los tiempos de nuestras corridas, que alcanzaron 20,000 iteraciones; los perfiles de magnetización hacia las paredes permanecen en un estado metaestable de baja absorción por tiempos muy largos²⁸. En las figuras se observa claramente el proceso de maduración en el centro de la muestra en el que las gotas pequeñas de la fase minoritaria son absorbidas por las mayores.

²⁶Opus. Cit. [3], pag. 3.

²⁷Pierre Wiltzius y Andrew Cumming, *Domain Growth and Wetting in Polymer Mixtures*, Phys. Rev. Lett., **66**, 3000 (1991).

²⁸Bruce M. Law, *Theory of Nucleated Wetting*, Phys. Rev. Lett., **72**, 1698 (1994). B.M. Law, *Nucleated Wetting Layers*, Phys. Rev. Lett., **69**, 1781 (1992).

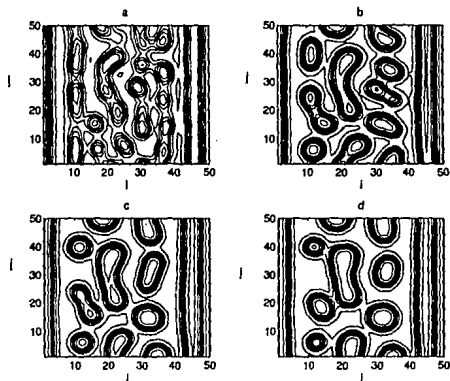


Figura 4.N1 Curvas de nivel para un sistema enfriado a una $T_f = 4.88$ con una magnetización neta de -0.16 . No. iter. (a)2,000 (b)4,000 (c)6,000 (d)8,000. Se observa descomposición espinodal tanto en bulto como dirigida por las paredes.

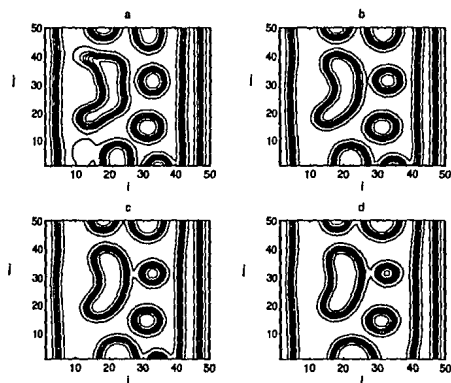


Figura 4.N2 Curvas de nivel a las mismas condiciones de la Fig. anterior. No. iter (a)10,000 (b)12,000 (c)14,000 (d)16,000. Se observa el proceso de maduración en el sistema.

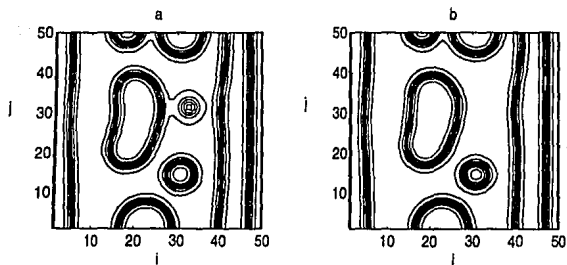


Figura 4.N3 Curvas de nivel para las mismas condiciones de la dos Figs. anteriores.
 Número de iteraciones (a)18,000 (b)20,000.

En las figuras 4.N(4-6) mostramos este mismo proceso cuando la temperatura final esta por abajo de la transición de mojado. Como se podrá apreciar no hay mucha diferencia entre estas dos transformaciones. La formación de gotas es más rápida a temperaturas más bajas, y podemos observar que la franjas formadas son más "blandas" y pueden "viajar" ondulándose. Estas ondulaciones se deben a que las franjas también van absorbiendo material de las gotas pequeñas. Esto genera un movimiento neto del frente de la franja hacia el bulto de la muestra. El frente de la franja, formada en la pared que favorece a la fase que está nucleando, también tiende a viajar hacia el bulto del material pero con una velocidad menor. Es notable que este comportamiento sea casi idéntico al observado en películas de mezclas poliméricas al vacío en un sustrato de Si^{29} .

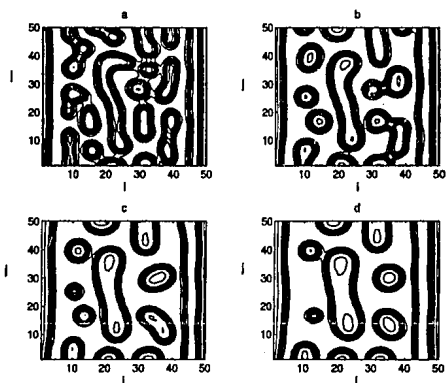


Figura 4.N4 Curvas de nivel para un sistema con $\langle m \rangle = -0.16$ y con $T_f = 4.37$. No. iter. (a)2,000 (b)4,000 (c)6,000 (d)8,000. Se observa el mismo fenómeno que en la figuras anteriores.

²⁹Opus Cit. [3], pag. 3.

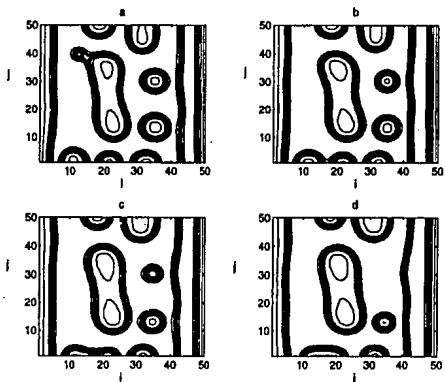


Figura 4.N5 Curvas de nivel para las mismas condiciones de la Fig. anterior. No. iter. (a)10,000 (b)12,000 (c)14,000 (d)16,000. Se observa la maduración de las gotas de la fase minoritaria en bulto y como las franjas "viajan" hacia éste por medio del mismo proceso.

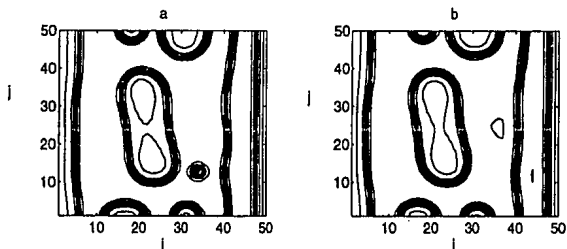


Figura 4.N6 Curvas de nivel para las mismas condiciones de las dos Figs. anteriores. No. iter (a)18,000 (b)20,000.

Trayectorias con la magnetización crítica

Cuando la cinética corresponde a magnetización cero (o la densidad del punto crítico) la descomposición espinodal ocurre en forma peculiar. Aquí el sistema no forma gotas sino que forma franjas alternadas de las dos magnetizaciones de equilibrio. En las figuras 4.Mc(1-4) se muestra la típica descomposición espinodal de bulto en la que hemos eliminado el efecto de las paredes. En el sistema se forman laberintos en los que las dos fases se alternan y en el tiempo de iteración máximo empleado no se forman gotas.

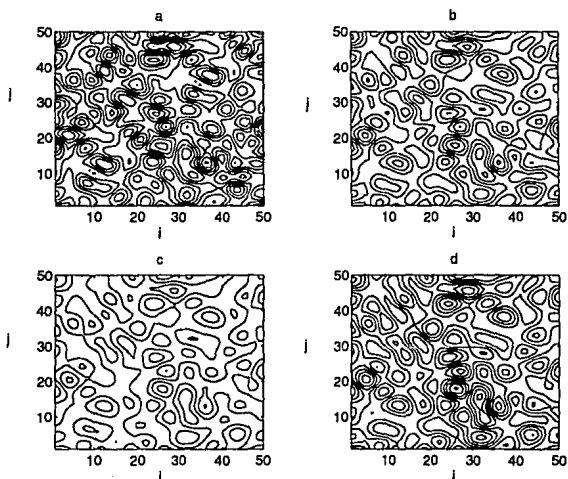


Figura 4.Mc1 Curvas de nivel para una descomposición espinodal (sin paredes) en la magnetización neta crítica y con $T_f = 4.88$. Las curvas de nivel intercalan laberintos con magnetizaciones alternadas positivas y negativas. No. iter. (a)2,000 (b)4,000 (c)6,000 (d)8,000.

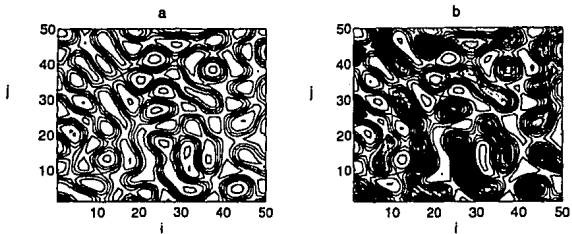


Figura 4.Mc2 Curvas de nivel para las mismas condiciones de la Fig. anterior. Se muestran como se forman los laberintos de ambas magnetizaciones, la positiva se encuentra sombreada. No. iter. (a)18,000 (b)20,000

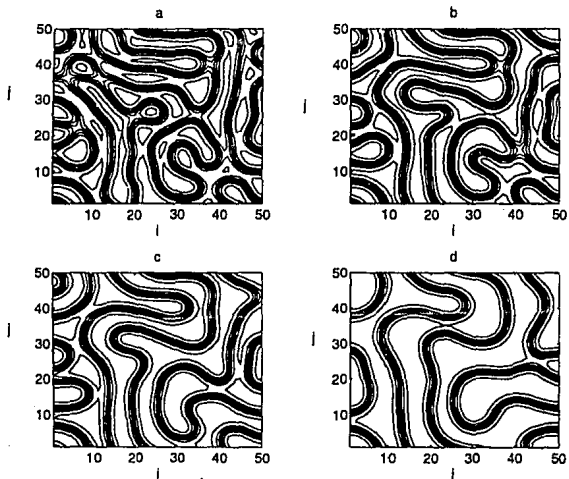


Figura 4.Mc3 Curvas de nivel para las mismas condiciones de las dos figuras anteriores. No. iter. (a)22,000 (b)24,000 (c)28,000 (d)32,000.

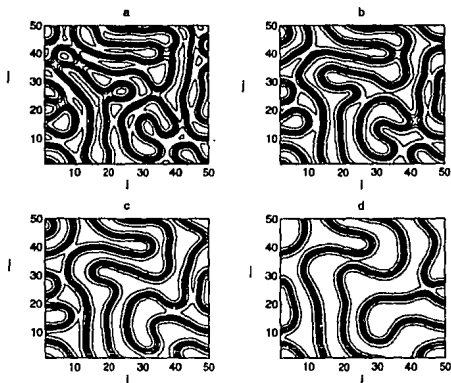


Figura 4.Mc4 Curvas de nivel para las mismas condiciones de las 3 Figs. anteriores. Se observa como la estructura laberíntica inicial se vuelve menos intrincada. No. iter. (a)36,000 (b)40,000 (c)52,000 (d)60,000.

Sin embargo, por el efecto de la pared estos laberintos se alinean a lo largo de las paredes. En las figuras 4.Mc(5-7) mostramos un enfriamiento por arriba de la temperatura de mojado. Ahí vemos como la estructura laberíntica muy pronto se alinea cerca de las paredes y como este proceso se propaga hacia el bulto de material. Al hacerlo se forma una especie de cristal laminar parecido a algunas fases de cristal líquido en el que se observan defectos puntuales en los que alguna de las lajas se interrumpe y tras de ella el cristal se rearregla. El sistema tiende a eliminar este defecto empujándolo hacia las fronteras libres en forma muy semejante al movimiento de un defecto en un cristal líquido. En las figuras 4.Mc7a y b se observa que un posible mecanismo de crecimiento de la capa de mojado es a través de este defecto. En las figuras 4.Mc(8-10) la temperatura de enfriamiento es por abajo de la temperatura de mojado. Aquí también se alinea el sistema a lo largo de las paredes, pero el efecto de la pared es, como es de esperar, menor.

El patrón de franjas bien formadas se restringe a zonas cercanas a la pared y estas permanecen en el sistema por menor tiempo. El mecanismo por el que desaparecen se debe a que tienden a estrangularse formando defectos puntuales, en un proceso semejante al de nucleación. Cuando la separación entre las franjas es menor que una separación crítica, rápidamente ocurre el rompimiento y la separación.

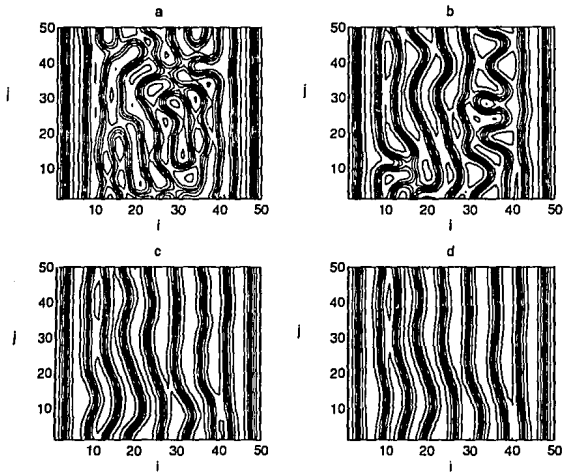


Figura 4. Mc5 Curvas de nivel para un sistema enfriado en la magnetización crítica y con $T_f = 4.88$. Existen paredes. Se observa que por el efecto de las paredes la estructura laberíntica se alinea primero estas y de ahí se propaga al bullo. No. iter (a)2,000 (b)4,000 (c)6,000 (d)8,000.

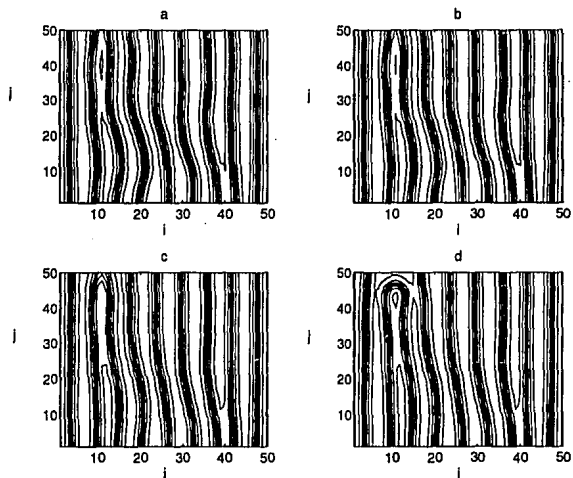


Figura 4.Mc6 Curvas de nivel a las mismas condiciones de la Fig. anterior. No. iter (a)10,000 (b)12,000 (c)14,000 (d)16,000.

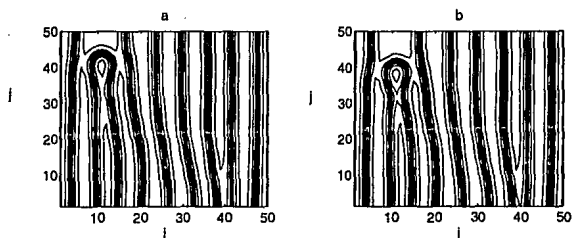


Figura 4.Mc7 Curvas de nivel a las mismas condiciones de las 2 Figs. anteriores. Se observa como se arregla el sistema alrededor de un defecto puntual. No. iter. (a)18,000 (b)20,000.

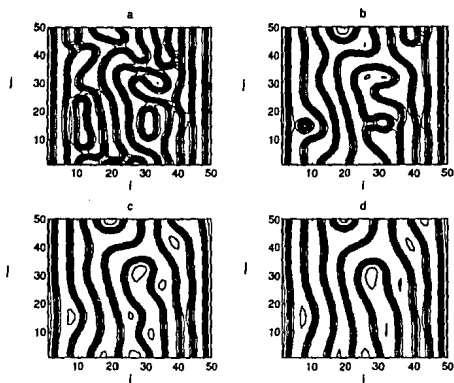


Figura 4.Me8 Curvas de nivel para un enfriamiento en la magnetización crítica y con $T_f = 4.37$. Se observa el mismo fenómeno que en el caso anterior, pero como el sistema se encuentra abajo de la temperatura de mojado el efecto de las paredes es menor. No. iter (a)2,000 (b)4,000 (c)6,000 (d)8,000.

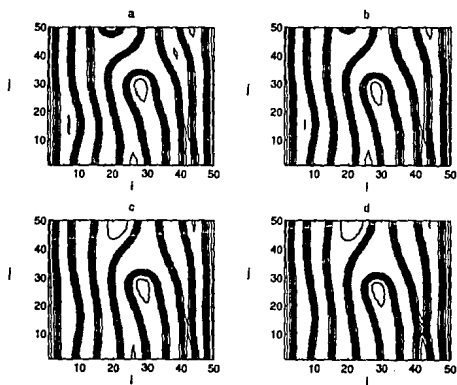


Figura 4.Me9 Curvas de nivel a las mismas condiciones de la Fig. anterior. No. iter. (a)10,000 (b)12,000 (c)14,000 (d)16,000.

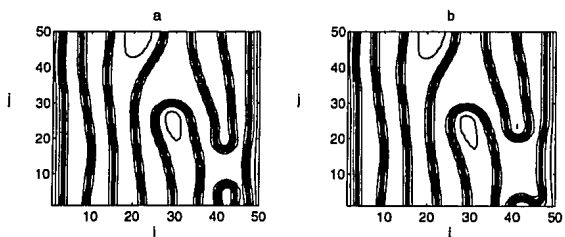


Figura 4.Me10 Curvas de nivel a las mismas condiciones de las 2 Figs. anteriores. Se observa como las franjas permanecen por menor tiempo que en el caso anterior [ver Figs. 4.Me 5-7].

CONCLUSIONES.

En esta tesis se realizó el estudio de transformaciones de fases de primer orden para sistemas constreñidos entre dos paredes, la que resulta ser una situación experimental de reciente estudio. Para poder describir a nuestro sistema se seleccionaron el modelo de Ising y la cinética de Cahn, los cuales a pesar de su sencillez nos permitieron obtener una serie de resultados de gran importancia para la comprensión de este fenómeno

Como se puede observar, a través del barrido del diagrama de fases que realizamos [ver Figs. 4.1 y 4.2], las paredes juegan un papel de gran importancia durante los procesos de nucleación y de descomposición espinodal. Cuando el fenómeno ocurre en la región espinodal se le conoce como *descomposición espinodal dirigida por la pared*.

En todas las cinéticas que realizamos, en las que logramos sacar al sistema de su estado metaestable o inestable inicial, se observan una serie de características generales independientemente de la posición inicial y final del sistema. Una de ellas es que la magnetización en las paredes se exagera debido a la interacción de superficie J_s . Otra es que en la pared que favorece a la fase mayoritaria las fluctuaciones iniciales siempre se exageran provocando estructuras como son gotas o franjas. Estas por el carácter conservado de nuestra cinética siempre son de la fase minoritaria. En todas observamos el fenómeno de nucleación clásica en el que las fases maduran creciendo en extensión.

En los casos en los que el estado inicial presenta una capa de premojado también se presentan las características anteriores. En la pared que es mojada por la fase minoritaria el crecimiento es uniforme y dirigido desde la superficie y cuando la magnetización neta

está dentro de la región espinodal se genera una descomposición espinodal cerca de la pared que moja la fase mayoritaria formando gotas ahí.

Por otro lado cuando nuestro sistema se encuentra fuera de la curva espinodal el proceso de descomposición espinodal inducida por la pared solo se mantiene cerca de la pared que favorece a la fase mayoritaria. Mientras que dentro de la curva este proceso se genera en ambas paredes aunque se exagera con mayor rapidez en la pared que favorece a la fase mayoritaria y como es de esperarse la descomposición en bulto disminuye conforme nos acercamos a la curva espinodal.

Si el sistema se encuentra en la magnetización crítica, el fenómeno de la descomposición espinodal dirigida por la pared es más notable. Al comparar la estructura que forma una cinética sin paredes con una con paredes [ver Figs. 4.Mc], es claro que las paredes son las responsables de que cerca de ellas haya un alineamiento de los laberintos típicos de la descomposición y que este se forme mas rápidamente en las paredes. De ahí se propaga hacia el bulto del material donde con el tiempo llegará a formar franjas alternantes de las dos magnetizaciones en equilibrio. Es conveniente decir que aunque este efecto se presenta independientemente de la temperatura a la que se lleve el sistema, cuando el sistema es llevado a una temperatura menor que la temperatura de mojado, dado que el efecto de pared es menor, la estructura es mas "relajada" y se mantiene por un tiempo menor.

Aunque en este trabajo se realizó un estudio muy particular sobre el fenómeno de las transformaciones de fase y nos permitió obtener un primer conocimiento sobre el mismo, se debe alentar el desarrollo de trabajos en los que se incluyan otros modelos y cinéticas que sirvan para complementar los conocimientos que se obtuvieron con este trabajo.