

Parte II

Modelos

Capítulo 3

Efecto de las fluctuaciones térmicas en las transiciones de fase de primer orden

En el capítulo 1 vimos que las transiciones de fase de primer orden pueden ocurrir por efectos térmicamente activados que hacen que el sistema supere la barrera energética que separa ambas fases. En general, el tiempo en que tiene lugar la transición de fase inducida por las fluctuaciones térmicas es una variable aleatoria. Una forma estándar de estimar dicho tiempo es calculando el tiempo medio de primer paso sobre la barrera de energía. Siguiendo la notación introducida en el capítulo 1, llamaremos H_f y L_f a las fases entre las que tiene lugar la transición de fase. El formalismo clásico de tiempo de primer paso se describe en la sección § 3.1 suponiendo una barrera de energía genérica estática.

Experimentalmente es habitual inducir las transiciones de fase variando externamente un parámetro de control Ψ (puede ser la temperatura, un campo magnético, etc...), lo que hace necesario el cálculo del tiempo de primer paso en condiciones en que la barrera de energía no es estática. Lamentablemente, este problema no está resuelto de forma exacta y es necesario hacer aproximaciones fenomenológicas. En la sección § 3.2 se propone una aproximación fenomenológica al problema. En primer lugar, se formula el modelo desde un punto de vista general en la sección § 3.2.2. Un ingrediente fundamental del modelo es la probabilidad de que ocurra la transición por unidad de tiempo. En la formulación general no se asume ninguna forma concreta para esta probabilidad. Sin embargo, en las secciones siguientes se estudia el modelo bajo tres hipótesis distintas sobre la probabilidad de transición por unidad de tiempo.

Estas hipótesis se presentan en orden creciente de complejidad y nos referiremos a ellas como modelo *THI* [§ 3.2.3], modelo *THII* [§ 3.2.4] y modelo *THIII* [§3.2.6]. El modelo *THI* es puramente fenomenológico y no incluye una relación explícita de la probabilidad de transición por unidad de tiempo con la barrera de energía que separa las fases. En cambio, los modelos *THII* y *THIII* sí se basan en una hipótesis que relaciona la probabilidad de transición con la barrera de energía. Estos modelos nos permitirán discutir algunos aspectos importantes como el efecto de las fluctuaciones térmicas en la existencia de metaestabilidad [§ 3.3.1 y § 3.3.2].

Todas las consideraciones que se hacen en este capítulo hacen referencia a sistemas homogéneos tales que la transición tiene lugar en todo su volumen simultáneamente. En las transiciones más complejas como la *TM* o aquellas que involucran desorden, tiene sentido suponer que las consideraciones que se presentan son válidas individualmente para cada parte del sistema en que ocurre la transición “simultáneamente” (por ejemplo, formación de un dominio de martensita). En particular, los modelos se suponen válidos para describir el inicio de las transiciones de fase.

Los resultados presentados en este capítulo se aplicarán a la interpretación de los resultados experimentales que se presentan en el capítulo 7 en relación con el efecto de las fluctuaciones térmicas en la *TM* de aleaciones con memoria de forma que, como vimos en la sección § 1.5.4, es un tema actualmente abierto. Enlazando con el párrafo anterior, en la sección § 7.3.3 del capítulo 7 veremos un ejemplo del efecto que tienen las fluctuaciones térmicas en la microestructura polidominio de la fase martensítica. Por otro lado, en el capítulo 9 se estudiarán algunas consecuencias de considerar las fluctuaciones térmicas en sistemas desordenados.

3.1. Formalismo de tiempo de primer paso en condiciones estáticas. Introducción

El problema del tiempo de primer paso [171, 172] sobre una barrera de energía estática se ha estudiado en el pasado para distintos tipos de barrera [173], ya sea de forma analítica o mediante métodos numéricos [174, 175].

Consideremos un sistema homogéneo que se encuentra en una fase H_f que, sin variar ningún parámetro externo, sufre una transición de fase de primer orden a una fase L_f tras un periodo de tiempo (tiempo de incubación) como consecuencia de una fluctuación térmica. El estado del sistema se suele describir matemáticamente mediante una *coordenada de reacción* ϕ [173]. En particular, en las transiciones de fase, ϕ

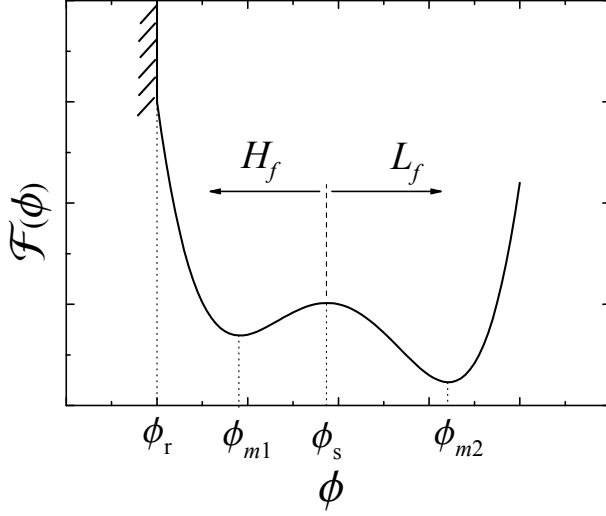


Figura 3.1: Representación esquemática de una energía de Landau \mathcal{F} con dos pozos en función del parámetro de orden ϕ . En el punto ϕ_s la energía presenta un máximo local que separa las dos fases (H_f y L_f). En el punto $\phi = \phi_r$, la energía presenta una barrera reflectora que permite considerar una región ($\phi < \phi_r$) prohibida para el sistema.

corresponde al parámetro de orden ϕ . Para concretar, supondremos un sistema descrito por una energía libre de Landau $\mathcal{F}(\phi)$ con dos pozos como la que se representa esquemáticamente en la Fig. 3.1. Desde un punto de vista macroscópico, consideraremos que el sistema está en la fase H_f si $\phi < \phi_s$ y en la fase L_f si $\phi \geq \phi_s$. De esta forma, la transición se produce cuando $\phi = \phi_s$. Es importante notar en este punto que cualquier teoría de transiciones de fase basada en el formalismo del tiempo de primer paso sólo es válida para describir el inicio de la transición. Es decir, sólo dan información de lo que ocurre antes de que el sistema llegue a ϕ_s .

Para determinar el tiempo de primer paso, es común asociar una *dinámica de Langevin* a la variable ϕ , de manera que su evolución en el tiempo viene dada por¹:

$$\dot{\phi} = -\frac{d\mathcal{F}(\phi)}{d\phi} + \xi_r(t), \quad (3.1)$$

donde $\xi_r(t)$ es un término estocástico con media cero y delta-correlacionado en el tiempo:

$$\langle \xi_r(t) \rangle_t = 0, \quad \langle \xi_r(t) \xi_r(t') \rangle_t = 2D\delta(t - t'). \quad (3.2)$$

La imposición de estas condiciones a $\xi_r(t)$ asegura que, en el límite $t \rightarrow \infty$, el sistema llega a un estado de equilibrio regido por la distribución de Boltzmann. La intensidad de las fluctuaciones viene dada por el parámetro D , ya que se debe cumplir la relación de fluctuación-disipación $D \propto k_B T$ [176] con el fin de que el estado estacionario del sistema venga dado por la distribución de Boltzmann [177].

Debido a que $\phi(t)$ es un proceso estocástico, la forma correcta de describir el estado de un sistema es mediante la densidad de probabilidad $p(\phi, t)$ de que el parámetro de

¹En la clasificación de la Ref. 167, este es un caso particular de la dinámica A en que el parámetro de orden no se conserva.

orden sea ϕ en el instante t . A partir de las Ecs. (3.1) y (3.2), se puede demostrar que la evolución temporal de $p(\phi, t)$ sigue la *ecuación de Fokker-Planck* [172, 177, 178]

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\phi, t) = \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\frac{d\mathcal{F}}{d\phi} p(\phi, t) + D \frac{\partial}{\partial \phi} p(\phi, t) \right]. \quad (3.3)$$

La solución estacionaria de esta ecuación es:

$$p_{st}(\phi) \sim e^{-\mathcal{F}(\phi)/D}. \quad (3.4)$$

La probabilidad $P(t, \phi_0)$ de que en el instante t no se haya producido la transición, si inicialmente $\phi(t=0) = \phi_0$, se obtiene integrando en la región $\phi < \phi_s$ (fase H_f) la probabilidad $p(\phi, t|\phi_0, 0)$ de que el sistema se encuentre en el estado ϕ en el instante t , dado que en $t=0$ se encontraba en el estado ϕ_0 . Es decir,

$$P(t, \phi_0) = \int_{-\infty}^{\phi_s} p(\phi, t|\phi_0, 0) d\phi. \quad (3.5)$$

A partir de esta probabilidad, obtenemos que la probabilidad de que el sistema haya iniciado la transición en el intervalo de tiempo $[0, t]$ viene dada por la diferencia

$$P(0, \phi_0) - P(t, \phi_0) = 1 - P(t, \phi_0), \quad (3.6)$$

donde se ha utilizado que $P(0, \phi_0) = 1$ ya que el sistema se encuentra inicialmente en $\phi = \phi_0$. Diferenciando la Ec. (3.6) con respecto al tiempo, se obtiene que la probabilidad dP de que el sistema abandone la fase H_f en un instante t_s (tiempo de primer paso) comprendido entre t y $t + dt$ es:

$$dP(t < t_s < t + dt) = - \left[\frac{\partial P(t, \phi_0)}{\partial t} \right] dt. \quad (3.7)$$

A partir de aquí, se deduce que el k -ésimo momento del tiempo de primer paso se relaciona con la probabilidad $P(t, \phi_0)$ como

$$\langle t_s^k \rangle(\phi_0) = - \int_0^\infty t^k \frac{\partial P(t, \phi_0)}{\partial t} dt = k \int_0^\infty t^{k-1} P(t, \phi_0) dt, \quad (3.8)$$

donde se ha integrado por partes para obtener la última igualdad y se ha impuesto que $P(\infty, \phi_0) = 0$ y $P(0, \phi_0) = 1$. La primera de estas condiciones implica que la transición tiene lugar con probabilidad 1 (siempre que $D > 0$) en un intervalo de tiempo infinito.

Por otro lado, $p(\phi, t|\phi_0, 0)$ obedece la *ecuación de Kolmogorov*², de tal forma que,

²La ecuación de Kolmogorov, también llamada ecuación de Fokker-Planck atrasada, es:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\phi, t|\phi_0, 0) = \left[D \frac{\partial^2}{\partial \phi_0^2} - \frac{d\mathcal{F}(\phi_0)}{d\phi_0} \frac{\partial}{\partial \phi_0} \right] p(\phi, t|\phi_0, 0). \quad (3.9)$$

teniendo en cuenta (3.5), la probabilidad $P(t, \phi_0)$ está regida por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(t, \phi_0) = \left[D \frac{\partial^2}{\partial \phi_0^2} - \frac{d\mathcal{F}(\phi_0)}{d\phi_0} \frac{\partial}{\partial \phi_0} \right] P(t, \phi_0), \quad (3.10)$$

que es formalmente idéntica a la ecuación de Kolmogorov para $p(\phi, t | \phi_0, 0)$. Multiplicando la Ec. (3.10) por t^{k-1} , integrando en el intervalo de tiempo $(0, \infty)$, y utilizando la Ec. (3.8), se obtiene la siguiente ecuación diferencial para el k -ésimo momento del tiempo de primer paso:

$$\left[D \frac{d^2}{d\phi_0^2} - \frac{d\mathcal{F}}{d\phi_0} \frac{d}{d\phi_0} \right] \langle t_s^k \rangle(\phi_0) = -k \langle t_s^{k-1} \rangle. \quad (3.11)$$

Esta expresión permite obtener los momentos del tiempo de primer paso sin necesidad de resolver la ecuación de Fokker-Planck. Sin embargo, dependiendo de $\mathcal{F}(\phi)$, puede ser complicado encontrar de manera exacta los momentos a partir de (3.11), pero sí se puede llegar a una solución formal en forma recursiva [179]. Para ello es necesario imponer dos condiciones de contorno. Hay varias opciones para dichas condiciones. Nosotros supondremos que una de ellas es:

$$\left[\frac{d\langle t_s^k \rangle}{d\phi} \right]_{\phi_r} = 0. \quad (3.12)$$

Esta condición es la forma de imponer la existencia de una barrera reflectora para $\phi = \phi_r$ que hace que la probabilidad de que el sistema visite la región $\phi < \phi_r$ sea nula en cualquier instante de tiempo. Tal comportamiento es útil para acotar el espacio de fases del sistema si es necesario. Por otro lado, si el sistema se encuentra en la fase H_f y llega a ϕ_s en algún instante, pasa a la fase L_f inevitablemente. Esto nos da la segunda condición de contorno que necesitamos:

$$\langle t_s^k \rangle(\phi_s) = 0. \quad (3.13)$$

Haciendo uso de estas condiciones de contorno, llegamos a la siguiente solución para la Ec. (3.11)³:

$$\langle t_s^k \rangle(\phi_0) = \frac{k}{D} \int_{\phi_0}^{\phi_s} d\phi_{2k} \int_{\phi_r}^{\phi_{2k}} d\phi_{2k-1} \exp \left[\frac{\mathcal{F}(\phi_{2k}) - \mathcal{F}(\phi_{2k-1})}{D} \right] \langle t_s^{k-1} \rangle(\phi_{2k-1}). \quad (3.14)$$

Esta expresión nos será útil en la sección § 3.2.6.

³La Ec. (3.11) es de primer orden para $d\langle t_s^k \rangle/d\phi_0$. Dicha ecuación de primer orden se puede resolver buscando una solución producto de una solución homogénea por una función que está relacionada con la homogénea. Una vez obtenido $d\langle t_s^k \rangle/d\phi_0$, se obtiene $\langle t_s^k \rangle(\phi_0)$ integrando a ϕ_0 .

En general, es difícil calcular exactamente los momentos a partir de la Ec. 3.14, hasta incluso para el caso $k = 1$. Para solventar en cierta medida esta dificultad, se suelen hacer aproximaciones que son válidas en determinadas condiciones. A continuación se describen dos de estas aproximaciones.

3.1.1. $\langle t_s \rangle$ en el límite de fluctuaciones débiles y cerca del límite de metaestabilidad

Si un determinado sistema se encuentra inicialmente en ϕ_{m1} [Fig. 3.1] y $\phi_r = -\infty$, la Ec. (3.14) se escribe como

$$\langle t_s \rangle(\phi_{m1}) = \frac{1}{D} \int_{\phi_{m1}}^{\phi_s} d\phi_2 e^{\mathcal{F}(\phi_2)/D} \int_{-\infty}^{\phi_2} d\phi_1 e^{-\mathcal{F}(\phi_1)/D} \quad (3.15)$$

para $k = 1$. Suponiendo que, en un determinado instante, el sistema está en la región $\phi < \phi_s$, la contribución mayor a la integral en ϕ_1 tiene lugar para valores de ϕ en las proximidades de ϕ_{m1} [Fig. 3.1]. En cambio, la contribución mayor a la integral en ϕ_2 tiene lugar para valores de ϕ en torno a ϕ_s . Teniendo esto en cuenta, se puede desarrollar el funcional de energía de forma que las exponenciales que aparecen en la Ec. (3.15) se acaban expresando como

$$e^{-\mathcal{F}(\phi_1)/D} \simeq \exp \left[-\frac{\mathcal{F}(\phi_{m1})}{D} - \frac{1}{2D} |\mathcal{F}''(\phi_{m1})| (\phi_1 - \phi_{m1})^2 \right] \quad (3.16)$$

$$e^{\mathcal{F}(\phi_2)/D} \simeq \exp \left[\frac{\mathcal{F}(\phi_s)}{D} - \frac{1}{2D} |\mathcal{F}''(\phi_s)| (\phi_2 - \phi_s)^2 \right]. \quad (3.17)$$

Introduciendo ahora estas expresiones aproximadas en la Ec. (3.15) llegamos a

$$\begin{aligned} \langle t_s \rangle(\phi_{m1}) \simeq \frac{1}{D} \exp \left[\frac{\mathcal{F}(\phi_s) - \mathcal{F}(\phi_{m1})}{D} \right] & \int_{\phi_{m1}}^{\phi_s} d\phi_2 \exp \left[-\frac{1}{2D} |\mathcal{F}''(\phi_s)| (\phi_2 - \phi_s)^2 \right] \\ & \times \int_{-\infty}^{\phi_2} d\phi_1 \exp \left[-\frac{1}{2D} |\mathcal{F}''(\phi_{m1})| (\phi_1 - \phi_{m1})^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.18)$$

En el límite $|\mathcal{F}''(\phi_s)|/D \gg 1$ (fluctuaciones débiles y/o barrera alta), la exponencial que aparece en la integral sobre ϕ_2 es diferente de cero sólo en un pequeño entorno de ϕ_s . Esto permite aproximar por ϕ_s el límite superior de la integral sobre ϕ_1 . Con esta aproximación, ambas integrales se desacoplan y se pueden integrar separadamente. El resultado final de hacer estas integrales es:

$$\langle t_s \rangle(\phi_{m1}) \simeq \frac{\pi}{[\mathcal{F}''(\phi_{m1})|\mathcal{F}''(\phi_s)|]^{1/2}} e^{[\mathcal{F}(\phi_s) - \mathcal{F}(\phi_{m1})]/D}. \quad (3.19)$$

Esta no es más que una *ley tipo Arrhenius* [173], resultado conocido (y muy utilizado) [180, 181] en la teoría de tiempo de primer paso. Coincide también con la mitad del tiempo de reacción obtenido por Kramers [182]. Sin embargo, no es un resultado exacto y, como consecuencia, no es válido en cualquier situación. La flaqueza mayor de esta aproximación aparece para situaciones cercanas al límite de metaestabilidad. En dicho límite, $\phi_{m1} \rightarrow \phi_s = \phi_{sp}$ (ϕ_{sp} es el parámetro de orden de la fase H_f en el límite de metaestabilidad) y la segunda derivada de \mathcal{F} se anula. Por consiguiente, la aproximación (3.19) diverge en el límite de metaestabilidad. En cambio, el tiempo medio de primer paso $\langle t_s \rangle(\phi_{m1})$ es cero en este límite, como se deduce trivialmente de la Ec. (3.15). De hecho, cerca del límite de metaestabilidad,

$$\langle t_s \rangle(\phi_{m1}) \simeq \frac{\phi_{sp} - \phi_{m1}}{D} \Gamma(4/3) \left[\frac{6D}{|\mathcal{F}'''(\phi_{sp})|} \right]^{1/3}, \quad (3.20)$$

tal y como demostraron Agarwal y Shenoy [181]. En esta ecuación⁴ $\Gamma(4/3) \simeq 0.893$.

3.2. Tiempo de primer paso en condiciones *no* estáticas

3.2.1. Problema matemático en la formulación general

Al inducir una transición de fase variando un parámetro de control Ψ , la energía libre del sistema depende del tiempo a través de la dependencia con Ψ : $\mathcal{F} = \mathcal{F}(\phi, \Psi(t))$.

El hecho de variar la energía libre al variar un parámetro de control complica el problema de primer paso de tal forma que no se conoce aún la solución general [175, 181]. La complicación básica es que los contornos del problema dependen del tiempo.

Para convencernos de esto, es suficiente con intentar seguir los mismos pasos seguidos en la sección § 3.1 para llegar a una ecuación para los momentos del tiempo de primer paso [Ec. 3.11]. La ecuación análoga a (3.5) para el caso no estático es más complicada porque el contorno de primer paso depende del tiempo: $\phi_s = \phi_s(t)$. Concretamente, la ecuación es:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(t, \phi_0) - p(\phi_s(t), t | \phi_0, 0) \dot{\phi}_s(t) = \left[D \frac{\partial^2}{\partial \phi_0^2} - \frac{\partial \mathcal{F}(\phi_0, \Psi(t))}{\partial \phi_0} \frac{\partial}{\partial \phi_0} \right] P(t, \phi_0), \quad (3.21)$$

⁴La función $\Gamma(x)$ se define como la integral $\int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$. Notar que en la Ref. 181 hay un error tipográfico en que el valor numérico “0.893” se ha escrito erróneamente como “0.83”.

tal y como se obtiene partiendo de la ecuación de Kolmogorov. De la Ec. (3.21) se ve que no es posible (al menos con este procedimiento) encontrar una ecuación que involucre solamente la probabilidad $P(t, \phi_0)$ de que la transición no haya tenido lugar antes del instante t y, por consiguiente, no es posible encontrar una ecuación equivalente a (3.11) que involucre únicamente los momentos del tiempo de primer paso. Además, en caso de que se pudiera hallar, nos encontraríamos con el mismo problema del contorno móvil $\phi_s(t)$ al aplicar la condición de contorno (3.13). Por otro lado, la condición (3.12) de barrera reflectora también podría ser, en general, variable.

El problema general es pues demasiado ambicioso y es necesario partir de un punto más modesto si se pretende avanzar. Siguiendo esta idea, a continuación se propone un modelo fenomenológico aplicado al problema no estático.

3.2.2. Modelo fenomenológico en condiciones no estáticas

En lo que sigue supondremos que la transición de fase $H_f \rightarrow L_f$ se produce al disminuir Ψ y que la disminución se produce de manera monótona⁵ tal y como muestra esquemáticamente la Fig. 3.2. En la figura se distinguen distintas zonas. En la primera

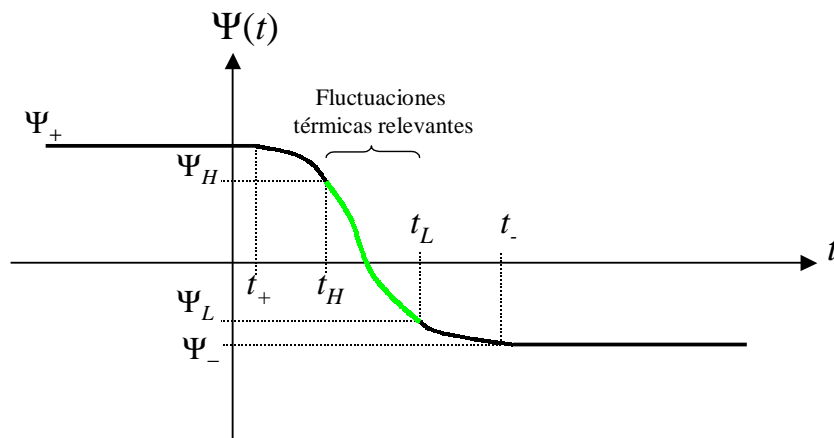


Figura 3.2: Representación gráfica de la dependencia del parámetro de control $\Psi(t)$ con el tiempo. Esta función se supone constante para tiempos menores que t_+ , monótona decreciente en el intervalo $[t_+, t_-]$, y constante de nuevo para $t > t_-$. También se indican los valores $\Psi_H \equiv \Psi(t_H)$ y $\Psi_L \equiv \Psi(t_L)$ que definen el intervalo en que las fluctuaciones térmicas son relevantes y puede tener lugar el inicio de la transición.

de ellas ($t < t_+$), el parámetro de control se mantiene constante y, por tanto, la

⁵El caso en que el comportamiento de Ψ fuese monótono creciente se podría considerar de forma análoga.

estabilidad relativa de las fases no cambia durante este tiempo. A partir de t_+ , Ψ comienza a disminuir y esto induce un cambio en el perfil de la energía libre del sistema. Esta variación se supone que se prolonga hasta el instante t_- y, a partir de este instante, el parámetro de control se mantiene a un valor constante $\Psi = \Psi_-$. En el intervalo de valores del parámetro de control comprendido entre Ψ_+ y Ψ_- se supone que el sistema llega a la zona metaestable. En estas condiciones, las fluctuaciones térmicas pueden hacer que el sistema supere la barrera energética que separa la fase H_f de la L_f . Definimos pues el intervalo de tiempo $[t_H, t_L]$ como aquel para el que las fluctuaciones térmicas pueden inducir el inicio de la transición. Por propia definición, la transición no se inicia antes del tiempo t_H o, en términos de Ψ , la transición no tiene lugar para Ψ mayor que $\Psi_H \equiv \Psi(t_H)$. En cambio, a partir del tiempo t_L (Ψ menor que $\Psi_L \equiv \Psi(t_L)$), se supone que la transición ha comenzado con toda seguridad, es decir, en el instante t_L la fase H_f llega a su límite de metaestabilidad.

Matemáticamente, la dependencia del parámetro de control es:

$$\Psi(t) = \begin{cases} \Psi_+, & t < t_+ \\ \Psi_\downarrow(t), & t_+ \leq t \leq t_- \\ \Psi_-, & t > t_-, \end{cases} \quad (3.22)$$

donde $\Psi_\downarrow(t)$ es una función monótona decreciente definida en $[t_+, t_-]$. Teniendo en cuenta que durante todo el desarrollo que sigue estaremos trabajando dentro del intervalo de tiempo $[t_+, t_-]$, nos referiremos a $\Psi_\downarrow(t)$ como Ψ para simplificar la notación. Por otro lado, la probabilidad de que en el instante t el sistema esté en la fase H_f ($\phi(t) < \phi_s$) y en el instante $t + \Delta t$ ya se haya producido la transición ($\phi(t + \Delta t) > \phi_s$), la definimos como

$$dP(\phi(t) < \phi_s, \phi(t + dt) > \phi_s) \equiv \lambda(\Psi(t))dt, \quad (3.23)$$

donde $\lambda(\Psi(t))$ es la probabilidad por unidad de tiempo de que la transición tenga lugar en un tiempo entre t y $t + \Delta t$. Suponemos que λ sólo depende explícitamente de Ψ ya que la energía libre depende sólo del parámetro de control y, por tanto, la barrera entre las dos fases también. Matemáticamente,

$$\lambda(\Psi) = \begin{cases} 0, & \Psi > \Psi_H \\ \eta(\Psi), & \Psi_H \geq \Psi \geq \Psi_L \\ \infty, & \Psi < \Psi_L \end{cases} \quad (3.24)$$

donde $\eta(\Psi)$ está definida únicamente en el intervalo $[\Psi_L, \Psi_H]$ donde coincide con $\lambda(\Psi)$. La expresión (3.24) tiene en cuenta la imposibilidad de comienzo de la transición si

el parámetro de control es mayor que Ψ_H por un lado, y, por otro, expresa la total seguridad de que el inicio de la transición se produce en Ψ_L , si es que no ha ocurrido antes. Más adelante, será útil la dependencia de esta magnitud con el tiempo. Dado que el parámetro de control externo es monótono decreciente, dicha dependencia viene dada por:

$$\lambda(\Psi(t)) = \begin{cases} 0, & t < t_H \\ \eta(\Psi(t)), & t_H \leq t \leq t_L \\ \infty, & t > t_L. \end{cases} \quad (3.25)$$

Uno de los objetivos básicos del modelo que estamos introduciendo es calcular los momentos $\langle \Psi_s^k \rangle$ del valor Ψ_s del parámetro de control al que se inicia la transición para poder comparar con los momentos que se obtienen experimentalmente en el capítulo siguiente. El parámetro de control para el que se produce la transición se define como $\Psi_s \equiv \Psi(t_s)$, donde t_s es el tiempo de primer paso que define la transición. Para calcular los momentos $\langle \Psi_s^k \rangle$ es necesario conocer la densidad de probabilidad de t_s y, a partir de ésta, la de Ψ_s . La probabilidad de que el sistema inicie la transición entre t y $t + dt$, que denotaremos como $dP(t < t_s < t + dt)$, viene dada por:

$$\begin{aligned} dP(t < t_s < t + dt) &= dP(\phi(t + dt) > \phi_s | \phi(t) < \phi_s) = \\ &= P(\phi(t) < \phi_s) dP(\phi(t) < \phi_s, \phi(t + dt) > \phi_s). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Definiendo $P(t)$ como la probabilidad $P(\phi(t) < \phi_s)$ de que la transición no se haya producido aún en el instante t , y utilizando la Ec. (3.23), la expresión (3.26) se escribe como:

$$dP(t < t_s < t + dt) = \lambda(\Psi(t))P(t)dt. \quad (3.27)$$

La probabilidad $P(t)$ corresponde a $P(t, \phi_0)$ (introducida en la sección § 3.1) pero se ha decidido no especificar la coordenada de reacción inicial ϕ_0 para aligerar la notación.

Llegado este punto, el siguiente paso es calcular $P(t)$. Para esto suponemos que la probabilidad $P(t + dt)$ de que en el instante $t + dt$ no haya sucedido la transición es el producto de la probabilidad $P(t)$ por la probabilidad de que en el intervalo de tiempo entre t y $t + dt$ el sistema no cambie de estado. La probabilidad de que esto último suceda es $dP(\phi(t) < \phi_s, \phi(t + dt) < \phi_s)$ y, dado que en un intervalo de tiempo sólo hay dos opciones (el sistema inicia la transición o bien no la inicia), se cumple que

$$\begin{aligned} dP(\phi(t) < \phi_s, \phi(t + dt) < \phi_s) &= 1 - dP(\phi(t) < \phi_s, \phi(t + dt) > \phi_s) \Rightarrow \\ &\Rightarrow dP(\phi(t) < \phi_s, \phi(t + dt) < \phi_s) = 1 - \lambda(\Psi(t))dt. \end{aligned} \quad (3.28)$$

De esta forma, se obtiene la relación

$$P(t + dt) = P(t)[1 - \lambda(\Psi(t))dt], \quad (3.29)$$

que permite deducir la ecuación diferencial fundamental de nuestro modelo fenomenológico:

$$\boxed{\frac{dP(t)}{dt} = -\lambda(\Psi(t))P(t)}. \quad (3.30)$$

Esta ecuación no es más que la correspondiente a un *proceso de Poisson* generalizado en el sentido de que la probabilidad de paso por unidad de tiempo no es constante sino que depende del tiempo. En otras palabras, utilizando la terminología de física nuclear, el proceso descrito por (3.30) es tal que la vida media de un estado es función del tiempo debido a que la estabilidad relativa de los estados cambia al variar Ψ .

La Ec. (3.30) representa una simplificación de la Ec. (3.21). Comparando ambas ecuaciones, vemos que nuestra aproximación consiste en hacer la identificación

$$\lambda(\Psi(t))P(t) = -p(\phi_s(t), t|\phi_0, 0)\dot{\phi}_s(t) - \left[D\frac{\partial^2}{\partial\phi_0^2} - \frac{d\mathcal{F}(\phi_0, \Psi(t))}{d\phi_0} \frac{\partial}{\partial\phi_0} \right] P(t). \quad (3.31)$$

A continuación se resuelve formalmente la Ec. (3.30) y, seguidamente, en las secciones § 3.2.3 y § 3.2.4 se proponen dos hipótesis fenomenológicas sobre el comportamiento de λ y, en la sección § 3.2.6 se hace una hipótesis basada en el hecho de que⁶ $\lambda = \langle t_s \rangle^{-1}$ en el caso estático.

Solución formal del modelo fenomenológico

La solución formal de la Ec. (3.30) es

$$P(t) = e^{W(t)}, \quad (3.33)$$

donde

$$W(t) \equiv - \int_{-\infty}^t \lambda(\Psi(t'))dt' \quad (3.34)$$

es el logaritmo de la probabilidad de que no se haya iniciado aún la transición en el instante t . Además, se puede ver que

$$\frac{dW}{dt} = -\lambda(\Psi(t)) \quad (3.35)$$

⁶Integrando a ambos lados de la Ec. (3.31) con respecto al tiempo en el intervalo $(0, \infty)$ en el caso estático ($\dot{\phi}_s = 0$) y utilizando la Ec. (3.8) para $k = 1$, obtenemos

$$\left[D\frac{\partial^2}{\partial\phi_0^2} - \frac{d\mathcal{F}(\phi_0, \Psi(t))}{d\phi_0} \frac{\partial}{\partial\phi_0} \right] \langle t_s \rangle = -\lambda \langle t_s \rangle. \quad (3.32)$$

Comparando ahora esta ecuación con la Ec. (3.11) para $k = 1$, deducimos que debe ser $\lambda = \langle t_s \rangle^{-1}$.

utilizando la regla de Leibniz de diferenciación bajo el signo de integral. A continuación procedemos al cálculo del k -ésimo momento de Ψ_s definido como:

$$\langle \Psi_s^k \rangle = \int_{\Psi_-}^{\Psi_+} \Psi^k dP(\Psi < \Psi_s < \Psi + d\Psi), \quad (3.36)$$

donde $dP(\Psi < \Psi_s < \Psi + d\Psi) = dP(t < t_s < t + dt)$. A partir de esta expresión, utilizando la Ec. (3.27) para $dP(t < t_s < t + dt)$ y la igualdad (3.35), llegamos a la siguiente expresión para $\langle \Psi_s^k \rangle$:

$$\langle \Psi_s^k \rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^k(t) \frac{dW}{dt} P(t) dt. \quad (3.37)$$

Efectuando ahora una integración por partes, esta igualdad se convierte en:

$$\langle \Psi_s^k \rangle = k \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^{k-1}(t) \dot{\Psi}(t) P(t) dt - [\Psi^k(t) P(t)]_{-\infty}^{\infty}, \quad (3.38)$$

donde $\dot{\Psi}(t) \equiv \frac{d\Psi(t)}{dt}$. En adelante, se utilizará esta notación para denotar la variación en el tiempo de diversas magnitudes definidas en la tesis.

Por un lado, a partir de las Ecs. (3.25), (3.33) y (3.34) llegamos a la siguiente forma para $P(t)$:

$$P(t) = \begin{cases} 1, & t < t_H \\ \exp \left[- \int_{t_H}^t \eta(\Psi(t')) dt' \right], & t_H \leq t \leq t_L \\ 0, & t > t_L. \end{cases} \quad (3.39)$$

Utilizando esta expresión y la correspondiente al comportamiento de $\Psi(t)$ [Ec. (3.22)], se obtiene $[\Psi^k(t) e^{W(t)}]_{-\infty}^{\infty} = -\Psi_+^k$.

Por otro lado, de acuerdo con la Ec. (3.22),

$$\dot{\Psi}(t) = \begin{cases} 0, & t < t_+ \\ \dot{\Psi}(t), & t_+ \leq t \leq t_- \\ 0, & t > t_-. \end{cases} \quad (3.40)$$

Introduciendo esta igualdad y la (3.39) en la Ec. (3.38), obtenemos la expresión final para $\langle \Psi_s^k \rangle$:

$$\langle \Psi_s^k \rangle = \Psi_H^k + k \int_{t_H}^{t_L} \Psi^{k-1}(t) \dot{\Psi}(t) P(t) dt. \quad (3.41)$$

En ocasiones, puede ser útil calcular las integrales considerando que la variable de integración es Ψ en vez del tiempo. Haciendo un cambio de la variable t a Ψ en la integral de la Ec. (3.41), obtenemos:

$$\langle \Psi_s^k \rangle = \Psi_H^k - k \int_{\Psi_L}^{\Psi_H} \Psi^{k-1} P(\Psi) d\Psi, \quad (3.42)$$

donde

$$P(\Psi) \equiv e^{W(\Psi)}; \quad W(\Psi) \equiv \int_{\Psi}^{\Psi_H} \frac{\eta(u)}{i} du. \quad (3.43)$$

Estas expresiones se obtienen haciendo el cambio $t \rightarrow u \equiv \Psi(t')$ en la integral que da $P(t)$ en el intervalo de tiempo $[t_H, t_L]$ [Ec. (3.39)].

Tanto a partir de la Ec. (3.41) como de la (3.42) se obtiene que $\langle \Psi_s \rangle \leq \Psi_H$. Este resultado es de esperar intuitivamente puesto que la transición no puede comenzar antes de llegar a Ψ_H , que define el límite por debajo del cual las fluctuaciones térmicas pueden inducir el inicio de la transición.

Hipótesis de variación lineal del parámetro de control

En el estudio del efecto del ritmo al que se inducen las transiciones de fase es bastante común suponer que el parámetro de control varía sinusoidalmente [183–187]. Sin embargo, en los modelos de transiciones de fase basados en el tiempo de primer paso, es más apropiado considerar una variación lineal [175, 188]. Un ejemplo típico en que se induce una transición variando linealmente el parámetro de control es la inducción de una inestabilidad en un láser [189–192]. Si Ψ varía linealmente, el ritmo de variación $\dot{\Psi}$ es constante y esto permite definir un tiempo $\tau_{dr} \propto \dot{\Psi}^{-1}$ asociado a la variación de Ψ que, por construcción, es constante. Como veremos, el hecho de poder definir una escala de tiempo constante asociada a la variación del parámetro de control permite entender el efecto de las fluctuaciones térmicas en términos de competición de tiempos característicos, tal y como se argumentó cualitativamente en la sección [§ 1.3.1].

En nuestro modelo, la implementación de la variación lineal de Ψ se consigue sustituyendo en la Ec. (3.22) $\Psi_{\downarrow}(t)$ por

$$\Psi_{\downarrow}(t) = \Psi_+ + \dot{\Psi}(t - t_+), \quad (3.44)$$

donde $\dot{\Psi} \equiv \frac{\Psi_- - \Psi_+}{t_- - t_+} (< 0)$.

3.2.3. Modelo TH1

En esta sección se introduce la primera hipótesis fenomenológica sobre el comportamiento de la probabilidad de transición por unidad de tiempo $\eta(\Psi)$. Supondremos una dependencia sencilla tal que:

$$\eta(\Psi) = \omega \frac{\Psi_H - \Psi}{\Psi - \Psi_L}, \quad (3.45)$$

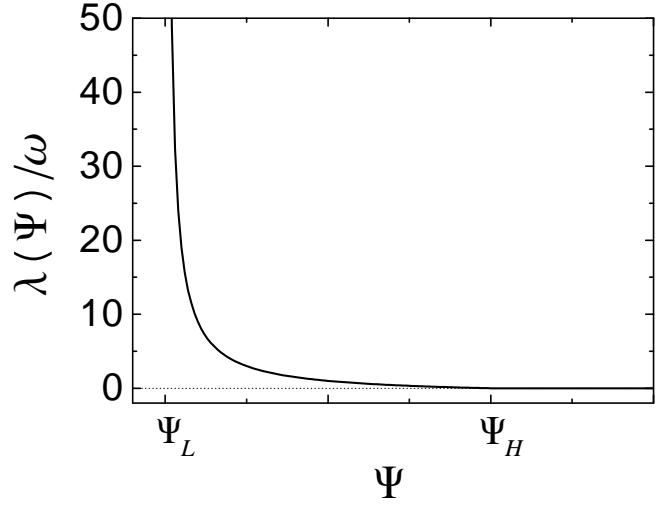


Figura 3.3: Representación gráfica de la probabilidad de transición por unidad de tiempo $\lambda(\Psi)$ dividida por ω correspondiente al modelo TH1.

donde, ω es una *frecuencia de nucleación* que se supone característica de cada sistema y, en principio, es independiente de Ψ y $|\dot{\Psi}|$. Es preciso notar que esta afirmación no es estrictamente cierta si el parámetro de control es la temperatura. Sin embargo, aún en este caso tiene sentido suponer que la dependencia no es muy importante si el intervalo $[\Psi_L, \Psi_H]$ en el que actúan las fluctuaciones no es muy grande. En la Fig. 3.3 se representa $\lambda(\Psi)/\omega$ en función de Ψ . Esta función presenta un polo en $\Psi = \Psi_L$ y un cero para $\Psi = \Psi_H$. Gracias a esto, aún siendo una hipótesis sencilla, tiene las propiedades generales requeridas para λ [§ 3.2.2]. Suponer que η viene dada por (3.45) tiene la ventaja de que se pueden encontrar expresiones sencillas para las distintas magnitudes probabilísticas implicadas en el modelo. Es importante remarcar que, en este caso particular, se ha supuesto que $\eta(\Psi_H) = 0$. Sin embargo, en los modelos THII y THIII [Secciones § 3.2.4 y § 3.2.6] se relaja esta hipótesis. El hecho de permitir que sea $\eta(\Psi_H) > 0$, no es más que permitir que haya una probabilidad finita de que se produzca la transición en equilibrio.

Introduciendo la forma de $\eta(\Psi)$ en la Ec. (3.43), y teniendo en cuenta que $\dot{\Psi}$ es constante, encontramos la integral que debemos resolver para obtener $W(\Psi)$:

$$W(\Psi) = \frac{\omega}{|\dot{\Psi}|} \int_{\Psi}^{\Psi_H} \frac{\Psi_H - u}{u - \Psi_L} du. \quad (3.46)$$

Integrando, se obtiene fácilmente que

$$W(\Psi) = \frac{\omega}{|\dot{\Psi}|} \left[(\Psi_H - \Psi) - \Delta \ln \left(\frac{\Delta}{\Psi - \Psi_L} \right) \right], \quad (3.47)$$

donde se ha utilizado que $\dot{\Psi} = -|\dot{\Psi}|$, dado que $\dot{\Psi} < 0$, y se ha definido $\Delta \equiv \Psi_H - \Psi_L$. Así, la probabilidad $P(\Psi)$ de permanecer en la fase H_f a un valor Ψ del parámetro de

control es [Ec. (3.43)]:

$$P(\Psi) = \left(\frac{\Delta}{\Psi - \Psi_L} \right)^{-\Delta \frac{\omega}{|\dot{\Psi}|}} \exp \left[(\Psi_H - \Psi) \frac{\omega}{|\dot{\Psi}|} \right]. \quad (3.48)$$

A partir de esta relación se obtiene que, para valores del parámetro de control dentro del intervalo $[\Psi_L, \Psi_H]$, la probabilidad de que la transición se inicie a un valor Ψ_s entre⁷ $\Psi - d\Psi$ y Ψ es

$$dP(\Psi - d\Psi < \Psi_s < \Psi) = \frac{\partial P(\Psi)}{\partial \Psi} d\Psi = \zeta(\Psi, \Psi_H, \Psi_L, \omega, |\dot{\Psi}|) d\Psi, \quad (3.49)$$

donde se ha introducido la densidad de probabilidad ζ dada por:

$$\zeta(\Psi, \Psi_H, \Psi_L, \omega, |\dot{\Psi}|) \equiv \frac{\omega}{|\dot{\Psi}|} \left(\frac{\Psi_H - \Psi}{\Psi - \Psi_L} \right) \left(\frac{\Delta}{\Psi - \Psi_L} \right)^{-\Delta \frac{\omega}{|\dot{\Psi}|}} \exp \left[(\Psi_H - \Psi) \frac{\omega}{|\dot{\Psi}|} \right]. \quad (3.50)$$

Tal y como se ha indicado explícitamente en este caso, la densidad ζ depende de Ψ y, además, de todos los parámetros del problema $(\Psi_H, \Psi_L, \omega, |\dot{\Psi}|)$. Esto mismo es cierto para $P(\Psi)$ y $W(\Psi)$, aunque antes no se haya indicado explícitamente. No obstante, es posible efectuar una reducción del número de variables independientes en el problema definiendo un parámetro adimensional ϵ como:

$$\epsilon \equiv \frac{|\dot{\Psi}|}{\omega \Delta} \quad (3.51)$$

y un parámetro de control reducido α como

$$\alpha \equiv (\Psi - \Psi_L)/\Delta, \quad (3.52)$$

que, por definición, sólo toma valores entre 0 y 1.

El parámetro ϵ tiene una interpretación física clara. Definiendo un tiempo característico asociado a las fluctuaciones térmicas como $\tau_{fl} \equiv 1/\omega$ y un tiempo que caracteriza la variación del parámetro de control como $\tau_{dr} \equiv \Delta/|\dot{\Psi}|$, se deduce que

$$\epsilon = \frac{\tau_{fl}}{\tau_{dr}} \quad (3.53)$$

y, por tanto, ϵ da cuenta de la competición entre los dos tiempos característicos en este modelo. De acuerdo con la hipótesis de que ω es independiente de Ψ y de $|\dot{\Psi}|$, el parámetro ϵ se mantiene constante al variar Ψ linealmente. Esto es importante a

⁷Recordemos que se ha supuesto que α decrece con el tiempo y por eso se calcula la probabilidad de inicio de la transición en el intervalo decreciente que va desde α hasta $\alpha - d\alpha$.

la hora de entender el comportamiento del modelo basándose en la competición de tiempos.

En términos de las variables ϵ y α , la densidad de probabilidad $\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon)$ de que la transición se inicie a un valor α_s del parámetro reducido entre $\alpha - d\alpha$ y α , se calcula partiendo de la relación

$$\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon) = \left| \frac{d\Psi}{d\alpha} \right| \zeta \left(\Psi = \Delta\alpha - \Psi_L, \Psi_H, \Psi_L, \omega, |\dot{\Psi}| \right)_{\epsilon = \frac{|\dot{\Psi}|}{\Delta\omega}}. \quad (3.54)$$

Entonces, utilizando la Ec. (3.50) se llega a la siguiente expresión para ζ_α :

$$\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon) \equiv \frac{1}{\epsilon} (1 - \alpha) \alpha^{1/\epsilon - 1} e^{(1-\alpha)/\epsilon}. \quad (3.55)$$

De manera similar se puede calcular la probabilidad $P_\alpha(\alpha, \epsilon)$ de que el sistema no haya iniciado la transición antes de que el parámetro reducido llegue a un valor α :

$$P_\alpha(\alpha, \epsilon) = \alpha^{1/\epsilon} e^{(1-\alpha)/\epsilon}. \quad (3.56)$$

En la Fig. 3.4(a) se representa la densidad $\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon)$ en función de α para distintos valores de ϵ . Se observa un comportamiento marcadamente distinto dependiendo de si $\epsilon \leq 1$ o bien $\epsilon > 1$. Para $\epsilon \leq 1$, la densidad de probabilidad de inicio de la transición es máxima para $\alpha = \alpha_M(\epsilon) = 1 - \epsilon^{1/2}$. En cambio, para valores de ϵ mayores que 1, $\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon)$ presenta una divergencia asintótica en $\alpha = 0$, de manera que la densidad de probabilidad de que la transición tenga lugar en el límite de metaestabilidad ($\Psi = \Psi_L$) es infinita.

Desde un punto de vista físico, el valor $\epsilon = 1$ corresponde a un cambio de comportamiento cualitativo desde un régimen eminentemente térmicamente activado ($\epsilon < 1$) en que la transición tiene una alta probabilidad de suceder antes de llegar al límite de metaestabilidad ($\alpha = 0$) hacia un régimen con un carácter más atérmico ($\epsilon > 1$) en que la transición tiene mayor probabilidad de suceder cerca del límite de metaestabilidad. A este último caso nos referiremos como *comportamiento cuasiatérmico*. Este comportamiento no implica necesariamente que las fluctuaciones no jueguen un papel relevante en la transición sino que ocurre cerca del límite de metaestabilidad (o hasta incluso en el límite). La Fig. 3.4(b) muestra $P_\alpha(\alpha, \epsilon)$ en función de α para los mismos valores de ϵ que en la Fig. 3.4(a). Claramente, cuanto mayor es ϵ , mayor es la probabilidad de que el sistema permanezca en la fase H_f para un valor de α dado. Al aumentar ϵ , también $P_\alpha(\alpha, \epsilon)$ experimenta un cambio que marca el paso de un carácter térmicamente activado ($\epsilon < 1$) a un carácter cuasiatérmico ($\epsilon > 1$). Básicamente, en $\epsilon = 1$ se observa un cambio en el signo de la curvatura de $P_\alpha(\alpha, \epsilon)$ cerca de $\alpha = 0$.

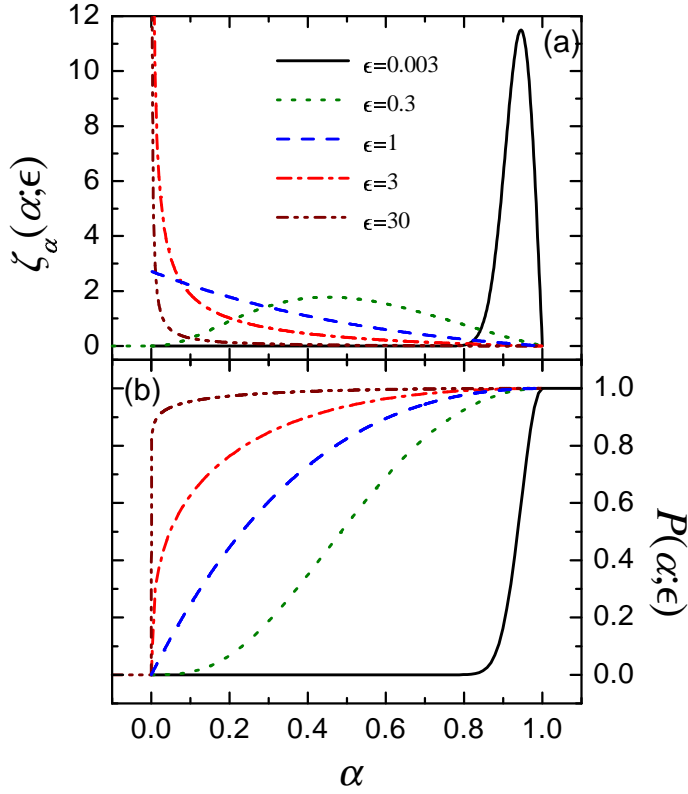


Figura 3.4: (a) Densidad de probabilidad $\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon)$ en función de α para varios valores de ϵ indicados en la leyenda. (b) Probabilidad $P_\alpha(\alpha; \epsilon)$ en función de α para los mismos valores de ϵ que en (a).

Es fácil ver que

$$P(\Psi) = P_\alpha \left(\frac{\Psi - \Psi_L}{\Delta}, \frac{|\dot{\Psi}|}{\omega \Delta} \right), \quad (3.57)$$

$$dP(\Psi - d\Psi < \Psi_s < \Psi) = \frac{1}{\Delta} \zeta_\alpha \left(\frac{\Psi - \Psi_L}{\Delta}, \frac{|\dot{\Psi}|}{\omega \Delta} \right) d\Psi, \quad (3.58)$$

de tal forma que el paso de las magnitudes expresadas en función de las variables α y ϵ a las magnitudes expresadas en las variables originales del modelo se consigue simplemente por sustitución de la definición de ϵ y α en función de Ψ , Ψ_H , Ψ_L , ω y $|\dot{\Psi}|$.

Momentos de Ψ_s y desviación estándar

Una vez determinada la probabilidad $P(\Psi)$ [Ec. (3.48)], es fácil obtener el momento k -ésimo $\langle \Psi_s^k \rangle$ asociado al modelo THI introduciendo $P(\Psi)$ en la expresión (3.42). Expresando todo en función de ϵ y α se obtiene:

$$\langle \Psi_s^k \rangle = \Psi_H^k - k\Delta \sum_{j=0}^{k-1} \binom{k-1}{j} \Delta^j \Psi_L^{k-1-j} \mathcal{Q}_j(\epsilon). \quad (3.59)$$

Para llegar a este resultado se ha desarrollado el binomio $(\alpha\Delta + \Psi_L)^{k-1}$ y se han definido las funciones $\mathcal{Q}_j(\epsilon)$ como

$$\mathcal{Q}_j(\epsilon) \equiv \int_0^1 \alpha^j P_\alpha(\alpha, \epsilon). \quad (3.60)$$

En el caso que nos ocupa, utilizando la expresión (3.56) obtenemos

$$\mathcal{Q}_j(\epsilon) = \int_0^1 \alpha^{1/\epsilon+j} e^{(1-\alpha)/\epsilon} d\alpha; \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (3.61)$$

En particular, el primer y segundo momento son

$$\langle \Psi_s \rangle = \Psi_H - \mathcal{Q}_0(\epsilon)\Delta \quad (3.62)$$

$$\langle \Psi_s^2 \rangle = \Psi_H^2 - 2\Psi_L \mathcal{Q}_0(\epsilon)\Delta - 2\mathcal{Q}_1(\epsilon)\Delta^2, \quad (3.63)$$

y la varianza asociada a la distribución de Ψ_s viene dada por

$$\sigma_s^2 = \langle \Psi_s^2 \rangle - \langle \Psi_s \rangle^2 = \Delta^2 [2\mathcal{Q}_0(\epsilon) - 2\mathcal{Q}_1(\epsilon) - \mathcal{Q}_0^2(\epsilon)]. \quad (3.64)$$

De esta expresión se ve que la desviación estándar σ_s es simplemente proporcional a Δ . Así pues, para un valor fijado de ϵ , la dispersión de Ψ_s es mayor cuanto mayor es el intervalo $[\Psi_L, \Psi_H]$ en el que las fluctuaciones térmicas son operativas, cosa que es totalmente intuitiva.

La Fig. 3.5(a) presenta⁸ la diferencia entre $\langle \Psi_s \rangle$ y Ψ_H dividida por Δ en función de ϵ . De acuerdo con la Ec. 3.62, el cociente que se representa no es más que la función $\mathcal{Q}_0(\epsilon)$. Por otro lado, como veremos en la sección § 3.3.1, $\mathcal{Q}_0(\epsilon)$ es la metaestabilidad media de la transición dividida por Δ (metaestabilidad máxima). La desviación reducida, definida como la desviación σ_s dividida por Δ , depende únicamente de ϵ y se representa en la Fig. 3.5(b). Como se puede ver, presenta un máximo para $\epsilon = \epsilon_{max} = 0.790$ que marca un cambio en el comportamiento de la dispersión de Ψ_s con el ritmo $\dot{\Psi}$. Este valor de ϵ es cercano a 1 que, como hemos visto, representa el límite entre un comportamiento térmicamente activado y un comportamiento cuasiatérmico.

A partir de las expresiones para los primeros momentos del parámetro de control y de la condición de variación lineal de Ψ [Ec. (3.44)], se obtienen las siguientes expresiones para los dos primeros momentos del tiempo de primer paso t_s :

$$\langle t_s \rangle = t_H + \tau_{dr} \mathcal{Q}_0(\epsilon) \quad (3.65)$$

$$\langle t_s^2 \rangle = t_H^2 + \tau_{dr}(t_H + 2\tau_{dr}) \mathcal{Q}_0(\epsilon) - \tau_{dr}^2 \mathcal{Q}_1(\epsilon). \quad (3.66)$$

⁸El cálculo numérico de las integrales que dan \mathcal{Q}_0 y \mathcal{Q}_1 se ha llevado a cabo utilizando el método de los trapecios [193].

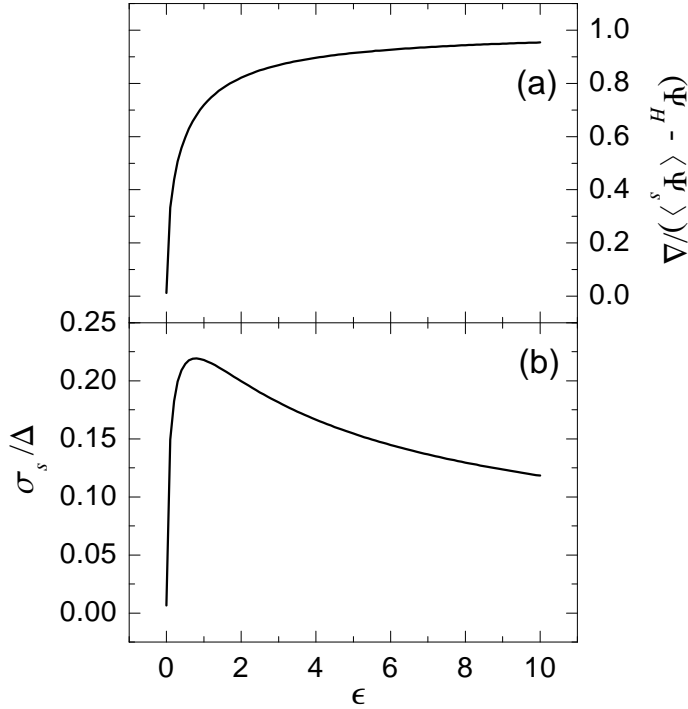


Figura 3.5: (a) Representación en función de ϵ de la desviación de $\langle \Psi_s \rangle$ respecto de Ψ_H normalizada a Δ , según la Ec. (3.62). (b) Desviación reducida σ_s/Δ en función de ϵ [Ec. (3.64)]. El máximo se encuentra en $\epsilon_{max} \simeq 0.790$.

Utilizando estas expresiones y suponiendo que $t_H = 0$, las Ecs. (3.62) y (3.64) se pueden reescribir de la siguiente forma:

$$\langle \Psi_s \rangle = \Psi_H - |\dot{\Psi}| \langle t_s \rangle \quad (3.67)$$

$$\sigma_s^2 = |\dot{\Psi}|^2 \langle t_s^2 \rangle + \Psi_H^2 - 2|\dot{\Psi}| \Psi_H \langle t_s \rangle - \langle \Psi_s \rangle^2. \quad (3.68)$$

Esta es la forma en que se expresa en la Ref. 194 el valor medio de la temperatura de inicio de la transición martensítica⁹ M_s y su varianza.

Es importante señalar que las expresiones obtenidas para los momentos de Ψ_s y t_s [Ec. (3.59) y Ecs. (3.62)–(3.68)] son formalmente válidas para los modelos THII y THIII calculando las funciones \mathcal{Q}_j a partir de la definición (3.60) con la probabilidad P_α correspondiente a cada modelo.

Dependencia cualitativa con ϵ

El límite $\epsilon \ll 1$ ($\tau_{fl} \ll \tau_{dr}$) corresponde al régimen más térmicamente activado en que la transición se produce con probabilidad 1 en $\Psi = \Psi_H$. Es decir, la transición se produce en el punto de equilibrio. Al aumentar ϵ , la transición presenta un cambio cinético cualitativo en $\epsilon = 1$ hacia un régimen cuasiatérmico. El límite del régimen

⁹En el capítulo 7 y en la Ref. 194 se asocia el parámetro de control Ψ con la temperatura de un material que sufre una transición martensítica.

cuasiatérmico corresponde al límite atérmico que, en términos de ϵ , corresponde a $\epsilon \gg 1$ ($\tau_{fl} \gg \tau_{dr}$). En este límite, la transición se produce con probabilidad 1 en el límite de metaestabilidad $\Psi = \Psi_L$. Todas estas consideraciones están en total acuerdo con los argumentos cualitativos dados en el capítulo 1 [§ 1.3.1].

Condiciones apropiadas para detectar experimentalmente el efecto de las fluctuaciones en transiciones metaestables

Si el efecto de las fluctuaciones térmicas es muy importante ($\tau_{fl} \ll \tau_{dr}$), la transición de fase tiene lugar en el equilibrio. Cuando las fluctuaciones no son tan importantes ($\tau_{fl} \sim \tau_{dr}$), la transición de fase tiene lugar por un camino metaestable pero, ¿cuáles son las condiciones en que las fluctuaciones térmicas son más fácilmente detectables en sistemas que siguen una evolución metaestable?. El modelo descrito demuestra que la presencia de las fluctuaciones térmicas induce una dependencia con $\dot{\Psi}$ de los momentos $\langle \Psi_s^k \rangle$ y una cierta desviación σ_s asociada a Ψ_s , de manera que un posible procedimiento experimental para detectar los efectos de las fluctuaciones en transiciones metaestables podría ser el siguiente: inducir varias veces la transición en cuestión a un ritmo constante (esto nos da $\langle \Psi_s^k \rangle$ para este ritmo) y repetir el experimento para otros ritmos, lo que nos da la dependencia de $\langle \Psi_s^k \rangle$ con $|\dot{\Psi}|$. En términos del modelo presentado, al seguir este procedimiento experimental, se debe dar al menos una de las siguientes condiciones para que las fluctuaciones sean detectables:

- (i) la desviación σ_s debe ser suficientemente grande (mayor que la resolución experimental de Ψ_s) como para que se detecten cambios en Ψ_s de un experimento a otro, aún hechos al mismo ritmo $|\dot{\Psi}|$.
- (ii) la variación de $\langle \Psi_s \rangle$ y σ_s , o al menos la correspondiente a una de estas magnitudes, debe ser notable en el rango de $|\dot{\Psi}|$ estudiado. De esta forma es posible apreciar diferencias entre experimentos hechos a distintos $|\dot{\Psi}|$.

De acuerdo con la Ec. (3.64), la primera de estas condiciones se cumple tanto mejor cuanto mayor es Δ y si ϵ toma valores cercanos a $\epsilon_{max} = 0.79$ en que σ/Δ es máxima. Es decir, si $\tau_{fl} \sim \tau_{dr}$. Por otro lado, la mayor variación de $\langle \Psi_s \rangle$ y σ_s con $\dot{\Psi}$ (condición (ii)) se da para $\epsilon \lesssim 1$. De forma global, concluimos que el efecto de las fluctuaciones térmicas en transiciones metaestables es más notable si $\tau_{fl} \sim \tau_{dr}$. Teniendo en cuenta esto, teóricamente siempre que sea $\tau_{fl} \neq 0$, es decir, si $T > 0$, es posible detectar efectos térmicamente activados si se ajusta $\dot{\Psi}$ de tal forma que se cumpla $\tau_{fl} \sim \tau_{dr}$.

En este punto es preciso remarcar que el efecto de las fluctuaciones térmicas es más apreciable cuanto mayor sea la resolución del sistema experimental. Por eso es de vital importancia hacer los experimentos con técnicas experimentales muy sensibles que permitan detectar cambios pequeños asociados a la transición, por un lado, y tener un buen control de Ψ (resolución menor que Δ), por otro. La gran sensibilidad de la emisión acústica, que es la técnica experimental que más se utiliza en esta tesis [Parte III], la hace ideal para analizar la validez de los resultados generales de este capítulo aplicados a las transiciones de fase estructurales en sólidos.

3.2.4. Modelo THII

Teniendo en cuenta que la probabilidad de transición está relacionada con la barrera de energía $\Delta\mathcal{F}$ entre la fase H_f y la L_f , una hipótesis razonable sobre el comportamiento de $\eta(\Psi)$ es la siguiente:

$$\eta(\Psi) = \frac{\nu_0}{\Delta\mathcal{F}}, \quad (3.69)$$

donde ν_0 es una potencia relacionada con las fluctuaciones térmicas. La barrera de energía se puede obtener suponiendo que el sistema viene descrito por un funcional de Landau. Con la finalidad de aplicar los resultados de este modelo a la transición martensítica en el capítulo 7, utilizaremos la barrera de energía correspondiente al modelo deformación-fonón introducido en la sección § 1.5.5. En este modelo, $\Delta\mathcal{F} = \mathcal{F}_r\Delta f$, donde la energía \mathcal{F}_r se define en la Ec. (1.23) y la barrera adimensional Δf se define en la Ec. (1.27). Introduciendo pues la expresión de $\Delta\mathcal{F}$ en la Ec. (3.69), obtenemos la dependencia de η con el parámetro de control reducido α (definido en la Ec. (1.24) en función de los parámetros del modelo deformación-fonón y en la Ec. (3.52) en función de Ψ):

$$\eta(\alpha) = \frac{1}{(9\alpha + (4 - \alpha)^{3/2} - 8)\tau_{fl}} \quad (3.70)$$

donde $\tau_{fl} = \frac{2}{27} \frac{\mathcal{F}_r}{\nu_0}$ es el tiempo característico de las fluctuaciones en este modelo. Este tiempo es totalmente análogo a ω^{-1} en el modelo THI. En caso de que quisiéramos obtener la dependencia de η con Ψ , bastaría con sustituir α utilizando la relación (3.52). En función de α , la probabilidad de transición por unidad de tiempo λ [Ec. (3.24)] se expresa como:

$$\lambda(\alpha) = \begin{cases} 0, & \alpha > 1 \\ \eta(\alpha), & 1 \geq \alpha \geq 0 \\ \infty, & \alpha < 0. \end{cases} \quad (3.71)$$

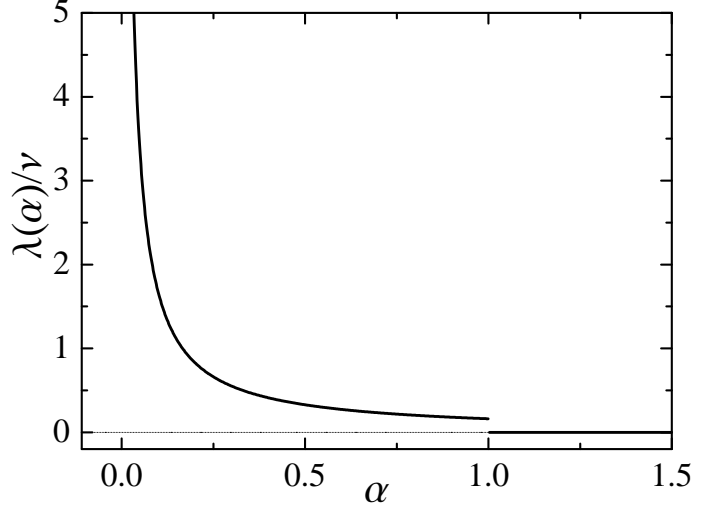


Figura 3.6: Probabilidad de transición $\lambda(\alpha)$ [Ec. (3.70)] dividida por ν en función de α para el modelo THII.

La Fig. 3.6 muestra esta dependencia. Es similar a la función λ para el modelo THI [Fig. 3.3] excepto que, en este caso, λ presenta una discontinuidad en $\alpha = 1$ ($\Psi = \Psi_H$) que refleja el hecho de que la transición no se puede producir para $\alpha > 1$ pero, en cambio, sí existe cierta probabilidad de que se produzca para $\alpha = 1$ (equilibrio). Para $\alpha > 1$ la barrera energética de la transición $H_f \rightarrow L_f$ es mayor que la correspondiente a la transición inversa, de tal manera que la probabilidad de que el sistema vuelva al estado H_f , si ha llegado al estado L_f en algún instante, es mayor que la de que el sistema pase de la fase H_f a la L_f . Entonces, tiene sentido considerar nula la probabilidad de que la transición tenga lugar para $\alpha > 1$. En la sección § 3.3 se discute con más detalle la validez de esta hipótesis. De cualquier forma, relajar esta hipótesis no cambia los resultados notablemente al comparar con los experimentos.

A continuación, haciendo el cambio de variables $u \rightarrow \alpha' = \frac{u - \Psi_L}{\Psi_H - \Psi_L}$ en la integral (3.43), se encuentra

$$W(\Psi) = \frac{1}{\epsilon} \int_1^{\frac{\Psi - \Psi_L}{\Psi_H - \Psi_L}} \frac{d\alpha'}{9\alpha' + (4 - \alpha')^{3/2} - 8}, \quad (3.72)$$

donde el parámetro ϵ se ha definido de forma análoga a como se definió en el desarrollo del modelo THI [Ec. (3.53)], es decir, $\epsilon = \tau_{fl}/\tau_{dr}$, donde $\tau_{dr} = \Delta/|\dot{\Psi}|$ y $\tau_{fl} = \frac{2}{27} \frac{\mathcal{F}_r}{\nu_0}$. En este modelo, a diferencia del modelo THI, no es posible obtener la integral que aparece en (3.72) de forma analítica y es necesario hacer una integración numérica para obtener $W(\Psi)$. Como veremos en la sección siguiente, es posible hacer ciertas aproximaciones en el presente modelo bajo las cuales todo es formalmente idéntico al modelo THI y es posible obtener una expresión analítica para $W(\Psi)$ similar a la obtenida en el modelo THI.

Utilizando la Ec. (3.72) y haciendo el cambio de variables al parámetro de control

reducido α [Ec. (3.52)], la probabilidad $P_\alpha(\alpha, \epsilon)$ en el modelo *THII* es:

$$P_\alpha(\alpha, \epsilon) = \exp \left[\frac{1}{\epsilon} \int_1^\alpha \frac{d\alpha'}{9\alpha' + (4 - \alpha')^{3/2} - 8} \right], \quad (3.73)$$

de donde se deduce que

$$\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon) = \frac{P_\alpha(\alpha, \epsilon)}{\epsilon [9\alpha + (4 - \alpha)^{3/2} - 8]}. \quad (3.74)$$

En la Fig. 3.7 se representan $\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon)$ y $P_\alpha(\alpha, \epsilon)$ en función de α para varios valores de ϵ . El comportamiento cualitativo de estas funciones es similar al de las funciones equivalentes en el modelo *THI*. La diferencia más notable es que, en el modelo *THII*,

$$\zeta_\alpha(\alpha = 1, \epsilon) = \frac{1}{(1 + 3\sqrt{3})\epsilon} \quad (3.75)$$

para $\alpha = 1$ mientras que, en el modelo *THI*, esta magnitud se anula en $\alpha = 1$ para cualquier ϵ . En cambio, la condición general $P_\alpha(\alpha = 1, \epsilon) = 1$ sí se cumple en el modelo *THII* porque la probabilidad de que la transición no se haya producido para $\alpha > 1$ hemos supuesto que es 1 independientemente de la hipótesis particular que se haga sobre la dependencia de η con Ψ .

Como veremos en la sección siguiente, y como se observa cualitativamente en la Fig. 3.7, el comportamiento cuasiatérico en este modelo corresponde a $\epsilon \gtrsim 1/6$.

Por lo que concierne a las ecuaciones para los momentos $\langle \Psi_s^k \rangle$, tal y como se adelantó en la sección § 3.2.3, son formalmente igual a las del modelo *THI* [Ecs. (3.62)-(3.66)] y lo único que cambia es la probabilidad $P_\alpha(\alpha, \epsilon)$, como consecuencia de que la hipótesis sobre η es diferente. Pese a esta diferencia, el comportamiento de $\mathcal{Q}_0(\epsilon)$ y de la desviación reducida $\sigma_s(\epsilon)/\Delta$ en el modelo *THII* es cualitativamente muy similar al que se representa en la Fig. 3.5 para el modelo *THI*. En este caso el máximo de la desviación reducida ocurre para $\epsilon_{max} \simeq 0.26$. Esta diferencia con respecto al modelo *THI* ($\epsilon_{max} \simeq 0.790$) no es muy importante desde un punto de vista cualitativo.

3.2.5. Comparación de los modelos *THI* y *THII*

En la sección anterior hemos visto que las expresiones obtenidas para W , P_α y ζ_α son más complicadas en el modelo *THII* que en el *THI*. Sin embargo, es posible comparar los resultados correspondientes a ambos modelos. Para ello, aproximaremos la barrera de energía $\Delta\mathcal{F}(\alpha)$ hasta segundo orden en α haciendo un desarrollo en torno a $\alpha = 0$:

$$\Delta\mathcal{F}(\alpha) \simeq \overline{\Delta\mathcal{F}}(\alpha) \equiv \frac{12\mathcal{F}_r}{27}\alpha \left(1 + \frac{\alpha}{32} \right). \quad (3.76)$$

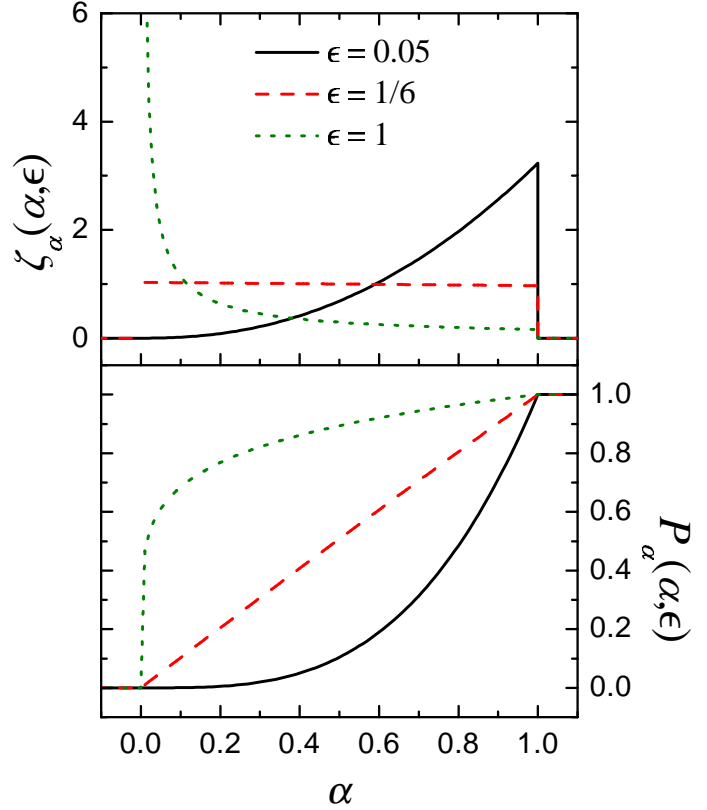


Figura 3.7: (a) Densidad de probabilidad $\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon)$ en función de α para varios valores del parámetro ϵ . (b) Representación análoga para $P_\alpha(\alpha, \epsilon)$.

La barra sobre ciertas magnitudes en esta sección indica que son magnitudes aproximadas.

Para ver hasta qué punto es aceptable aproximar $\Delta\mathcal{F}$ por $\overline{\Delta\mathcal{F}}$, es interesante calcular el error relativo en tanto por ciento $\delta_{rel}(\alpha)$ [%] definido como:

$$\delta_{rel}(\alpha) [\%] = 100 \frac{|\Delta\mathcal{F}(\alpha) - \overline{\Delta\mathcal{F}}|}{\Delta\mathcal{F}(\alpha)}. \quad (3.77)$$

La Fig. 3.8 muestra $\delta_{rel}(\alpha)$ [%] en función de α . Claramente, el error aumenta con α puesto que el desarrollo se ha hecho en torno a $\alpha = 0$. De todas formas, el error relativo es menor que el 0.15 % para cualquiera de los valores de α en el intervalo de interés $[0, 1]$, lo que demuestra que aproximar $\Delta\mathcal{F}$ hasta segundo orden en α es una buena aproximación.

Aproximando $\Delta\mathcal{F}$ por $\overline{\Delta\mathcal{F}}$, la probabilidad de transición por unidad de tiempo es, aproximadamente,

$$\eta(\alpha) \simeq \bar{\eta}(\alpha) = \frac{1}{6\tau_{fl}\alpha(1 + \alpha/32)}. \quad (3.78)$$

Teniendo en cuenta que α está acotada en el intervalo $[0, 1]$ y que $\alpha/32$ es bastante menor que 1 para cualquier $\alpha \in [0, 1]$, es aceptable hacer la siguiente aproximación:

$$\frac{1}{1 + \alpha/32} \simeq 1 - \alpha/32. \quad (3.79)$$

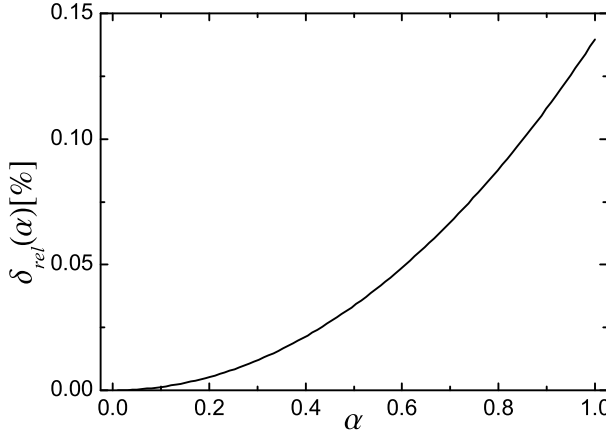


Figura 3.8: Representación gráfica del error relativo en tanto por ciento $\delta_{rel}(\alpha)$ [%] [Ec. 3.77].

Introduciendo esta aproximación en (3.78), obtenemos

$$\bar{\eta}(\alpha) = \frac{1}{6\tau_{fl}} \left(\frac{1 - \alpha/32}{\alpha} \right). \quad (3.80)$$

En esta aproximación, $\bar{\eta}(\alpha)$ es formalmente similar a la probabilidad de transición por unidad de tiempo¹⁰ η^I del modelo THI [Ec. (3.45)] que, expresada en función de $\tau_{fl}^I = 1/\omega$ y el parámetro de control reducido α es:

$$\eta^I(\alpha) = \frac{1 + \alpha}{\tau_{fl}\alpha} \quad (3.81)$$

Un resultado interesante es que el polo de orden 1 en $\alpha = 0$ ($\Psi = \Psi_L$) que se había supuesto de forma totalmente fenomenológica en el modelo THI, se obtiene también con el modelo THII basado en una barrera de energía físicamente más fundamentada. De hecho, de la Ec. (3.70) se puede comprobar que este resultado no es producto de la aproximación llevada a cabo en el modelo THII sino que, realmente, la función $\eta(\alpha)$ presenta un polo de orden 1 (con residuo $1/6\tau_{fl}$). Como era de esperar, la mayor diferencia entre los dos modelos tiene lugar para la transición en equilibrio que consideramos que tiene probabilidad nula en el modelo THI ($\eta^I(\alpha = 1) = 0$) y, en cambio, puede suceder con probabilidad finita en el modelo THII.

A partir de la aproximación $\bar{\eta}$ en el modelo THII [Ec. (3.80)] obtenemos las siguientes expresiones aproximadas para W , P_α y ζ_α :

$$W(\alpha, \epsilon) \simeq \frac{1}{6\epsilon} \left[\ln \alpha + \frac{1}{32}(1 - \alpha) \right] \quad (3.82)$$

$$P_\alpha(\alpha, \epsilon) \simeq \alpha^{1/6\epsilon} e^{(1-\alpha)/192\epsilon} \quad (3.83)$$

$$\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon) \simeq \frac{1}{6\epsilon} \left(1 - \frac{\alpha}{32} \right) \alpha^{1/6\epsilon-1} e^{(1-\alpha)/192\epsilon}. \quad (3.84)$$

¹⁰En esta sección se indicarán las magnitudes correspondientes al modelo THI con un superíndice *I* para no confundirlas con las asociadas al modelo THII.

que son formalmente similares a las expresiones obtenidas en el modelo *THI* para estas magnitudes. Para comprobar la bondad de la aproximación que se ha presentado, es interesante comparar el valor de ζ_α en el peor de los casos, que corresponde al equilibrio ($\alpha = 1$). En el caso aproximado, es $\zeta_\alpha(1, \epsilon) = 31/192\epsilon = 0.16146/\epsilon$ y la solución exacta [Ec. (3.75)] es $\zeta_\alpha(1, \epsilon) = 0.16139/\epsilon$. Estos valores indican que se comete un error relativo del 0.04 %, cosa que confirma que utilizar la aproximación propuesta es totalmente lícito a nivel práctico. La expresión (3.84) indica que la densidad de probabilidad ζ_α de inicio de la transición presenta un máximo localizado en $\alpha > 0$ si $\epsilon < 1/6$ y, en cambio, presenta una divergencia para $\alpha = 0$ si $\epsilon > 1/6$ (comportamiento cuasiatérico). Esto confirma el resultado que se ha adelantado en la sección anterior sobre el papel que juega $\epsilon = 1/6$. Es importante remarcar que esta estimación es sólo aproximada en este modelo pero, dada la calidad de la aproximación, el valor límite exacto debe ser muy cercano $\epsilon = 1/6$.

En cuanto al comportamiento cuasiatérico se refiere, $\epsilon = 1/6$ en el modelo *THII* es equivalente a $\epsilon = 1$ en el modelo *THI*. Sin embargo, redefiniendo $\epsilon/6$ como ϵ en el modelo *THII*, las Ecs. (3.82)–(3.84) no son idénticas a las análogas en el modelo *THI*. En consecuencia, es difícil hacer una predicción sencilla sobre las diferencias entre los parámetros involucrados en los modelos que se obtendrían en cada caso al intentar describir un mismo conjunto de datos. En el capítulo siguiente [§ 7.4] veremos que las diferencias no son muy notables en la práctica.

Con respecto a los límites $\epsilon \ll 1$ y $\epsilon \gg 1$, no hay ningún cambio en el modelo *THII* con respecto al modelo *THI*: la transición se inicia en $\Psi = \Psi_H$ (transición en equilibrio totalmente inducida por las fluctuaciones) si $\epsilon \ll 1$ y en $\Psi = \Psi_L$ (límite atérico) si $\epsilon \gg 1$.

3.2.6. Modelo *THIII*

Hace algunos años, Mahato y Shenoy [188, 188] propusieron una forma aproximada de calcular la probabilidad de que la transición se produzca a un cierto valor de Ψ (h en la notación de estos autores) en condiciones no estáticas. El procedimiento seguido por estos autores consiste en aproximar la dependencia lineal de $\dot{\Psi}$ por una variación escalonada con escalones muy pequeños, de tal manera que la pendiente media es $\dot{\Psi}$. En cada uno de los peldaños Ψ es constante y, por consiguiente, se puede calcular el tiempo de primer paso a partir de la Ec. (3.14) con $k = 1$. Además, utilizan la aproximación de barrera alta/fluctuaciones débiles [Ec. 3.19] para $\langle t_s \rangle$. Los autores comparan los resultados de su aproximación con la solución numérica de la ecuación

de Langevin [Ec. (3.1)] para una energía de Landau tipo ϕ^4 como la dada en la Ec. (1.8). Los resultados de esta comparación son muy satisfactorios.

Basándonos en estas consideraciones, en esta sección haremos la hipótesis de que η viene dada por la solución estática, es decir, supondremos que

$$\eta(\Psi) = \frac{1}{\langle t_s \rangle(\phi_0, \Psi)}. \quad (3.85)$$

En la nota 6 a pie de página de la sección § 3.1 vimos que esta relación es exacta en condiciones estáticas.

A diferencia de los estudios propuestos por Mahato y Shenoy [188,188], nosotros no consideraremos ninguna aproximación para el tiempo de primer paso $\langle t_s \rangle(\phi_0, \Psi)$ sino que integraremos numéricamente¹¹ la solución (3.8) (caso $k = 1$) para cada valor de Ψ :

$$\langle t_s \rangle(\phi_0, \Psi) = \frac{1}{D} \int_{\phi_0}^{\phi_s(\Psi)} d\phi_2 e^{\mathcal{F}(\phi_2, \Psi)/D} \int_{\phi_r}^{\phi_2} d\phi_1 e^{-\mathcal{F}(\phi_1, \Psi)/D}. \quad (3.86)$$

Igual que se ha hecho en el modelo THII, supondremos como hipótesis adicional que la energía libre \mathcal{F} es la del modelo deformación-fonón [Ec. (1.20)]. Teniendo en cuenta que \mathcal{F} es una función simétrica, existen las mismas posibilidades de que la transición ocurra hacia valores positivos o hacia valores negativos del parámetro de orden A (amplitud de la deformación inhomogénea de la TM, notación introducida en la sección § 1.5.5). Gracias a esto, basta considerar la parte del funcional correspondiente a $A \geq 0$ para calcular el tiempo medio de primer paso. En la Fig. 3.9 se representa la energía libre adimensional f [Ec. (1.22)] en la zona $a \geq 0$. En el caso que nos ocupa, tal y como se indica en la figura, el estado inicial corresponde a $\phi_0 = a_0 = 0$ y la barrera reflectora está situada en $\phi_r = a_r = 0$, con lo cual, el tiempo de primer paso expresado en las magnitudes adimensionales del modelo deformación-fonón es:

$$\langle t_s \rangle(\alpha, \epsilon') = \tau_{fl} \int_0^{a_s(\alpha)} da_1 \exp[\epsilon' f(a_1, \alpha)] \int_0^{a_1} da_2 \exp[-\epsilon' f(a_2, \alpha)], \quad (3.87)$$

donde $a_s(\alpha)$ viene dado por la Ec. (1.26). El tiempo τ_{fl} se ha definido como:

$$\tau_{fl} \equiv \frac{A_0^2}{D} \quad (3.88)$$

y el parámetro adimensional ϵ' como

$$\epsilon' \equiv \frac{\mathcal{F}_r}{D}. \quad (3.89)$$

¹¹Este cálculo se ha hecho utilizando la extensión del método de los trapecios a integrales múltiples descrito en la Ref. 193

El tiempo τ_{fl} juega un papel análogo al tiempo característico definido con el mismo nombre en los modelos anteriores. Este tiempo está ligado a las fluctuaciones térmicas ya que $D \propto k_B T$.

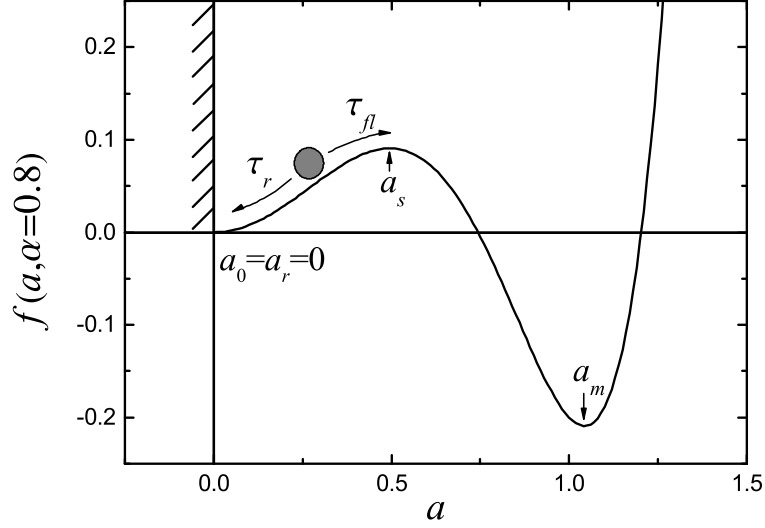


Figura 3.9: Energía de Landau adimensional $f(a, \alpha)$ [Ec. (1.22)] para $a > 0$ y $0 < \alpha < 1$ ($\Psi_L < \Psi < \Psi_H$). La barrera reflectora se sitúa en $a_r = 0$. Los parámetros a_s y a_m corresponden al valor del parámetro de orden reducido en la barrera de energía y en el mínimo correspondiente a la fase L_f , respectivamente. El círculo gris simboliza el estado del sistema. Se indica esquemáticamente el sentido de los tiempos característicos del modelo: τ_r es el tiempo de relajación hacia el mínimo local y τ_{fl} es el tiempo ligado al paso sobre la barrera inducido por las fluctuaciones térmicas.

Haciendo la inversa de $\langle t_s \rangle(\alpha, \epsilon')$, obtenemos la probabilidad de transición por unidad de tiempo $\eta(\alpha, \epsilon')$. En la Fig. 3.10 se representa esta probabilidad adimensionalizada con τ_{fl} en función de α para distintos valores de ϵ' . En la figura interna se representa el tiempo de primer paso [Ec. 3.87] en unidades de τ_{fl} para los mismos valores de ϵ' utilizados en el gráfico principal. Estos gráficos demuestran que cuanto mayor es el parámetro ϵ' , menor es la probabilidad de transición por unidad de tiempo a un valor de α dado. Por tanto, un valor grande de ϵ' dificulta la transición. Es decir, para temperaturas bajas (τ_{fl} grande) y/o barreras altas, hay poca probabilidad de que ocurra la transición. Más adelante se analiza el comportamiento en función de ϵ' con más detalle. A partir de la expresión (3.87) y la (3.85) se obtiene:

$$W(\alpha, \epsilon, \epsilon') = \frac{1}{\epsilon} \int_1^\alpha \frac{d\alpha}{\int_0^{a_s(\alpha)} da_1 \exp[\epsilon' f(a_1, \alpha)] \int_0^{a_1} da_2 \exp[-\epsilon' f(a_2, \alpha)]}, \quad (3.90)$$

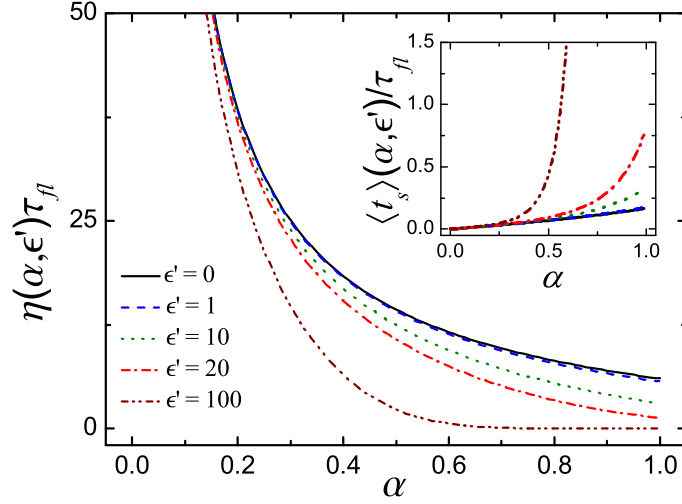


Figura 3.10: Probabilidad por unidad de tiempo $\eta(\alpha, \epsilon')$ en unidades de τ_{fl}^{-1} . En la figura interna se representa el tiempo de primer paso $\langle t_s \rangle(\alpha, \epsilon')$ en unidades de τ_{fl} . Ambas magnitudes se han representado en función de α para diferentes valores del parámetro ϵ' . Para $\epsilon' = 0$ se representan las magnitudes exactas dadas por la Ec. (3.99). Los resultados para $\epsilon' \neq 0$ corresponden a una integración numérica.

donde se ha definido el parámetro ϵ como

$$\epsilon \equiv \frac{A_0^2 |\dot{\Psi}|}{D\Delta}. \quad (3.91)$$

De la definición (3.88) y teniendo en cuenta que $\tau_{dr} = |\dot{\Psi}|/\Delta$, se deduce que $\epsilon = \tau_{fl}/\tau_{dr}$ y es análogo al parámetro ϵ definido en los modelos anteriores. De la expresión (3.90) se obtienen las siguientes expresiones para P_α y la densidad ζ_α :

$$P_\alpha(\alpha, \epsilon, \epsilon') = e^{W(\alpha, \epsilon, \epsilon')} \quad (3.92)$$

$$\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon, \epsilon') = \frac{e^{W(\alpha, \epsilon, \epsilon')}}{\epsilon \int_0^{a_s(\alpha)} da_1 \exp[\epsilon' f(a_1, \alpha)] \int_0^{a_1} da_2 \exp[-\epsilon' f(a_2, \alpha)]} \quad (3.93)$$

En cuanto a los momentos $\langle \Psi_s^k \rangle$ en este modelo, vienen dados por expresiones análogas a las del modelo THI [Ecs. (3.62)–(3.66)] con unas funciones \mathcal{Q}_j que se definen igual que en los modelos anteriores [Ec. (3.60)] pero, en este caso, dependen de ϵ y, además, de ϵ' .

Interpretación física de ϵ'

El parámetro ϵ aparece en los tres modelos. De esto deducimos que la competición entre el efecto de las fluctuaciones térmicas y el ritmo de variación de Ψ es un

ingrediente necesario en general. Sin embargo, el parámetro ϵ' aparece únicamente en el modelo THIII. De la definición (3.89) se deduce que ϵ' no es más que la relación entre la energía \mathcal{F}_r y la constante de difusión D . La energía \mathcal{F}_r está asociada a la altura de la barrera de energía y D está relacionada con la energía térmica. Así pues, ϵ' da cuenta de la competición entre la energía térmica y la barrera de energía. Esta es la justificación en términos energéticos de la aparición de ϵ' . No obstante, existe una justificación en términos de tiempos característicos que tal vez aclara aún más el sentido de este parámetro. Definamos un tiempo característico τ_r como

$$\tau_r \equiv \frac{A_0^2}{\mathcal{F}_r}. \quad (3.94)$$

Este tiempo no depende de D , con lo cual no está relacionado con las fluctuaciones térmicas. De hecho, está relacionado con la relajación del sistema hacia el mínimo local (ver esquema en la Fig. 3.9). Efectivamente, a partir de la ecuación de Fokker-Planck [Ec. (3.3)], se puede comprobar que el tiempo de relajación t_r hacia el mínimo local ($A = a = 0$) está relacionado con la curvatura de la energía libre en dicho mínimo [180, 181]. Para el funcional \mathcal{F} , viene dado por:

$$t_r(\alpha) = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}(A, \alpha)}{\partial A^2} \Big|_{A=0} \right)^{-1}, \quad (3.95)$$

donde

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}(A, \alpha)}{\partial A^2} = \tau_r^{-1} \frac{\partial^2 f(a, \alpha)}{\partial a^2} \Big|_{a=A/A_0}, \quad (3.96)$$

y, utilizando la expresión (1.22), se obtiene

$$t_r = \frac{1}{2\alpha} \tau_r. \quad (3.97)$$

Esto demuestra la relación entre el tiempo de relajación hacia el mínimo metaestable y τ_r .

Una vez se ha definido el tiempo τ_r , el parámetro ϵ' se puede expresar como:

$$\epsilon' = \frac{\tau_{fl}}{\tau_r}, \quad (3.98)$$

de tal manera que ϵ' da cuenta de la competición entre el tiempo característico τ_{fl} asociado a las fluctuaciones y el tiempo τ_r de relajación hacia el mínimo local. Intuitivamente, se puede entender fácilmente que τ_r juega un papel contrario a τ_{fl} y por eso aparece formalmente una competición entre ellos en este modelo. Cuanto mayor es ϵ' , más importante es el efecto de relajación al mínimo metaestable (τ_r pequeño en comparación con τ_{fl}) y, como consecuencia, más difícil es que tenga lugar la transición por el efecto de las fluctuaciones.

Límite $\epsilon' \ll 1$

El límite en que $\epsilon' \ll 1$ ($\tau_{fl} \ll \tau_r$) corresponde al caso en que los efectos de relajación hacia el mínimo metaestable no son muy importante en comparación con el efecto de las fluctuaciones térmicas. Es instructivo estudiar este límite para entender de forma semicuantitativa el efecto de ϵ' en este modelo y, además, también es útil para comparar el modelo THIII con el modelo THII, cosa que haremos en la sección § 3.2.7. A primer orden en ϵ' , el tiempo medio de primer paso en unidades de τ_{fl} viene dado por

$$\frac{\langle t_s \rangle(\alpha, \epsilon')}{\tau_{fl}} \simeq \frac{a_s^2(\alpha)}{2} + \epsilon' \left[\frac{1}{3} \alpha a_s^4(\alpha) - \frac{2}{5} a_s^6(\alpha) + \frac{1}{7} a_s^8(\alpha) \right]. \quad (3.99)$$

Dentro del intervalo de α en que las fluctuaciones son operativas (α entre 0 y 1) el término que multiplica a ϵ' en el segundo miembro de (3.99) es máximo para $\alpha = 1$, en cuyo caso $a_s(1) = 1/\sqrt{3}$, de tal forma que

$$\frac{\langle t_s \rangle(1, \epsilon')}{\tau_{fl}} \simeq \frac{1}{6} + \frac{68}{2835} \epsilon' \simeq 0.17 + 0.024 \epsilon'. \quad (3.100)$$

Se deduce así que el coeficiente que multiplica a ϵ' es casi un orden de magnitud inferior al término independiente, aún cuando dicho coeficiente es máximo. Como consecuencia, para $\epsilon' \lesssim 1$, no es una mala aproximación despreciar el término lineal en ϵ' (siempre y cuando ϵ' no sea exageradamente grande). De hecho, en la Fig. 3.10 se ha representado, por comparación, η y $\langle t_s \rangle$ para $\epsilon' = 0$ y $\epsilon' = 1$. Claramente, las diferencias son pequeñas para estos dos valores de ϵ' .

Despreciando pues el término lineal en ϵ' , el tiempo de primer paso es $\langle t_s \rangle(\alpha, 0) = \tau_{fl} a_s^2(\alpha)/2$ y, de la Ec. (3.90), se deduce que

$$W(\alpha, \epsilon, 0) = \frac{6}{\epsilon} \int_1^\alpha \frac{d\alpha}{2 - \sqrt{4 - 3\alpha}} = \frac{4}{\epsilon} \left[2 \ln(2 - \sqrt{4 - 3\alpha}) + \sqrt{4 - 3\alpha} - 1 \right]. \quad (3.101)$$

Introduciendo este resultado en las Ecs. (3.92) y (3.93) se obtiene que las expresiones para P_α y ζ_α son

$$P_\alpha(\alpha, \epsilon, 0) = (2 - \sqrt{4 - 3\alpha})^{8/\epsilon} \exp \left[\frac{4}{\epsilon} (\sqrt{4 - 3\alpha} - 1) \right] \quad (3.102)$$

$$\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon, 0) = \frac{6}{\epsilon} (2 - \sqrt{4 - 3\alpha})^{8/\epsilon - 1} \exp \left[\frac{4}{\epsilon} (\sqrt{4 - 3\alpha} - 1) \right] \quad (3.103)$$

Se llega así a una representación del modelo aproximadamente válida para ϵ' pequeño que formalmente no es mucho más complicada que la correspondiente a los modelos THII y THIII. Las funciones $\zeta_\alpha(\alpha, \epsilon, 0)$ y $P_\alpha(\alpha, \epsilon, 0)$ para el modelo THIII presentan

un comportamiento muy similar al de las funciones análogas en los modelos *THI* [Figs. 3.4 y 3.7] y *THII*. En este caso, $\epsilon = 8$ marca el límite entre el comportamiento térmicamente activado ($\epsilon < 8$) y el comportamiento cuasiatérmico ($\epsilon > 8$).

Igual que en el modelo *THII*, en el modelo *THIII* existe una probabilidad por unidad de tiempo no nula de que la transición tenga lugar para $\alpha = 1$ (equilibrio). Concretamente, $\zeta_\alpha(\alpha = 1, \epsilon, 0) = \frac{6}{\epsilon}$.

Dependencia con ϵ

La Fig. 3.11 muestra la probabilidad $P_\alpha(\alpha, \epsilon, \epsilon')$ en función de α y ϵ' para $\epsilon = 1, 8$ y 20 . Cualitativamente, ϵ' tiene un efecto similar al de ϵ . Ambos parámetros, al aumentar,

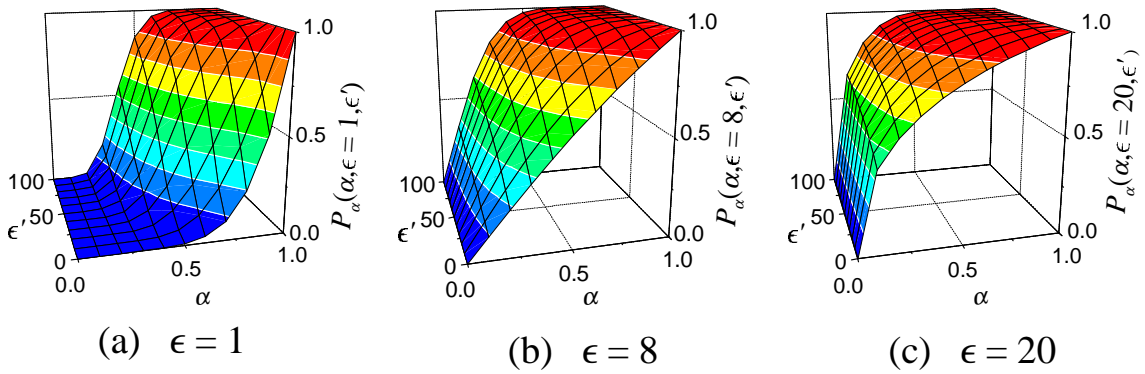


Figura 3.11: Probabilidad $P_\alpha(\alpha, \epsilon, \epsilon')$ en función de α y ϵ' para (a) $\epsilon = 1$, (b) $\epsilon = 8$ y (c) $\epsilon = 20$.

aumentan la probabilidad P_α de que el sistema permanezca en la fase H_f (ambos dificultan la transición). Esto es debido a que, por un lado, ϵ' es mayor cuanto mayor es el efecto de relajación hacia el mínimo metaestable frente a las fluctuaciones y, por otro, ϵ es mayor cuanto mayor es el ritmo $|\dot{\Psi}|$ en comparación con el efecto de las fluctuaciones y, tanto un ritmo de control elevado como un efecto importante de relajación hacia el mínimo metaestable dificultan la transición (antes de llegar al límite de metaestabilidad).

A parte de esto, independientemente del valor particular de ϵ' , cuando $\epsilon \gg 1$ (límite atérmico), la probabilidad P_α es 1 para cualquier $\alpha > 0$ y sólo se hace cero en $\alpha = 0$, donde se produce la transición con probabilidad 1. Vemos pues que, en el límite atérmico, el modelo *THIII* se comporta igual que los modelos *THI* y *THII*.

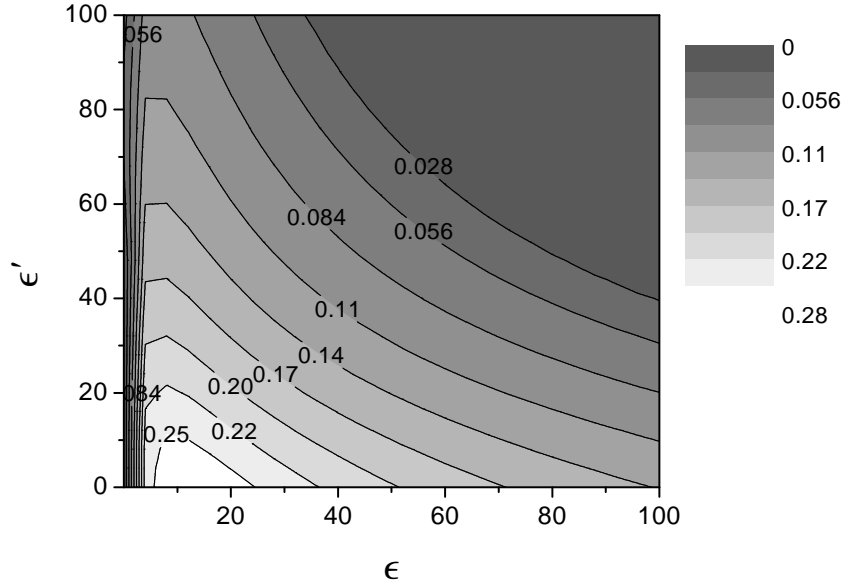


Figura 3.12: Curvas de nivel de σ_s/Δ en función de ϵ y ϵ' en el modelo THIII.

Condiciones apropiadas para observar el efecto de las fluctuaciones en transiciones metaestables según el modelo THIII

Tanto en el modelo TH I como en el TH III vimos que las condiciones en que las fluctuaciones son más notables en transiciones metaestables son aquellas en las que $\tau_{fl} \sim \tau_{dr}$. Sin embargo, en el modelo TH III aparece el tiempo τ_r cuyo efecto no se ha tenido en cuenta en los modelos anteriores. Tal y como se argumentó en la sección § 3.2.3, el efecto de las fluctuaciones en estados metaestables es detectable si σ_s es grande (Δ debe ser mayor que la resolución experimental) y varía notablemente dentro del rango de $|\dot{\Psi}|$ estudiado experimentalmente. La Fig. 3.12 muestra las curvas de nivel de la desviación estándar relativa σ_s/Δ en función de ϵ y ϵ' . En dicha gráfica se observa que σ_s es máxima para $\epsilon' = 0$ y $\epsilon \simeq 12$, en cuyo punto, $\sigma_s/\Delta \simeq 0.3$. Así que $\epsilon' = 0$ es el valor óptimo para observar dispersiones notables en Ψ_s . Esta situación corresponde al límite $\tau_{fl} \ll \tau_r$ en el que los efectos de relajación hacia el mínimo local son despreciables en comparación con las fluctuaciones térmicas. Sin embargo, ϵ' es un parámetro característico de cada sistema que no tiene porqué ser cercano a cero. En cualquier caso, para $\epsilon' = 10$ y $\epsilon \simeq 10$, por ejemplo, σ_s no es tan pequeña en comparación con el valor máximo. Por tanto, de forma heurística, se puede afirmar que los casos en que $\tau_{fl} \lesssim \tau_r$ son apropiados para observar efectos térmicamente activados en estados metaestables.

Para determinar la situación óptima en función de ϵ , supongamos un sistema con ϵ' fijado. Según la Fig. 3.12, los valores máximos de σ_s tienen lugar para valores de ϵ inferiores a 10, aproximadamente. Por otro lado, la variación de σ_s con ϵ es más notable

para valores por debajo de 10, aproximadamente. Teniendo estos dos resultados en cuenta, se concluye que los efectos de las fluctuaciones son observables a ϵ' fijado si $\epsilon \sim 1$ o, en tiempos, si $\tau_{fl} \lesssim \tau_r$. Esta condición coincide con el criterio propuesto a partir de los modelos *THI* y *THII*.

Así pues, según el modelo *THIII*, utilizando un sistema experimental con una resolución en Ψ mayor que Δ , las condiciones apropiadas para detectar efectos térmicamente activados variando Ψ linealmente son aquellas en que todos los tiempos involucrados compiten entre sí, más concretamente, cuando

$$\tau_{fl} \lesssim \tau_{dr} \lesssim \tau_r. \quad (3.104)$$

3.2.7. Comparación de los modelos *THII* y *THIII*

Tanto la probabilidad por unidad de tiempo η correspondiente al modelo *THII* como la del *THIII* son finitas en el equilibrio y se hacen infinitas en el límite de metaestabilidad. Esto nos permite comparar el tiempo¹² τ_{fl}^{III} correspondiente al modelo *THIII* con el tiempo τ_{fl}^{II} definido en el modelo *THII*. Supongamos que conocemos la función η para algún sistema que sufre una transición de fase inducida por fluctuaciones térmicas¹³ y queremos ajustar estos datos a las hipótesis propuestas para esta probabilidad en cada uno de los modelos para extraer el tiempo τ_{fl} asociado a las fluctuaciones en cada caso y, en el caso del modelo *THIII*, también el tiempo de relajación hacia el mínimo metaestable τ_r . Si tanto η^{II} como η^{III} se ajustan al mismo conjunto de datos, debe ser $\eta^{II} = \eta^{III}$ en estas condiciones, lo que nos da la relación entre τ_{fl}^{II} y τ_{fl}^{III} . Consideraremos, en particular, la igualdad $\eta^{II} = \eta^{III}$ en el equilibrio ($\alpha = 1$) y supondremos que la aproximación (3.100) para $\langle t_s \rangle$ en el modelo *THIII* es válida (es decir, supondremos que $\epsilon' = \tau_{fl}/\tau_r$ es pequeño). Bajo estas condiciones, la igualdad $\eta^{II}(\alpha = 1) = \eta^{III}(\alpha = 1)$ implica:

$$(0.17 + 0.024\epsilon')\tau_{fl}^{III} = 6.2\tau_{fl}^{II}. \quad (3.105)$$

¹²En esta sección se añaden superíndices a las magnitudes que tienen el mismo nombre en los modelos *THII* y *THIII*.

¹³Experimentalmente, esto se podría conseguir midiendo el tiempo de paso medio $\langle t_s \rangle$ de la transición en cuestión manteniendo Ψ constante. Esto nos daría la probabilidad η haciendo la identificación $\eta = \langle t_s \rangle^{-1}$. Repitiendo el experimento para otros valores de Ψ , obtendríamos η en función de Ψ .

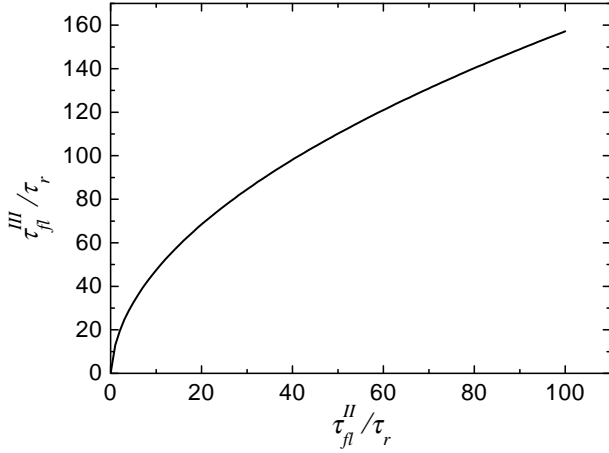


Figura 3.13: Cociente τ_{fl}^{III}/τ_r en función de τ_{fl}^{II}/τ_r según la Ec. (3.106) para que $\epsilon' > 0$.

Teniendo en cuenta que $\epsilon' = \tau_{fl}^{III}/\tau_r$, podemos expresar τ_{fl}^{III} en función de τ_{fl}^{II} y τ_r de la siguiente forma:

$$\tau_{fl}^{III} = \begin{cases} \tau_r \left[-3.54 + \left(12.54 + 258.3 \frac{\tau_{fl}^{II}}{\tau_r} \right)^{1/2} \right], & \epsilon' > 0 \\ 36.5 \tau_{fl}^{II}, & \epsilon' = 0. \end{cases} \quad (3.106)$$

El caso $\epsilon' \simeq 0$ ($\tau_{fl}^{III} \ll \tau_r$) corresponde al caso en que los efectos de relajación hacia el mínimo metaestable son despreciables frente al efecto de las fluctuaciones.

Tal y como muestra la Fig. 3.13, el cociente τ_{fl}^{III}/τ_r ($= \epsilon'$) es mayor que τ_{fl}^{II}/τ_r para cualquier valor de $\tau_{fl}^{II}/\tau_r > 0$. Este hecho indica que $\tau_{fl}^{III} > \tau_{fl}^{II}$ al describir un mismo conjunto de datos con cada uno de los modelos. Esta desigualdad proviene simplemente de la definición de los tiempos en cada modelo pero, en principio, no tiene una implicación muy profunda desde un punto de vista físico. Sin embargo, este hecho va a ser importante para analizar los resultados que se presentan en el caso práctico del capítulo 7 [§ 7.4]. Como veremos, efectivamente se obtiene $\tau_{fl}^{III} > \tau_{fl}^{II}$.

3.3. Discusión

3.3.1. Metaestabilidad a temperatura finita

En la sección § 1.3.1 se introdujeron los tiempos τ_{fl} y τ_{dr} que permiten establecer un criterio para determinar si un sistema sigue una dinámica de equilibrio (transición sin histéresis) o fuera del equilibrio (transición con histéresis). En las secciones anteriores se ha precisado más el sentido de estos tiempos y, además, en el modelo THIII se ha introducido el tiempo de relajación τ_r que no se había tenido en cuenta en el criterio heurístico introducido en el capítulo introductorio 1. Con estos tres tiempos en mente,

se puede ampliar (y mejorar) el criterio sobre la dinámica que sigue una determinada transición.

En esta sección vamos a estudiar el efecto de las fluctuaciones térmicas en la histéresis para un sistema homogéneo descrito por el modelo THIII. Supongamos que hacemos un experimento disminuyendo Ψ de forma continua y lineal. En estas condiciones, la metaestabilidad media $\langle \Delta \Psi_s \rangle$ es:

$$\langle \Delta \Psi_s \rangle \equiv \Psi_H - \langle \Psi_s \rangle = \Delta \mathcal{Q}_0(\epsilon, \epsilon'), \quad (3.107)$$

donde se ha utilizado la Ec. (3.62) para $\langle \Psi_s \rangle$ en el caso del modelo THIII. (Como se había adelantado, Δ es la metaestabilidad máxima).

La Fig. 3.14 muestra los estados A/A_0 correspondientes a los mínimos de la energía libre del modelo deformación-fonón en función de Ψ para varios casos: transición en equilibrio ($\Psi = \Psi_H$), transición en el límite de metaestabilidad ($\Psi = \Psi_L$) y transición a un determinado $\Psi_L < \langle \Psi_s \rangle < \Psi_H$ con metaestabilidad media $\langle \Delta \Psi_s \rangle$. También se ha indicado con una barra horizontal la desviación típica (por definición de σ_s , aproximadamente en el 68 % de los casos, la transición tiene lugar para un valor de Ψ_s dentro del intervalo indicado por la barra horizontal).

La dependencia de $\langle \Psi_s \rangle$ con ϵ y ϵ' y, por tanto, la dependencia con los tiempos característicos del modelo, se puede estudiar a partir de la representación gráfica en curvas de nivel de \mathcal{Q}_0 en función de ϵ y ϵ' [Fig. 3.15].

El cuadro 3.1 resume el carácter (metaestable/equilibrio) de la transición en cuatro casos extremos. Esta es la ampliación del criterio introducido en la sección § 1.3.1 teniendo en cuenta el tiempo τ_r . Los casos 1 y 2 corresponden a $\epsilon \gg 1$, es decir, a casos en que el parámetro de control varía rápidamente en comparación con el tiempo asociado a las fluctuaciones. En cambio, los casos 3 y 4 corresponden a la situación en que el parámetro de control varía cuasiestáticamente en comparación con las fluctuaciones. En dicho cuadro aparece un parámetro ϵ'' que da la relación entre τ_{dr} y τ_r :

$$\epsilon'' \equiv \frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{\tau_{dr}}{\tau_r}. \quad (3.108)$$

Geométricamente no es más que la pendiente de una recta en el plano ϵ - ϵ' que pasa por el punto $(0,0)$, tal y como se indica esquemáticamente en la Fig. 3.15 con trazo discontinuo.

Veamos con detalle cada uno de los casos resumidos en el cuadro 3.1.

1. $\epsilon, \epsilon' \gg 1$: Tal y como se observa en la Fig. 3.15, en esta situación la metaestabilidad es grande en cualquier caso, independientemente de ϵ'' . De todas formas,

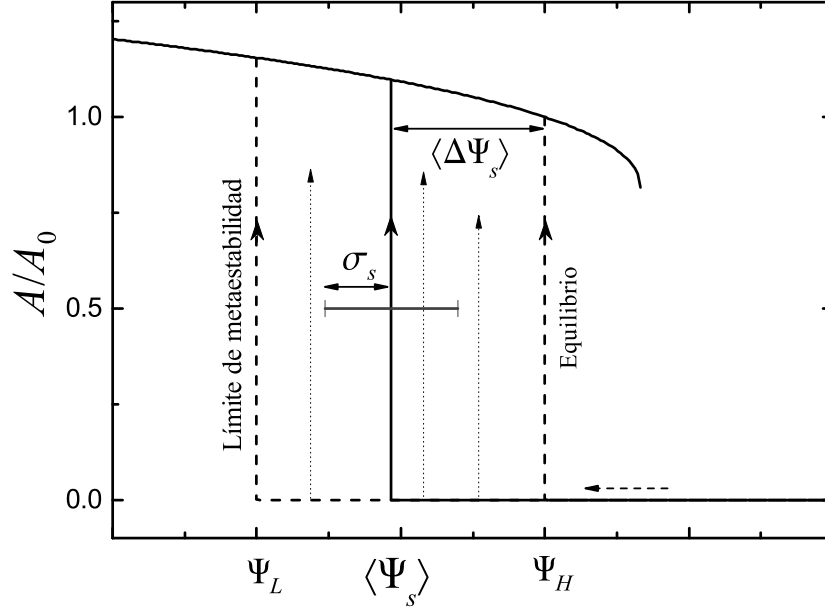
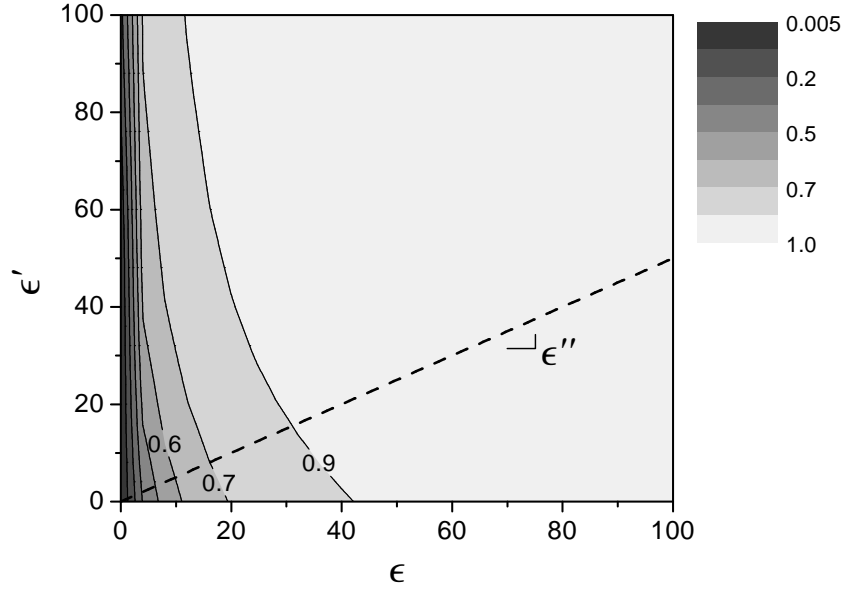


Figura 3.14: Representación de A/A_0 ($= a$) en el modelo deformación-fonón [§ 1.5.5] en tres casos: transición en equilibrio ($\Psi = \Psi_H$), transición en el límite de metaestabilidad ($\Psi = \Psi_L$) y un caso intermedio con valor medio $\langle \Psi_s \rangle$ y desviación estándar σ_s . Las flechas punteadas delgadas indican esquemáticamente que la transición tiene cierta probabilidad de ocurrir para cualquier valor de $\Psi \in [\Psi_L, \Psi_H]$.

para un valor fijado de ϵ , la metaestabilidad aumenta al aumentar ϵ'' . Resumiendo, la máxima metaestabilidad en presencia de fluctuaciones se observa cuando, en relativo, Ψ varía rápidamente ($\tau_{fl} \gg \tau_{dr}$) pero no tanto como para que el sistema no permanezca en la fase H_f durante un cierto intervalo de tiempo finito que típicamente es mayor o igual que τ_r . Esta última condición se expresa con la relación $\tau_{dr} \gg \tau_r$ ($\epsilon'' \gg 1$).

2. $\epsilon \gg 1$ y $\epsilon' \ll 1$: a *grosso* modo, esta situación corresponde a la esquina inferior derecha de la Fig. 3.15. La metaestabilidad en esta zona es menor que en el caso 1 pero, no obstante, es finita. En términos de tiempos, este caso corresponde a $\tau_r \gg \tau_{fl} \gg \tau_{dr}$. Comparando con el caso 1, vemos que la metaestabilidad es finita siempre que $\tau_{fl} \gg \tau_{dr}$, y es mayor cuanto menor es τ_r (el sistema tiene más tendencia a permanecer en el estado metaestable).
3. $\epsilon \ll 1$ y $\epsilon' \gg 1$: la metaestabilidad en este caso está desfavorecida por ser $\epsilon \ll 1$. Sin embargo, de la Fig. 3.15 se deduce que, para ϵ fijado (y no nulo), la metaestabilidad aumenta con ϵ' . Por consiguiente, existe metaestabilidad si ϵ'

Figura 3.15: Curvas de nivel correspondientes a la metaestabilidad media en unidades de Δ [Ec. (3.107)] en función de ϵ y ϵ' . La recta discontinua indica una línea correspondiente a $\epsilon'' = \tau_{dr}/\tau_r$ constante.



Cuadro 3.1: Resumen del carácter de la transición según la relación entre los tiempos característicos τ_{dr} , τ_{fl} y τ_r en cuatro casos extremos.

	ϵ	ϵ'	ϵ''	Relación de tiempos	Carácter
1	$\gg 1$	$\gg 1$	$\gg 1$	$\tau_{fl} \gg \tau_{dr} \gg \tau_r$	máxima metaestabilidad
2	$\gg 1$	$\ll 1$	$\ll 1$	$\tau_r \gg \tau_{fl} \gg \tau_{dr}$	metaestable
3	$\ll 1$	$\gg 1$	$\gg 1$	$\tau_{dr} \gg \tau_{fl} \gg \tau_r$	metaestable
4	$\ll 1$	$\ll 1$	$\ll 1$	$\tau_r \gg \tau_{dr} \gg \tau_{fl}$	equilibrio

es suficientemente grande. En términos de tiempos, esta situación corresponde a $\tau_{dr} \gg \tau_{fl} \gg \tau_r$.

4. $\epsilon, \epsilon' \ll 1$: este caso corresponde a la esquina inferior izquierda de la Fig. 3.15. En esta zona, $\langle \Delta \Psi_s \rangle$ es muy pequeño sea cual sea el valor de ϵ'' pero es menor cuanto menor es ϵ'' . Se deduce pues que la situación en que se observa una transición en equilibrio (metaestabilidad nula) es aquella en que $\epsilon, \epsilon' \ll 1$ y $\epsilon'' \ll 1$, que implica la relación de tiempos $\tau_r \gg \tau_{dr} \gg \tau_{fl}$.

El caso 3 y el caso 4 difieren únicamente en la relación de τ_r con los otros tiempos. Es la misma diferencia que existe entre el caso 1 y el 2. Sin embargo, la diferencia entre 3 y 4 es más sutil puesto que en 3 hay histéresis mientras que en 4 no la hay. Es importante notar que ambos casos corresponden a una variación cuasiestática de Ψ con respecto al efecto de las fluctuaciones. En condiciones cuasiestáticas sería normal

pensar que la transición ocurre en equilibrio ($\Psi_s = \Psi_H$). El caso 4 encaja con esta suposición. Sin embargo, no hay transición en equilibrio si el tiempo de relajación τ_r hacia H_f es mucho menor que el asociado a las fluctuaciones (caso 3). Esto demuestra que τ_r es importante para determinar si una transición sucede en equilibrio o no.

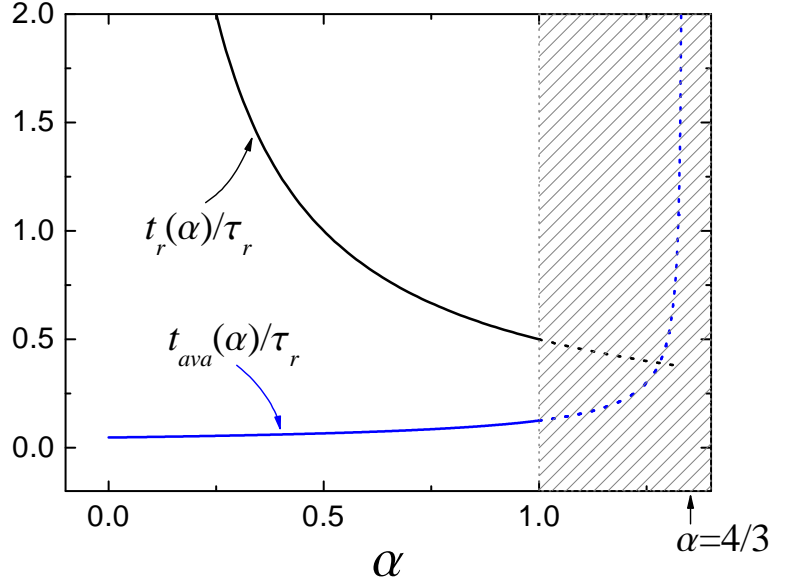
En la literatura existen criterios similares a los presentados aquí. Expresado en nuestra notación, Gilmore [180] demostró que una transición presenta histéresis cuando se cumple la relación $\tau_{fl} \gg \tau_{dr} \gg \tau_r$ y, en contraste, la construcción de Maxwell (transición en equilibrio) es válida cuando $\tau_{dr} \gg \tau_{fl}$, independientemente de τ_r . Posteriormente, Agarwal y Shenoy [181] propusieron ciertas mejoras al criterio de Gilmore teniendo en cuenta con más detalle los efectos de variación de la energía libre al variar el parámetro de control. Sin embargo, su criterio no difiere en gran medida del propuesto por Gilmore. Más tarde, Shenoy *et. al* [175, 188, 195] mejoraron el criterio de Shenoy y Agarwal teniendo en cuenta el tiempo característico asociado a la transición inversa ($L_f \rightarrow H_f$) una vez se ha producido la transición directa ($H_f \rightarrow L_f$). Sea como sea, todos estos trabajos previos concluyen que una transición presenta una histéresis notable sólo si $\tau_{fl} \gg \tau_{dr} \gg \tau_r$. Según nuestra discusión, esta situación corresponde a la de máxima metaestabilidad, sin embargo, nuestros argumentos demuestran que existen otros casos en que la transición también ocurre siguiendo un camino metaestable.

3.3.2. Comportamiento una vez se ha producido la transición

En la sección § 3.1 se argumentó que las teorías basadas en el tiempo de primer paso únicamente son útiles para describir lo que sucede antes de que se inicie la transición. Esta característica también ha quedado patente en los modelos introducidos en condiciones no estáticas [§ 3.2]. Sin embargo, es interesante estudiar lo que ocurre una vez que se ha producido la transición y, en particular, es interesante estudiar la posibilidad de una transición inversa ($L_f \rightarrow H_f$) térmicamente activada. A continuación se presentan algunas ideas cualitativas que se suponen suficientes para entender dicho comportamiento. Para fijar ideas, consideremos el modelo THIII. Una vez se ha producido la transición, en la región $a > a_s$ (ver notación en la Fig. 3.9), igual que antes de la transición, el comportamiento del sistema se puede describir mediante tres tiempos:

- Tiempo τ_{dr} asociado a la variación de Ψ .
- Tiempo medio de primer paso de la fase L_f a la H_f : $\langle t'_s \rangle(\phi, \Psi)$. Este tiempo se puede calcular a partir de la expresión (3.86) con $\phi_r = +\infty$. Se puede ver

Figura 3.16: Tiempos de relajación $t_r(\alpha)$ y $t_{ava}(\alpha)$ hacia el mínimo correspondiente a H_f y a L_f , respectivamente. Ambos se han representado divididos por τ_r . La zona sombreada corresponde a la zona donde se ha hecho la hipótesis de no transición $H_f \rightarrow L_f$ ($\alpha > 1$).



fácilmente que $\langle t'_s \rangle(\alpha, \epsilon') \sim \tau_{fl}$.

- Tiempo t_{ava} asociado a la relajación hacia el mínimo local en A_m correspondiente a la fase L_f . Este tiempo se calcula a partir de la Ec. (3.95) aplicada al mínimo en A_m . Haciendo el cálculo pertinente, se obtiene

$$t_{ava}(\alpha) = \tau_r \frac{3}{8(4 + 2\sqrt{4 - 3\alpha} - 3\alpha)}. \quad (3.109)$$

En la Fig. 3.16 se comparan, en función de α , los tiempos de relajación $t_r(\alpha)$ y $t_{ava}(\alpha)$ en unidades de τ_r , que es el tiempo característico asociado a ambos procesos de relajación. En esta figura se aprecia que, para $\alpha < 1$, $t_{ava}(\alpha) < t_r(\alpha)$. Esta condición implica que, una vez se ha producido la transición $H_f \rightarrow L_f$ para $\alpha < 1$ (zona metaestable de H_f), el sistema relaja más fácilmente hacia el mínimo en A_m (fase L_f) que hacia el mínimo en $A = 0$ (fase H_f).

Teniendo en cuenta que $t_{ava}(\alpha) < t_r(\alpha)$, veamos cual es el comportamiento del sistema si se ha producido la transición en cada uno de los casos extremos estudiados en la sección anterior [§ 3.3.1, Cuadro 3.1].

1. $\tau_{fl} \gg \tau_{dr} \gg \tau_r$: en esta situación la transición se produce con una gran histéresis, de forma que $\langle \Psi_s \rangle \sim \Psi_L$, o, en unidades reducidas, $\langle \alpha_s \rangle \sim 0$. Así pues, cuando se produce la transición, $t_{ava} \ll \tau_{dr}$ [Ec. (3.109)] y $\langle t'_s \rangle > \langle t_s \rangle$, de tal forma que $\langle t'_s \rangle \gg \tau_{dr}$. De estas desigualdades se deduce que la transición inversa ($L_f \rightarrow H_f$) es muy poco probable. Intuitivamente, esto es así porque el sistema relaja muy

rápidamente hacia el mínimo correspondiente a la fase L_f y además el tiempo asociado a las fluctuaciones es muy grande (fluctuaciones débiles).

2. $\tau_r \gg \tau_{fl} \gg \tau_{dr}$: en este caso el tiempo τ_{dr} es el menor y la variación de Ψ es el proceso dominante en la transición. Cuando se produce la transición, $\tau_{dr} \ll t_{ava}$ y, además, $\tau_{dr} \ll \langle t'_s \rangle$. Dadas estas desigualdades, en el tiempo típico en que las fluctuaciones inducirían la transición inversa, el sistema ha llegado ya a las proximidades del límite de metaestabilidad de la fase H_f , con lo cual, H_f deja de existir como tal. De nuevo, en esta situación la transición inversa es poco probable.
3. $\tau_{dr} \gg \tau_{fl} \gg \tau_r$: una vez ha ocurrido la transición, el sistema relaja hacia el mínimo correspondiente a la fase L_f en un tiempo $t_{ava} \ll \langle t'_s \rangle$ y tiene tendencia a permanecer en la fase L_f a partir de ese momento. De acuerdo con este razonamiento, la transición inversa también es poco probable en este caso.
4. $\tau_r \gg \tau_{dr} \gg \tau_{fl}$: la transición directa se produce en equilibrio y, una vez se ha producido, la relación de tiempos es: $t_{ava} \gg \tau_{dr} \gg \langle t'_s \rangle$. Por consiguiente, la transición inversa es posible. Esta característica encaja con la idea de transición de primer orden en equilibrio (hay coexistencia de H_f y L_f).

El comportamiento en los casos 1, 2 y 3 nos lleva a una conclusión importante que encaja perfectamente con una visión intuitiva del problema: en sistemas que presentan metaestabilidad al variar monótonamente un parámetro de control externo, es poco probable que se produzca una transición inversa una vez se ha producido la transición directa.

Finalmente, llegados a este punto es fácil convencerse de que la hipótesis de no transición para $\alpha > 1$ (hecha en las secciones § 3.2.4 y § 3.2.6) es aceptable ya que, para estos valores de α , sea cual sea el valor de τ_{dr} , $\langle t'_s \rangle < \langle t_s \rangle$ y $t_{ava} \gtrsim \tau_r$ [Fig. 3.16] y, además, la relajación hacia A_m (fase L_f) no es muy efectiva en esta situación. De los cuatro casos extremos discutidos antes, sólo en el último de ellos ($\tau_r \gg \tau_{dr} \gg \tau_{fl}$) se debería considerar la posibilidad de una transición antes de llegar al equilibrio. Teniendo en cuenta que los sistemas que se estudian experimentalmente en esta tesis presentan histéresis, la hipótesis de no transición antes de llegar al equilibrio se puede considerar válida dentro del marco en el que se aplica.

Cuadro 3.2: Resumen de los parámetros correspondientes a cada uno de los modelos presentados en este capítulo.

Modelo	Parámetros		Tiempos característicos			Parámetros adimensionales	
			τ_{dr}	τ_{fl}	τ_r	ϵ	ϵ'
THI		ω		$\frac{1}{\omega}$	—		—
THII	$ \dot{\Psi} $, Ψ_L y Ψ_H	ν_0 , \mathcal{F}_r	$\frac{\Delta}{ \Psi }$	$\frac{2\mathcal{F}_r}{27\nu_0}$	—	$\frac{\tau_{fl}}{\tau_{dr}}$	—
THIII		A_0 , \mathcal{F}_r y D		$\frac{A_0^2}{D}$	$\frac{A_0^2}{\mathcal{F}_r}$		$\frac{\tau_{fl}}{\tau_r}$

3.4. Resumen y conclusiones

En este capítulo se ha introducido una formulación general que permite entender el efecto de las fluctuaciones térmicas en las transiciones de fase de primer orden (desde una fase H_f a una L_f) inducidas variando de forma monótona un parámetro de control externo Ψ . El modelo que se ha propuesto se basa en el tiempo de primer paso sobre la barrera que separa las dos fases y en las tres hipótesis siguientes:

- Las fluctuaciones térmicas sólo pueden inducir la transición en un intervalo $[\Psi_L, \Psi_H]$ que define el intervalo de metaestabilidad de la fase H_f .
- La probabilidad de transición por unidad de tiempo η es finita en el equilibrio ($\Psi = \Psi_H$) e infinita en el límite de metaestabilidad ($\Psi = \Psi_L$). Esta última condición asegura que la transición tenga lugar en el límite de metaestabilidad si no ha ocurrido antes.
- Como hipótesis adicional, se ha supuesto que Ψ disminuye de forma lineal a un ritmo constante $\dot{\Psi}$ a lo largo de todo el intervalo $[\Psi_L, \Psi_H]$. De esta forma, se puede definir un tiempo característico constante $\tau_{dr} = (\Psi_H - \Psi_L)/|\dot{\Psi}|$ asociado a la variación de Ψ .

La última de estas hipótesis permite una descripción del modelo en términos de competición del tiempo característico asociado a las fluctuaciones térmicas τ_{fl} (las fluctuaciones son más notables cuanto menor es τ_{fl}) y el tiempo típico de variación del parámetro de control τ_{dr} .

Se han hecho tres hipótesis concretas sobre la relación entre η y Ψ . Los parámetros característicos asociados a cada una de estas hipótesis se resumen en el cuadro 3.2.

En la hipótesis llevada a cabo en el modelo *THI* el tiempo característico de las fluctuaciones se introduce mediante una frecuencia característica de nucleación ω tal que $\tau_{fl} = \omega^{-1}$.

En el modelo *THII*, la probabilidad por unidad de tiempo η se considera inversamente proporcional a la barrera de energía que separa las dos fases. En particular, se considera que la barrera es la correspondiente a la energía de Landau del modelo de deformación-fonón [§ 1.5.5]. Bajo esta hipótesis, se deduce que el tiempo τ_{fl} es proporcional a la energía característica \mathcal{F}_r que, a su vez, es proporcional a la altura de la barrera. En este modelo se logra profundizar un poco más en el origen de τ_{fl} puesto que se entiende explícitamente en términos de la barrera energética. Sin embargo, se define una energía por unidad de tiempo ν_0 que se supone que está relacionada con la energía característica asociada a las fluctuaciones térmicas, pero no se encuentra de forma directa su relación con la temperatura.

Finalmente, en el modelo *THIII*, basado en el tiempo de primer paso en condiciones estáticas, el tiempo τ_{fl} está ligado a la energía de las fluctuaciones térmicas ($k_B T$) y a A_0^2 , que no es más que el cuadrado del parámetro de orden en la fase L_f en equilibrio [§ 1.5.5]. Además, en este modelo aparece de forma natural un tiempo característico τ_r asociado a la relajación del sistema hacia el mínimo local. Este tiempo no se había tenido en cuenta en las hipótesis hechas en los modelos *THI* y *THII*.

Las tres hipótesis propuestas para η llevan a una fenomenología similar y muestran que son necesarios al menos tres tiempos característicos (τ_{dr} , τ_{fl} y τ_r) para describir las transiciones de fase de primer orden en sistemas a temperatura finita. Es interesante remarcar que todas las magnitudes probabilísticas involucradas en los modelos (P_α , ζ_α y $\langle \Psi_s^k \rangle$) dependen únicamente de los parámetros adimensionales ϵ y ϵ' definidos a partir del cociente entre los tiempos característicos tal y como indica el cuadro 3.2. Esto demuestra que, en base a los modelos propuestos, el efecto de las fluctuaciones térmicas se puede explicar en términos de competición de tiempos característicos. Basándonos en esta competición de tiempos, se ha determinado que el caso en que $\tau_{fl} \lesssim \tau_{dr} \lesssim \tau_r$ corresponde a una situación en que el efecto de las fluctuaciones térmicas en estados metaestables es más fácilmente observable. Desde un punto de vista experimental, estas condiciones de observabilidad de los efectos asociados a las fluctuaciones están siempre condicionadas a que el intervalo metaestable $[\Psi_L, \Psi_L]$ de la fase H_f sea mayor que la resolución asociada a la medida de Ψ . Puesto que τ_{dr} se puede variar externamente, desde un punto de vista teórico, siempre es posible hacer experimentos tales que sean observables efectos térmicamente activados si el intervalo metaestable de H_f es mayor

que la resolución experimental en la medida de Ψ . Como veremos en el capítulo 7, si τ_{fl} es muy grande, estos experimentos pueden ser irrealizables en la práctica. También se ha discutido el efecto de las fluctuaciones térmicas sobre la histéresis (en base al modelo *THIII*) y se ha demostrado que existe cierta metaestabilidad (aún a $T > 0$) siempre que no se cumpla la relación de tiempos $\tau_r \gg \tau_{dr} \gg \tau_{fl}$, que corresponde a la transición de fase en equilibrio.